

06
Энергетический подход к рассмотрению многокомпонентных порошковых систем

© А.М. Минаев, Д.М. Мордасов, Л.Н. Тялина

Тамбовский государственный технический университет,
 392000 Тамбов, Россия
 e-mail: dmmordasov@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 24 апреля 2012 г. В окончательной редакции 21 февраля 2013 г.)

С энергетических позиций рассмотрены вопросы формирования структуры дисперсной многокомпонентной порошковой системы при смешивании. Показано, что гомогенное состояние порошковой смеси энергетически выгоднее, чем состояние расслоя, так как обладает меньшим запасом свободной энергии и большим значением конфигурационной энтропии. В зависимости от условий более устойчивым состоянием может обладать смесь гомогенных областей с разной концентрацией компонентов.

В порошковой металлургии важными технологическими операциями являются подготовка порошковых шихтовых материалов, смешивание и формование изделий [1]. Качество многокомпонентной смеси определяется не только соблюдением технологических режимов, но самих порошковых компонентов: гранулометрическим составом, формой частиц, насыпной плотностью, удельной поверхностью, поверхностной энергией. От этих физических свойств зависят такие технологические свойства, как текучесть, гомогенность многокомпонентной системы, склонность к сегрегациям и расслоениям.

Для описания технологических свойств используются различные научные подходы, математические модели и эмпирические формулы [2,3]. С этой целью представляет интерес попытка воспользоваться методами статистической механики (термодинамики), которые широко применяются в физике твердого тела и теории фазовых равновесий сплавов.

Рассмотрим энергетическое состояние простейшей однокомпонентной системы одинаковых сферических частиц свободно насыпанного порошка. Идеально плотная укладка с гексагональным расположением частиц является чрезмерно упорядоченной системой, где конфигурационная энтропия стремится к нулю. С энергетической точки зрения не самое выгодное состояние. Более выгодным (и более вероятным) будет расположение частиц с нарушением порядка, когда имеются незаполненные закономерные места — вакансии (по аналогии со структурой твердого тела). С увеличением количества пустых мест (вакансий) возрастает число способов, которыми можно разместить вакансии в той же массе частиц или, выражаясь терминами статистической механики, увеличивается число микросостояний данного макросостояния. Чем больше вариантов (микросостояний) данной системы, тем больше ее вероятность. В известной формуле Больцмана [4] фигурирует именно эта вероятность. Она названа термодинамической вероятностью и имеет иной смысл по сравнению с математическим понятием вероятности.

Формула Больцмана определяет энтропию системы как величину, пропорциональную логарифму термодинамической вероятности или числу способов, которыми можно осуществить состояние с заданной энергией

можно осуществить состояние с заданной энергией

$$S = k \ln W, \tag{1}$$

где S — энтропия (степень разупорядоченности системы), k — коэффициент пропорциональности (постоянная Больцмана), W — статистическая (термодинамическая) вероятность.

Применительно к свободно насыпанному порошку можно сказать, что бездефектная плотная укладка частиц наименее вероятное состояние, так как ее термодинамическая вероятность (W) равна единице, а $\ln W$ и конфигурационная энтропия (S) равны нулю. В термодинамике наряду с энтропией оперируют понятием свободной энергии, которая учитывает число способов, которыми можно создать данное макроскопическое состояние с заданной энергией. Наиболее устойчивым будет то состояние, которое реализуется максимальным числом способов. Свободная энергия определяется как

$$F = E - TS, \tag{2}$$

где F — свободная энергия (Гельмгольца), E — полная энергия системы, S — энтропия, T — абсолютная температура.

Найдем геометрический (конфигурационный) образ-аналог параметра T . С этой целью выясним физическое содержание температуры, анализируя распределение Больцмана для атомов кристаллической решетки твердого тела:

$$\bar{n}_n = \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right), \tag{3}$$

где \bar{n}_n — среднее число частиц-атомов, имеющих энергию ε_n , k — коэффициент — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Представим выражение (3) в виде

$$\ln \bar{n}_n = -\frac{\varepsilon_n}{kT},$$

откуда

$$T = \frac{\alpha}{\ln \bar{n}_n}, \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{\varepsilon_n}{k}.$$

Следовательно, параметр T определяется тангенсом угла ($\text{tg } \alpha$) наклона прямой к оси абсцисс ($\ln \bar{\eta}_n$). Другими словами, температура определяет распределение частиц по энергиям или это всего лишь параметр, который характеризует статистическую „заселенность“ частицами энергетических уровней.

