

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Термодинамическая система — макроскопическая физическая система, состоящая из большого числа частиц и не требующая для своего описания привлечения микроскопических характеристик отдельных частиц, «часть Вселенной, которую мы выделяем для исследования». Ограничения на природу материальных частиц, образующих термодинамическую систему, не накладываются: это могут быть атомы, молекулы, электроны, ионы, фотоны и т. д. Любой объект, видимый невооружённым глазом или с помощью оптических приборов (микроскопы, телескопы и т. п.), можно отнести к термодинамическим системам.

Термодинамическое состояние системы описывается переменными состояния, которые делятся на две категории:

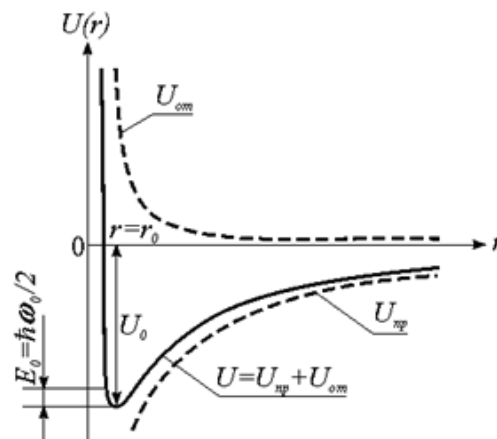
интенсивные переменные, такие как давление P , температура T , величины которых не зависят от размеров системы,

и **экстенсивные** переменные, такие как, внутренняя энергия U , энтропия S и объем V , величины которых зависят от размеров системы.

Простейшим уравнением состояния является уравнение идеального газа:

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

где n – число молей идеального газа, R – универсальная газовая постоянная.



Внутренняя энергия – сумма потенциальных и кинетических энергий всех частиц в системе. Потенциальная энергия зависит от позиции частицы в поле, действующей на нее силы, а кинетическая определяется движением частицы.

Энтропия - функция состояния системы. Понятие энтропии было впервые

введено в 1865 году Рудольфом Клаузиусом. Слово «энтропия» происходит от греческого слова τροπή, «изменение» (изменение, превращение, преобразование). Он определил изменение энтропии термодинамической системы при обратимом процессе как отношение общего количества тепла ΔQ к величине абсолютной температуры T :

$$S = \Delta Q / T$$

(Это равенство применимо только для изотермического процесса). Например, при температуре 0°C , вода может находиться в жидком состоянии и при незначительном внешнем воздействии начинает быстро превращаться в лед, выделяя при этом некоторое количество теплоты. При этом температура вещества так и остается 0°C . Изменяется состояние вещества, сопровождающееся выделением тепла, вследствие изменения структуры.

Энтропия может быть определена вплоть до произвольной аддитивной постоянной. Третье начало термодинамики позволяет определить её точнее: предел величины энтропии равновесной системы при стремлении температуры к абсолютному нулю полагают равным нулю.

Рассмотрим переход системы из одного состояния в другое в результате какого-либо процесса.

Первый закон термодинамики

- ⤴ В любой изолированной системе запас энергии остаётся постоянным. Это — формулировка Дж. П. Джоуля (1842 г.).
- ⤴ Количество теплоты, полученное системой, идёт на изменение её внутренней энергии и совершение работы против внешних сил.
- ⤴ Изменение внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданного системе, то есть, оно зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от способа, которым осуществляется этот переход.

Согласно **первому закону термодинамики** изменение внутренней энергии системы ΔU :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q - W,$$

где q – количество тепла, полученного или выделенного системой,
 W – работа, совершаемая системой. Для малых приращений:

$$dU = dq - dW.$$

Второе начало термодинамики является постулатом, не доказываемым в рамках термодинамики. Оно было создано на основе обобщения опытных фактов и получило многочисленные экспериментальные подтверждения. Второе начало термодинамики —

физический принцип, накладывающий **ограничение на направление процессов передачи тепла** между телами.

