

05

Модель ячеистого распада сплавов на основе баланса и максимума производства энтропии

© Ю.А. Ляшенко

Черкасский государственный университет, Украина

E-mail: urico@cdu.edu.ua

В окончательной редакции 26 августа 2003 г.

Построена модель ячеистого распада бинарных поликристаллических переохлажденных сплавов при пониженных температурах в результате диффузионно-индуцированной миграции границ с учетом зернограничной диффузии. В подходе независимо определяются основные параметры: межпластиночное расстояние, максимальная скорость движения границы фазового превращения и перепад концентрации перед фронтом превращения. Для этого используются уравнения для: 1) массопереноса в движущейся межфазной границе; 2) баланса потоков энтропии во фронте фазового превращения; 3) максимальной скорости высвобождения свободной энергии. В модели используется минимальная термодинамическая информация о бинарной двухфазной системе: кривизна потенциала Гиббса в распадающейся фазе и значение свободной энергии межфазной границы образующихся фаз. Проведено сравнение с результатами эксперимента.

Проблемой материаловедения является решение задачи выбора пути диффузионной эволюции неравновесных металлических систем при фазовых превращениях в условиях неоднозначности, когда возможны различные режимы при одних и тех же начальных и граничных условиях. Одной из таких задач, имеющей в своем решении инвариант, равный произведению квадрата периода образующейся структуры и скорости ее роста, является задача ячеистого распада, пересыщенного в результате переохлаждения бинарного сплава α_0 с концентрацией c_0 [1,2]. При этом в отличие от спинодального распада, происходящего во всем объеме гомогенно и контролируемого изменениями упругой энергии [3,4], область превращения есть движущаяся большеугольная некогерентная граница зерен и фаз. Конфигурация системы при образовании одной ячейки с обедненной фазой α и находящейся с ней в равновесии

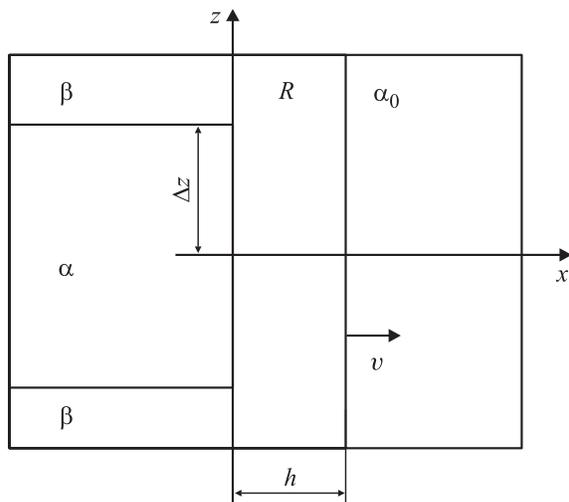


Рис. 1. Конфигурация модельной системы в плоскости $x-z$.

фазой β изображена на рис. 1. Область превращения R , движущаяся с постоянной скоростью v в сторону распадающейся α_0 -фазы, совпадает с межфазной границей между α_0 - и α -фазами и имеет размеры: по высоте b , по ширине h и по длине Δz . Введем обозначения: $c^{\alpha/\beta}$ — равновесная концентрация на стыке α - и β -фазы в α -фазе; c^β — равновесная концентрация в пластине β -фазы; e_1^{\max} — максимальная концентрация в α -фазе, которая достигается в середине α -пластины (по оси x).

Термодинамический стимул ячеистого распада, как и любого процесса при постоянных температуре и давлении, есть понижение потенциала Гиббса, что отображено на модельной диаграмме состояния (рис. 2). При этом доминирующим фактором является изменение химической энергии и несущественна роль упругой энергии. Движение границы превращения частично понижает неравновесность системы за счет уменьшения концентрации в образующейся ячейке α -фазы и выделения β -фазы с образованием α - β межфазной границы. Достижение состояния полного равновесия после фронта превращения соответствовало бы образованию ячеек α -фазы состава $c^{\alpha/\beta}$, что, в принципе, возможно в случае сильно заторможенной границы.