Если свободно насыпанный порошок находится в покое с идеальной укладкой частиц, то можно сказать, что система находится в наиболее упорядоченном состоянии, и $\text{tg } \alpha$ будет стремиться к нулю. Так как в этом случае все частицы занимают самый низкий энергетический уровень, то и вся система будет иметь минимальный запас свободной энергии. В связи с тем, что $S \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$, то свободная энергия будет равна полной энергии системы.

Когда дисперсная система приходит в возбужденное состояние, например, при смешивании, размоле в барабанных, вибрационных и других агрегатах [5], то $T > 0$, и определенное количество частиц переходит на наиболее высокие энергетические уровни. Энергия системы возрастает. „Защитной“ реакцией против внешнего воздействия станет рост энтропии, приводящий к уменьшению свободной энергии за счет различного рода разупорядочений системы.

Изменение энтропии в системе, выведенной из равновесия, связано не только с изменением конфигурационного порядка, но и с изменением амплитуды и частоты колебаний частиц. Например, если частота колебаний возрастает с f_1 до f_2 , то

$$dS = k \ln \frac{f_2}{f_1}. \quad (4)$$

Энергию колеблющейся частицы можно определить как

$$\varepsilon = 2\pi\rho f^2 A^2,$$

где ρ — плотность материала, f — частота, A — амплитуда.

В осциллирующей системе все частицы не могут иметь одинаковую энергию, даже если они ничем не отличаются друг от друга, и распределение по энергиям должно подчиняться статистике Больцмана. Колебательную энтропию, как и конфигурационную, также можно оценить статистическим методом по известному выражению (1). Статистическая термодинамическая вероятность состояния выразится как

$$W = \frac{N!}{\eta_1! \eta_2! \dots \eta_n!},$$

где N — число частиц в дисперсной системе, η_1 — число частиц, имеющих минимальную энергию, η_n — число частиц, имеющих максимальную энергию. Тогда колебательная энтропия

$$S_{\text{osc}} = k \ln \frac{N!}{\eta_1! \eta_2! \dots \eta_n!}.$$

Энтропию можно выразить через энергию возбужденных частиц. Результат будет таким же.

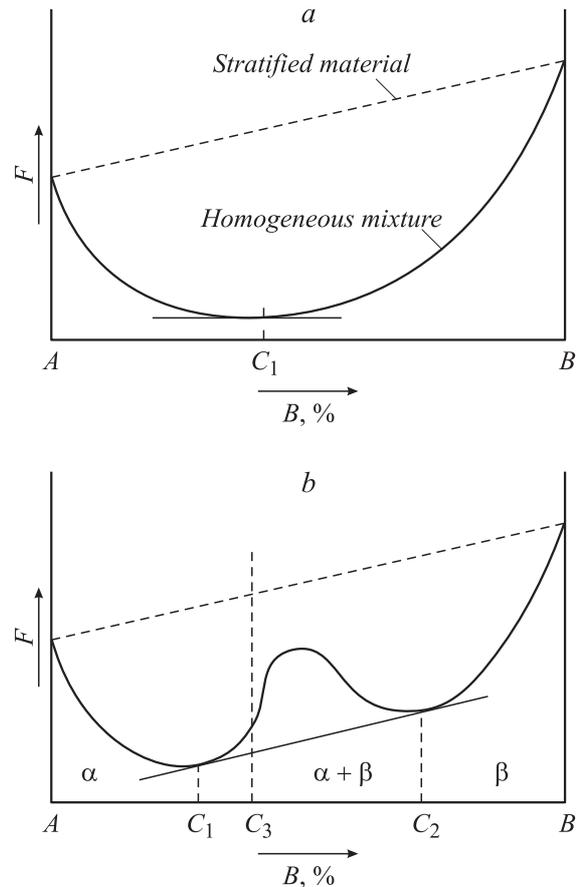


Рис. 1. Зависимость свободной энергии (F) порошковой смеси от концентрации размерных фракций А и В: а — размер $A \neq B$, б — размер $A \gg B$, C_1 — концентрация смеси с минимальной свободной энергией.