- ▲ Постулат Клаузиуса: «Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему» (такой процесс называется процессом Клаузиуса).
- ▲ Постулат Томсона (Кельвина): «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (такой процесс называется процессом Томсона).
- ▲ **«Энтропия изолированной системы не может уменьшаться»**

Клаузиус, рассматривая второе начало термодинамики, пришёл к выводу, что энтропия Вселенной как замкнутой системы стремится к максимуму, и, в конце концов, во Вселенной закончатся все макроскопические процессы. Это состояние Вселенной получило название «тепловой смерти». С другой стороны, Больцман высказал мнение, что нынешнее состояние Вселенной — это гигантская флуктуация, из чего следует, что большую часть времени Вселенная все равно пребывает в состоянии термодинамического равновесия («тепловой смерти»).

Из второго закона термодинамики следует что, энтропия системы возрастает в процессах самопроизвольного перехода тепла и остается постоянной при обратимом переходе. Таким образом, энтропия изолированной системы может только увеличиваться или оставаться постоянной. Вообще все естественные процессы, протекающие в изолированной системе, будут увеличивать энтропию системы, а все обратимые процессы (т.е. процессы, протекающие при равновесии) оставят ее неизменной.

Таким образом, **при равновесии энтропия изолированной системы максимальна.**

Рассмотрим изотермический процесс. Для поддержания постоянной температуры T , система должна обмениваться теплом с тепловым резервуаром (термостатом), температура которого равна T . Если теплообмен происходит обратимо, то изменение энтропии системы и поглощенное ею тепло (q) связаны уравнением

$$\Delta S = q/T.$$

В случае неравенства температур системы и термостата переход теплоты будет необратимым, а q , ΔS и T связаны неравенством

$$\Delta S > q/T.$$

Объединяя первый и второй законы термодинамики, получим

$$W \leq -\Delta U + T\Delta S \quad (W = -\Delta U + q; T\Delta S > q).$$

Это неравенство показывает, какую максимальную работу может совершить

система при постоянной температуре.

Функция состояния системы $F = U - TS$, называется свободной энергией Гельмгольца.

Термин «свободная энергия» отражает тот факт, что F представляет собой взятую с отрицательным знаком энергию, которая в изотермической системе может быть превращена в работу. Таким образом,

$$W \leq -(\Delta F)_T$$

где индекс T указывает на то, что процесс протекает при постоянной температуре.

В том случае, когда система не совершает работы ($W = 0$) для любых самопроизвольных изменений $\Delta F = < 0$, а для обратимых изменений $\Delta F = 0$. Таким образом, функция F будет уменьшаться до тех пор, пока не установится равновесие, при равновесии системы свободная энергия имеет минимальное значение. Поэтому условие равновесия можно записать в виде следующего неравенства:

$$(\delta F)_{T,W} \geq 0,$$

где индексы T и W означают, что система находится при постоянной температуре и работу не совершает. Символ δ указывает, что свободная энергия остается постоянной или увеличивается при любых малых отклонениях системы от состояния равновесия, тогда как большие отклонения могут привести систему в состояние с более низкой свободной энергией. Таким образом, последнее неравенство описывает относительный минимум свободной энергии системы, который может и не быть абсолютным.

При постоянных температуре и давлении системы внешнее давление совершает работу по изменению объема системы $W = P\Delta V$, и неравенство может быть записано в следующем виде:

$$0 \leq -\Delta U + T\Delta S - P\Delta V.$$

Здесь удобно ввести функцию, называемую **свободной энергией Гиббса и определяемую уравнением:**

$$G = F + PV = U - TS + PV = U + PV - TS = H - TS$$

Для всех процессов (как естественно протекающих, так и обратимых), проходящих при постоянных давлении и температуре, неравенство можно записать:

$$0 \leq -(\Delta G)_T.$$

Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении **свободная энергия Гиббса системы, находящейся в равновесии, будет минимальной, и при любых малых отклонениях системы от равновесия:**

$$(\delta G)_{T,P} > 0.$$

В процессах, проходящих в конденсированных фазах членом PV можно пренебречь. При этих условиях различие между свободными энергиями Гиббса G и Гельмгольца F незначительно, и символ F часто используется для обозначения функции, которая в процессе структурного превращения уменьшается до минимума:

$$G = F = U - TS.$$

Таким образом, термодинамические потенциалы (термодинамические функции) - характеристические функции состояния системы, убыль которых в процессах, протекающих при постоянстве значений соответствующих независимых параметров (переменных), равна полезной внешней работе.