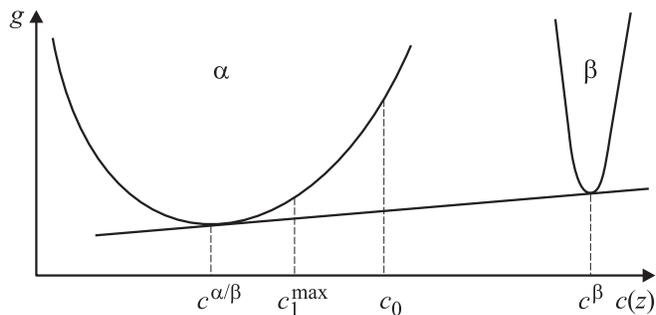


Рис. 2. Модельная диаграмма состояния и фазовые равновесия.

При низких температурах скорость ячеистого распада контролируется диффузионным перераспределением компонентов в движущейся с постоянной скоростью v плоской межфазной границе при замороженной объемной диффузии [1,5]. Зависимость концентрации в α -фазе от координаты z вдоль границы превращения описывается квазистационарным уравнением зернограничной диффузии для движущейся границы [5], полученным на основе анализа баланса потоков компонентов без конкретизации механизма атомных скачков:

$$s\tilde{D} \frac{d^2c(z)}{dz^2} + \frac{c_0 - c(z)}{h} v = 0, \quad (1)$$

где s — коэффициент сегрегации, \tilde{D} — коэффициент взаимной диффузии в границе R , $c(z)$ — локальная концентрация в границе R , h — ширина границы. Решение Кана имеет вид

$$c(z) = c_0 - (c_0 - c^{\alpha/\beta}) \frac{ch(z/L)}{ch(\Delta z/L)}, \quad (2)$$

где $c(z)$ — локальная концентрация в границе R , координата z изменяется от нуля (в середине пластины α -фазы) до Δz в месте стыка α - и β -фаз. Соответственно $c(z)$ изменяется от c_1^{\max} до $c^{\alpha/\beta}$ вдоль половины длины одной из ячеек и зависит от одной комбинации двух параметров Δz и L . При этом связь между межпластиночным расстоянием Δz , кинетическим коэффициентом $L = \sqrt{s\tilde{D}h/v}$ и тройным

произведением $s\tilde{D}h$ имеет вид

$$sh\tilde{D} = \frac{1}{C} \Delta z^2 v, \quad (3)$$

где параметр Кана C определяется из выражения

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c^{\alpha/\beta}} = \frac{2}{\sqrt{C}} th\left(\frac{\sqrt{C}}{2}\right),$$

c_1 — усредненная концентрация в α -фазе.

Кинетически возможными будут решения при произвольных значениях скорости превращения и соответственно значениях параметра L , каждому из которых соответствует определенное значение межпластиночного расстояния Δz . При $\Delta z/L \rightarrow 0$ концентрация c_1^{\max} в центре пластины α -фазы (как и вдоль нее) стремится к равновесной $c^{\alpha/\beta}$. При увеличении отношения $\Delta z/L$ степень перераспределения компонентов уменьшается, скорость границы увеличивается и система остается существенно неравновесной. Таким образом, одного уравнения (1) и его решения (2) недостаточно для однозначного описания кинетики ячеистого распада и независимого определения Δz и L . Для разрешения возникающей неоднозначности Кан использует принцип максимальной понижения свободной энергии ΔF при реакции ячеистого распада. При этом рассматривается линейная взаимосвязь между ΔF и скоростью границы [5] и вводится второй кинетический коэффициент — мобильность границы. Однако экспериментально указанная линейная взаимосвязь не всегда подтверждается [6].

Основная идея нашего подхода заключается в более тщательной записи баланса возникновения и деградации энергии в движущейся с постоянной скоростью границе превращения. В отличие от модели Кана считаем, что общее понижение свободной энергии должно балансировать со всеми способами деградации энергии за счет как диффузии вдоль области превращения, так и кинетики межфазных α_0 - α перескоков атомов, определяющих подвижность границы. Для независимого определения основных кинетических параметров превращения используем принцип максимальной скорости высвобождения свободной энергии [7], уравнение баланса потоков энтропии и решение Кана для уравнения массопереноса (2). Анализ проведем для случая диффузионно-контролируемого протекания реакции распада в предположении легкоподвижной границы с большой мобильностью.