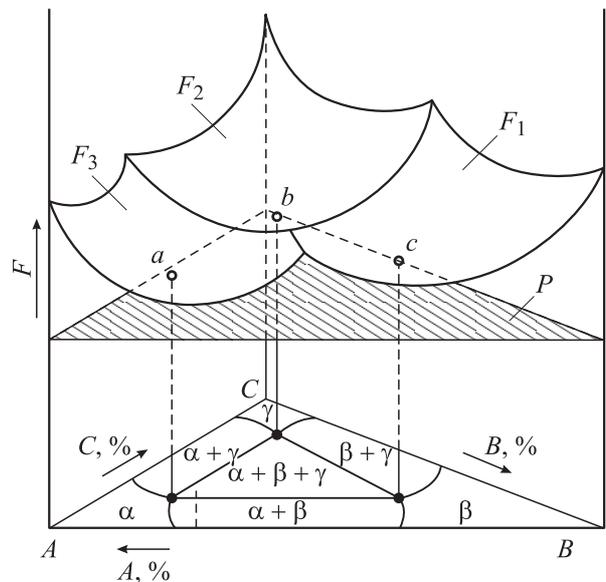


Рис. 2. Расположение гомогенных областей в трехфракционной системе $A + B + C$ после смешивания: F_1, F_2, F_3 — поверхности свободных энергий, P — плоскость перпендикулярная к поверхностям F_1, F_2, F_3 , a, b, c — точки касания, где $\partial F / \partial C$ равны, α, β, γ — гомогенные смеси на основе фракций А, В и С соответственно.

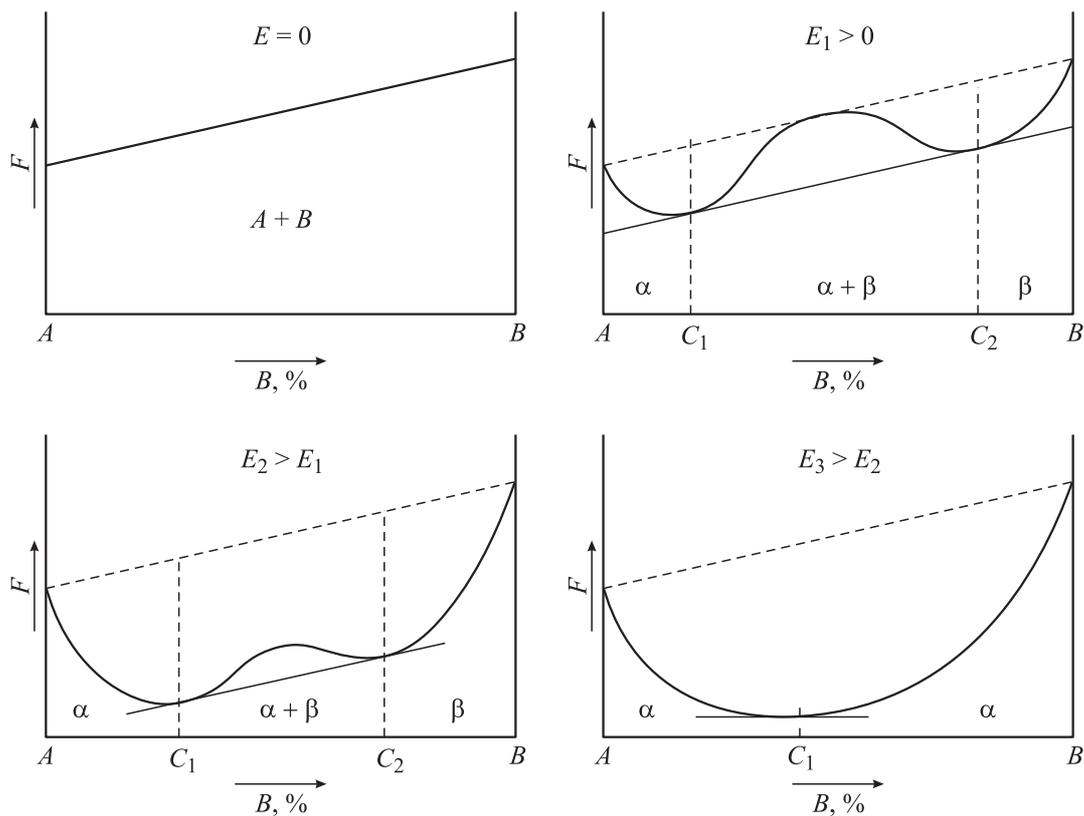


Рис. 3. Влияние величины внешней энергии (E) при смешивании на фазовый состав двухкомпонентных смесей.

Теперь рассмотрим систему, состоящую из частиц одного и того же материала, но двух разных размеров. Такую систему можно считать двухкомпонентной. С энергетической точки зрения наиболее выгодным состоянием будет однородная межчастичная смесь, как обладающая наибольшей конфигурационной энтропией и наименьшим запасом свободной энергии. Изменение свободной энергии в зависимости от концентрации второй фракции показано на рис. 1 (по аналогии с образованием твердых растворов — межатомных смесей в кристаллических телах [6]).