Выделяют следующие термодинамические потенциалы:

- ⤴ для S и V в качестве независимых переменных термодинамическим потенциалом является **внутренняя энергия U** .
- ⤴ для S и P это **энтальпия $H = U + PV$**
- ⤴ для T и V - **энергия Гельмгольца: $F = U - TS$**
- ⤴ и, наконец, для T и P - **энергия Гиббса: $G = U + PV - TS$** .

Последний выбор наиболее удобен с практической точки зрения;

как было сказано выше, **условием равновесия является стационарность (при любых малых отклонениях системы от равновесия $(\delta G)_{T,P} > 0$,) а устойчивого равновесия минимальность энергии Гиббса.**

Лекция 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Теория термодинамического равновесия напоминает теорию равновесия в механике. Механическая система описывается с помощью зависимости потенциальной энергии от переменных, характеризующих систему. Равновесным состояниям соответствуют минимумы, максимумы, точки перегиба этой функции от переменных системы.

Как известно из математики найти все такие точки можно приравняв производные к нулю:

$$\partial U / \partial x_i = 0$$

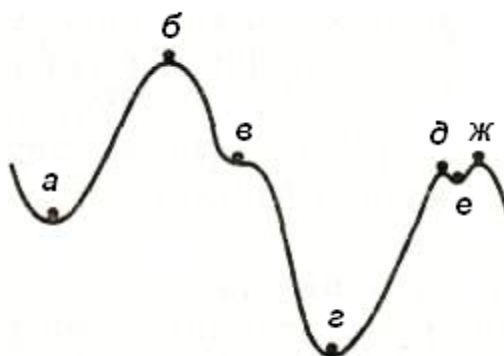
где U - потенциальная энергия, x_i - координаты, описывающие систему. Найденные таким образом равновесные состояния делятся на два типа: устойчивые равновесия, если любое достаточно малое смещение вызывает увеличение потенциальной энергии системы (точки a , z , e), и неустойчивые, когда среди сколь угодно малых смещений имеются такие, которые понижают ее (точки b , v , d , $ж$). Первые могут быть далее подразделены на устойчивые только по отношению к достаточно малым воздействиям — смещениям (локальные равновесия или метастабильные состояния, соответственно точки a и e), и стабильные, в которые система приходит после преодоления всех барьеров (точка z).

Очевидно, что устойчивые равновесия соответствуют минимумам потенциальной энергии (стабильное равновесие - глобальному, а метастабильные - локальным), а неустойчивые - стационарным точкам остальных типов. (перегибы и максимумы). Поиск устойчивых равновесий можно вести, используя известные из математики условия, касающиеся вторых или высших производных, которые играют роль условий стабильности.

Аналогично описывается и равновесие термодинамических систем. **Для изолированной системы роль потенциальной энергии может играть энтропия:** при фиксированных значениях полной энергии и объема состояния равновесия соответствуют ее стационарным значениям с той лишь разницей, что устойчивым равновесиям соответствуют максимумы. То же условие можно записать и в другой форме - **внутренняя энергия системы U при постоянных значениях энтропии и объема** при локальном равновесии принимает стационарное, а при стабильном минимальное значение.

С практической точки зрения удобнее использовать уравнения, содержащие в качестве независимых переменных **интенсивные параметры - температуру и давление**. Именно поэтому выбор энергии Гиббса наиболее удобен с практической точки зрения. Как было сказано выше, условием равновесия является стационарность

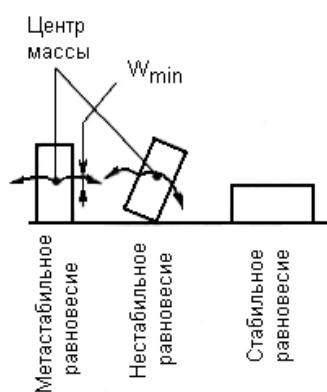
(при любых малых отклонениях системы от равновесия $(\delta G)_{T,P} > 0$,) а устойчивого равновесия минимальность энергии Гиббса.