Предположим, что за элементарный такт времени dt изменение энтропии $d_c S$ в результате фазового превращения в области R (совпадающей с межфазной границей) после ее сдвига на свою ширину равно изменению энтропии $d_i S$ в результате диффузионного перераспределения в той же области R . При этом используем условие квазистационарности процесса [7]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = 0,$$

т.е. полное изменение энтропии в движущейся открытой системе равно нулю, что справедливо при постоянной скорости превращения v . Перейдем от скорости изменения энтропии к скорости высвобождения свободной энергии, используя соотношение (выполняющееся при постоянных температуре и давлении)

$$\frac{dS_{i,e}}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{dG_{i,e}}{dt}.$$

В этом случае выражение для скорости высвобождения свободной энергии имеет вид [8,9]:

$$\Psi \equiv T \frac{d_i S}{dt} = T \int_V \sigma dV = -\frac{d_i G}{dt} = \frac{d_e G}{dt} > 0. \quad (4)$$

Для производства энтропии в результате диффузионного перераспределения компонентов в области R можем записать [8–10]:

$$\Psi = \frac{hb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} IX dz = \frac{hb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} (-s\tilde{D}) \frac{\partial c(z)}{\partial z} \left(-\frac{\partial \tilde{\mu}(z)}{\partial z} \right) dz, \quad (5)$$

где I — обобщенный поток вдоль оси z , X — движущая сила, $\tilde{\mu}(z)$ — обобщенный химический потенциал в точке z области R , $\tilde{\mu} = \mu_A - \mu_B = \frac{\partial g}{\partial c_A}$.

Определим изменение потенциала Гиббса в результате превращения элемента межфазной границы α_0 -фазы в точке z длиной $dz + dz'$ в две полоски: α -фазы длиной dz и β -фазы длиной dz' , используя закон сохранения вещества:

$$c_0(dz + dz') = c(z)dz + c^\beta dz'. \quad (6)$$

Для изменения потенциала Гиббса в расчете на единицу объема можем записать

$$\Delta G(z) = g(c(z))dz + g^\beta dz' - g(c_0)(dz + dz'), \quad (7)$$

где $g(c(z))dz$ — потенциал Гиббса α -фазы длиной dz в точке с концентрацией $c(z)$ в области R , g^β — потенциал Гиббса β -фазы, $g(c_0)$ — потенциал Гиббса в пересыщенном сплаве α_0 -фазы перед фронтом превращения. Разлагая потенциал Гиббса в α - и α_0 -фазах относительно значения $g(c^{\alpha/\beta})$ в ряд Тейлора до второго порядка включительно, что допустимо в случае регулярных растворов с большой энергией смешения, получаем:

$$\Delta G = \frac{1}{2} \left[(c(z) - c^{\alpha/\beta})^2 - \frac{c^\beta - c(z)}{c^\beta - c_0} (c_0 - c^{\alpha/\beta})^2 \right] g''|_{c^{\alpha/\beta}} = f(c(z))k, \quad (8)$$

где $f(c(z)) < 0$ и $k = g''|_{c^{\alpha/\beta}} > 0$ — кривизна потенциала Гиббса в α -фазе в точке $c^{\alpha/\beta}$.

Для движущей силы имеем

$$X = -\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial z} = -\frac{\partial c(z)}{\partial z} k,$$

где

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial \Delta G}{\partial c(z)} = \left[(c(z) - c^{\alpha/\beta}) - \frac{(c_0 - c^{\alpha/\beta})^2}{2(c^\beta - c_0)} \right] k. \quad (9)$$

Для скорости высвобождения свободной энергии в результате фазового превращения в объеме R запишем выражение

$$\Psi = \frac{d_e G}{dt} = -\frac{vb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \Delta G(c(z))dz - g^{\alpha/\beta} bv, \quad (10)$$

где первое слагаемое в правой части соответствует выигрышу в свободной энергии на единицу объема. Второе слагаемое соответствует образованию нового участка границы между α - и β -фазами длиной h . При этом в расчете на единицу объема $g^{\alpha/\beta} = \frac{2\gamma}{\Delta z}$, где γ — свободная энергия на единицу площади α - β -границы.