Из схемы видно, что однородное состояние порошковой смеси энергетически выгоднее, чем состояние расслоя. Очевидно, что зависимость (рис. 1, а) будет иметь место, если различие в диаметрах частиц невелико. С увеличением разницы в размерах зависимость свободной энергии (и энтропии) будет видоизменяться (рис. 1, б).

Обозначим однородную смесь на основе фракции А (до концентрации C_1) α -фазой, а однородную смесь на основе фракции В (с концентрацией, превышающей C_2) — β -фазой. Из схемы видно, что для концентраций, расположенных между составами C_1 и C_2 , энергетически выгоднее не однородная смесь, а смесь двух фаз, у которых статистические (термодинамические) потенциалы $\partial F/\partial C$ равны. Равенством $\partial F/\partial C$ обладают лишь α - и β -фазы концентраций C_1 и C_2 . Другими словами, получить однородную (гомогенную) смесь с концентрацией между C_1 и C_2 невозможно в

принципе: составы с концентрацией, лежащей между C_1 и C_2 , всегда будут иметь тенденцию к образованию сегрегационных гомогенных фазовых областей α и β .

Например, если смешивать фракции с концентрацией А и В, равной C_3 , то наиболее вероятным состоянием будет смесь двух гомогенных α - и β -фаз с концентрациями C_1 и C_2 соответственно. Количественное соотношение их определится как

$$\frac{Q_\alpha}{Q_\beta} = \frac{C_3 C_2}{C_1 C_3},$$

где $C_1 C_3$, $C_3 C_2$ — отрезки на оси абсцисс (рис. 1, б), заключенные между точками с концентрациями C_1 , C_3 и C_3 , C_2 соответственно.

Чем больше разница в размерах частиц, тем больше склонность дисперсной системы к образованию сегрегационных областей. Если смешивать три размерные фракции (А, В и С), то концентрации смесей необходимо изображать концентрационным треугольником, а зависимость свободной энергии от состава — поверхностями в пространстве (рис. 2).

В трехфракционной системе в зависимости от концентрации могут быть смеси гомогенные (однофазные области α, β, γ), двухфазные ($\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$, $\beta + \gamma$) и трехфазные ($\alpha + \beta + \gamma$).

В рассмотренных дисперсных системах частицы различались лишь размерами. Однако подобные закономерности можно получить и в тех случаях, когда компо-

нентами системы являются частицы разных материалов (разной плотности).

Зависимость свободной энергии от концентрации компонентов может меняться с изменением величины энергии внешнего воздействия (E). Такие зависимости изображены на рис. 3, из которого видно, что с ростом энергии внешнего воздействия области концентраций однофазных гомогенных областей расширяются. Перед началом смешивания, когда система находится в покое, все ее составляющие занимают самый низкий энергетический уровень, и поэтому система максимально упорядочена. При внешнем воздействии энергия смеси возрастает, и все большее количество частиц переходит на высокие энергетические уровни в соответствии с (3), т. е. идет процесс разупорядочения.

Максимальный энергетический беспорядок будет достигнут, когда частицы дисперсной смеси распределятся по всем энергетическим уровням равномерно

$$\bar{\eta}_1 = \bar{\eta}_2 = \dots = \bar{\eta}_n,$$

а

$$\sum_n \bar{\eta}_n = N \text{ и } E = \sum_n (\bar{\eta}_n \epsilon_n).$$

При дальнейшем росте величины подводимой энергии число частиц на верхних энергетических уровнях может стать больше, чем на нижних, что приведет к отрицательному изменению энтропии и росту свободной энергии. Фактически это означает упорядочение и начало процесса обратного гомогенизации, т. е. появление тенденции к образованию сегрегационных областей и расслоений.

Таким образом, рассмотренный в работе подход к анализу порошковых систем является полезным при изучении их поведения на различных стадиях технологического процесса, выработке рекомендаций при производстве изделий методом порошковой металлургии, анализе причин брака, а также может быть использован для оптимизации состава многокомпонентных порошковых смесей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-08-00046-а.

Список литературы

- [1] Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2008. 212 с.
- [2] Мэттьюз Ф., Роллингс Р. Механика и технология композитных материалов. М.: Техносфера, 2003. 320 с.
- [3] Агеев Е.В., Гадалов В.Н., Романенко Д.Н. и др. // Фундаментальные исследования. 2011. № 12. Ч. 2. С. 336–340.
- [4] Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
- [5] Курлов А.С., Гусев А.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 76–82.
- [6] Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 400 с.