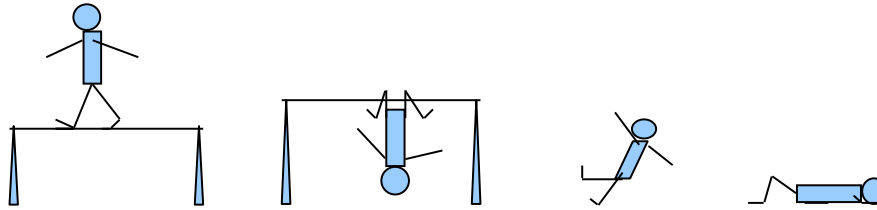
Равновесия различного типа: *а, г, е* - устойчивые;
б, в, д, ж - неустойчивые; *а, е* - метастабильные; *г* - стабильное

Истинная неустойчивость и метастабильность.

Остановимся подробнее на двух типах возможной неустойчивости структуры: истинная *неустойчивость* (*неустойчивое равновесие*) и *метастабильность*. В последнем случае система перед достижением более стабильного состояния с меньшей энергией должна пройти через промежуточное менее стабильное состояние с повышенной энергией; это означает как бы наличие барьера, препятствующего непрерывному превращению. При истинной неустойчивости такого барьера не существует. Наглядная механическая аналогия представлена на рисунке, где метастабильному состоянию соответствует прямоугольный блок, опирающийся на узкую грань, а неустойчивому состоянию — клин, опирающийся на ребро.



Различие между стабильным, неустойчивым и метастабильным состояниями



Должен ли канатоходец двигаться, чтобы не упасть?

А чтобы упасть? Какое состояние является равновесным, неравновесным, устойчивым, неустойчивым, стабильным, метастабильным?

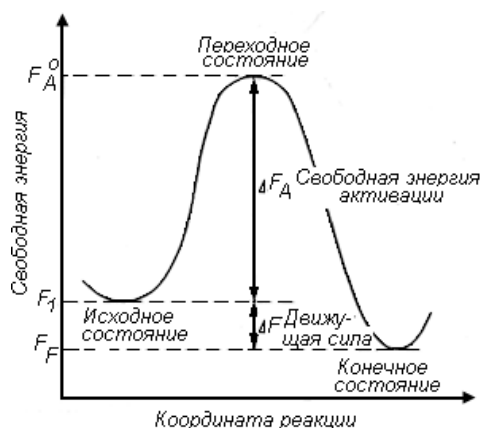
Для перехода из **метастабильного состояния** в стабильное существует некоторый **энергетический барьер**, тогда как нестабильная структура может непосредственно переходить в другую структуру без предварительного увеличения энергии.

Однако стоит заметить, что все изменения микроструктуры связаны с перемещением атомов в решетке кристалла, и для активации этого перемещения необходимо обеспечить увеличение энергии. **Иначе и метастабильное и нестабильное состояния стабилизируются из-за низкой диффузионной подвижности атомов.** Необходимость термической активации возникает потому, что при температуре, низкой по сравнению с температурой плавления T_m , скорости диффузионных процессов очень малы и существенные скорости изменений структуры наблюдаются, как правило, лишь при температурах, не ниже $0,3T_m$. В случае превращений, при которых атомы должны перемещаться на несколько межатомных расстояний, температура, соответствующая заметной скорости реакции, обычно составляет не менее $0,5 T_m$.

Разница между двумя типами стабилизации структуры заключается лишь в том, что при метастабильных превращениях в стадии активации участвует множество атомов, тогда как для превращений второго типа достаточна последовательная активация лишь одного атома.

Изменение свободной энергии атома в процессе перехода может быть представлено графически, причем «координатой реакции» служит любая переменная величина, определяющая развитие реакции. Средняя свободная энергия атома в исходном состоянии и после перехода обозначена G_I и G_F соответственно. Величина $\Delta G = G_F - G_I$ ($\Delta F = F_F - F_I$) отрицательна и представляет собой результирующее **изменение свободной энергии**, или так называемую **движущую силу процесса** перехода. Перемещение атома из исходного положения в конечное сдерживается энергетическим барьером, поэтому до тех пор, пока атом не приобретет необходимую избыточную энергию для прохождения через этот барьер, он остается в исходном (метастабильном) состоянии. Наименьший прирост энергии, позволяющий атому

перейти через барьер, представляет собой свободную энергию активации реакции, и атом с максимальной свободной энергией является нестабильным, находясь в «переходном», или «активированном», состоянии, что соответствует неустойчивому равновесию.