Используя выражения (2), (4), (5), (8)–(10) и интегрируя по z , получаем:

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{d_e G}{dt} = -\frac{kLv}{16\Delta z}(c_0 - c^{\alpha/\beta})^2 \left\{ \frac{\Delta z}{L} \operatorname{sch}^2 \left(\frac{\Delta z}{L} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3c^\beta - c_0 - 2c^{\alpha/\beta}}{(c^\beta - c_0)} \operatorname{th}(\Delta z/L) \right\} - \frac{2\gamma v}{\Delta z} \\ &= -\frac{d_i G}{dt} = \frac{kLv}{2\Delta z}(c_0 - c^{\alpha/\beta})^2 \left\{ \operatorname{th}(\Delta z/L) - \frac{\Delta z}{L} \operatorname{sch}^2 \left(\frac{\Delta z}{L} \right) \right\}, \quad (11)\end{aligned}$$

что позволяет определить первое соотношение между Δz и L :

$$kL(c_0 - c^{\alpha/\beta})^2 = 8\gamma \left\{ \frac{\Delta z}{L} \operatorname{sch}^2 \left(\frac{\Delta z}{L} \right) - \frac{2c^{\alpha/\beta} - c_0 - c^\beta}{c^\beta - c_0} \operatorname{th} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Установив взаимосвязь Δz и L , используем принцип максимальности высвобождения свободной энергии для определения оптимального Δz из условия

$$\frac{d\Psi}{d(\Delta z)} = 0. \quad (13)$$

В связи со сложностью выражения (13), воспользуемся численным методом поиска максимума выражения (11) относительно Δz при выполнении соотношения (12). В результате находим решение системы уравнений (12), (13), определяя значения параметров $\Delta z = \Delta z^{SO_L}$ и L при заданных значениях тройного произведения $sh\tilde{D}$ и равновесной концентрации $c^{\alpha/\beta}$. Для сравнения с экспериментом используем данные для системы Ni — 1.4 at.% In при температуре 703 К [1] при значениях параметров модели: $k = 1.075 \cdot 10^{11}$ J/m³, $\gamma = 0.5$ J/m², $c_0 = 1.4$ at.%, $c^{\alpha/\beta} = 0.43$ at.%, $c^\beta = 25$ at.%, $s\tilde{D}h = 2.12 \cdot 10^{-24}$ m³/s. В результате расчетов определяем значения параметров распада, совпадающие с экспериментальными: усредненную концентрацию в ячейке $c_1 = 0.82$ at.%, межпластиночное расстояние $\Delta z^{SO_L} = 0.134 \cdot 10^{-6}$ m, параметр Кана $C = 9.2$. Скорость движения границы превращения определяем из соотношения $v = s\tilde{D}h/L^2 = 2.7 \cdot 10^{-10}$ m/s. При заданных параметрах вычисляем также изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = -14.6$ J/mol,

интегрируя (8) и учитывая возникающую поверхностную энергию, совпадающее с экспериментальным.

Выводы. Использование уравнения баланса потоков энтропии позволяет получить новую схему определения основных параметров ячеистого распада без использования допущения Кана о линейной зависимости движущей силы и скорости движения границы превращения (вид зависимости может быть установлен в ходе расчетов). В схеме могут быть учтены дополнительные способы деградации энергии в области превращения, например, связанные с пониженной мобильностью границы или использованием других видов движущих сил.

Автор благодарен А.М. Гусаку и О.А. Шматко за обсуждения постановки задачи и результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту INTAS № 00784.

Список литературы

- [1] *Kaur I., Gust W.* Fundamentals of grain and intarphase boundary diffusion. Stuttgart: Ziegler, 1989. (Пер: Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991).
- [2] *Лариков Л.Н., Шматко О.А.* Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. Киев: Наук. думка, 1976.
- [3] *Cahn J.W.* // Acta. Met. 1961. V. 9. P. 795–801.
- [4] *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- [5] *Cahn J.W.* // Acta. Met. 1959.V. 7. P. 18–28.
- [6] *Speich G.R.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 1359.
- [7] *Ziegler H.* Some extremun principles in irreversible themodynamics with application to continuum mechanics. in Progress in solid mechanics / Ed. I.N. Sneddon and R. Hill. Amsterdam: North-Holland. 1963. V. 4. Ch. 2. P. 93–192.
- [8] *De Groot S.R., Mazur P.* Non-equilibrium thermodynamics. Amsterdam, 1962. (Пер.: *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964).
- [9] *Gyarmati I.* Non-equilibrium thermodynamics. Berlin: Springer, 1970. (Пер.: *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974).
- [10] *Kirkaldy J.S., Young D.J.* Diffusion in the condensed state. London: The Institute of Metals, 1987.