Изменение свободной энергии атома, участвующего в процессе превращения. «Координатой реакции» является любая переменная величина, служащая мерой развития реакции

Дополнительную свободную энергию, необходимую для перехода из одного положения в другое, атом получает за счет тепловых флуктуаций. В связи с этим следует ожидать зависимости скоростей реакции от ΔG_A и от характера распределения энергии, возникающего при хаотическом тепловом движении атомов. В большинстве практически интересных случаев $\Delta G_A \gg kT$, так что скорость преодоления энергетического барьера очень мала и задержанный барьером атом основную часть времени имеет энергию, близкую к G_1 .

ДВА ТИПА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПО КЛАССИФИКАЦИИ ГИББСА

Гиббсом проведено различие между превращениями в системе, представляющими

- i) **очень небольшие перегруппировки, охватывающие большие объемы (гомогенные реакции)** и
- ii) **изменениями, представляющими довольно большие перегруппировки атомов в очень небольших объемах (гетерогенные реакции).**

Рассмотрим два типа превращений с точки зрения стабильности системы:

▲ Система стабильна (находится в состоянии стабильного равновесия) - если все флуктуации в системе приводят к повышению свободной энергии и поэтому угасают со временем – превращения не происходит.

▲ Система неустойчива (находится в состоянии неустойчивого равновесия), если любые, даже самые малые, флуктуации приводят к уменьшению свободной энергии, т.е. растут – система переходит в более устойчивое состояние. Если система неустойчива, энергетического барьера для превращения не существует, и нет необходимости в флуктуации критического размера, все, сколь угодно малые, флуктуации выгодны. **Превращение будет происходить в системе повсеместно, т.е. гомогенно.**

▲ Система метастабильна, если малые флуктуации в системе приводят к повышению свободной энергии и поэтому угасают со временем, но существуют некоторые флуктуации, больше критического размера, которые приводят к уменьшению свободной энергии и, соответственно, растут – система переходит в более устойчивое состояние. Такая критическая флуктуация является критическим зародышем новой фазы, а ее образование – зарождением.

В случае метастабильности критическая флуктуация приводит к состоянию неустойчивого равновесия, если флуктуация превышает критический размер, далее она растет самопроизвольно, т.к. ее увеличение сопровождается уменьшением свободной энергии. **Соответствующие реакции являются, таким образом, гетерогенными в том смысле, что во время превращения в системе существуют области разрыва непрерывности (макроскопические поверхности), даже если и начальное, и конечное состояния являются однофазными.**

Исходя из этого, проводится различие между фазовыми превращениями, протекающими **гомогенно или гетерогенно**. При **гетерогенных** процессах происходит образование и **движение межфазной границы**, при пересечении которой свойства частей системы меняются **прерывисто**. Наиболее очевидными примерами гетерогенных реакций является образование жидкой капли из пара, оксидной пленки на поверхности металла и др.

И, наоборот, при **гомогенных** реакциях происходит **постепенное изменение больших частей системы**. Примерами таких реакций являются реакции в газах или водных растворах, а также некоторые процессы упорядочения в кристаллах, спинодального распада.

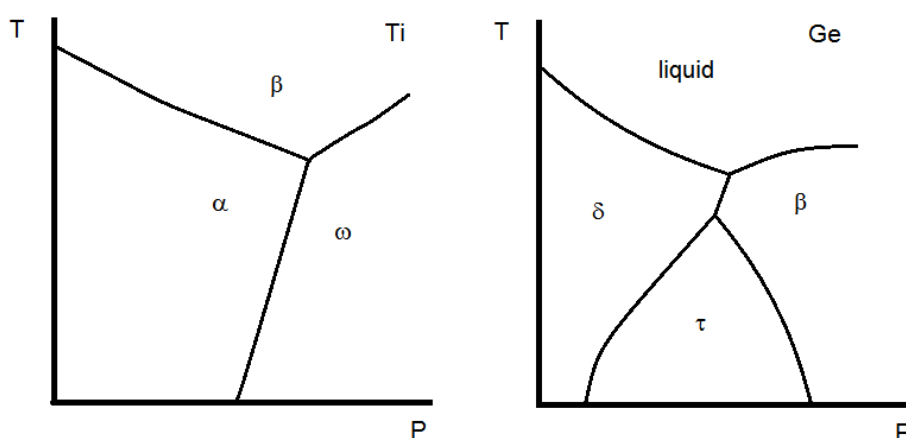
При переходах между твердыми фазами с различной структурой обычно невозможно избежать образования зародышей, так как эти структуры не могут в силу их различия непрерывно переходить одна в другую, и, следовательно, имеют межфазную границу. Иногда превращения могут проходить гетерогенно или гомогенно в зависимости от условий.

Лекция 3

ДВИЖУЩАЯ СИЛА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

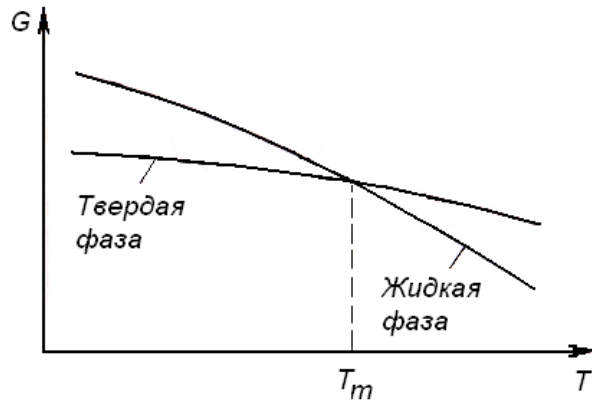
Почему происходят фазовые превращения? Потому что при изменении независимых параметров системы (температуры и давления) изменяются свободные энергии разных состояний одной и той же системы; и, например, при другой температуре другое состояние системы имеет меньшее значение свободной энергии.

Фаза, термодинамически устойчивая при данном наборе внешних параметров (P и T), характеризуется более низкими значениями величины свободной энергии G.



Однокомпонентные диаграммы состояния чистых металлов

На рисунке ниже схематически представлена зависимость свободной энергии чистого металла (термодинамической системы) от температуры в двух его состояниях – жидком и кристаллическом. При температуре плавления свободная энергия жидкой и твердой фаз одинакова; ниже этой температуры твердая фаза характеризуется меньшей свободной энергией и поэтому стабильна; при температуре, превышающей температуру плавления, возникает противоположная ситуация и более стабильной оказывается жидкая фаза. Расхождение между кривыми изменения свободной энергии этих двух фаз при охлаждении от температуры плавления характеризует, таким образом, все возрастающую по мере снижения температуры движущую силу кристаллизации переохлажденного жидкого металла.



Температурная зависимость свободной энергии чистого металла

Величина $\Delta G = G_F - G_L$ представляет собой результирующее изменение свободной энергии при превращении, или так называемую движущую силу процесса. Движущая сила фазовых превращений – стремление к уменьшению свободной энергии.

Из этого графика можно легко найти абсолютное изменение свободной энергии при кристаллизации. В точке пересечения линий (T_m), свободные энергии жидкости и кристалла равны:

$$G_l = G_c \quad H_l - S_l T_m = H_c - S_c T_m \quad \Delta S = S_l - S_c \quad \Delta H = H_l - H_c \quad \Delta S = \Delta H / T_m$$

Если для упрощения предположить, что для любой температуры изменения энтропии и энтальпии при кристаллизации (ΔS и ΔH) остаются одинаковыми, то

$$\Delta S = \Delta H / T_m$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta H / T_m = \Delta H (T_m - T) / T_m = \Delta H \Delta T / T_m.$$

т. е. движущая сила кристаллизации пропорциональна переохлаждению ΔT .

Значение скрытой теплоты плавления ΔH для такого типичного металла, как медь, составляет 13 кДж/моль, так что изменение свободной энергии при кристаллизации лежит в пределах от нуля при $T_m = 1356$ К до максимального значения – 13 кДж/моль при температуре, приближающейся к абсолютному нулю, что является движущей силой кристаллизации, например, аморфных сплавов при низкой температуре. Полиморфные превращения в твердом состоянии, например, в железе при 1183 К и в олове при 291 К. характеризуются меньшими значениями теплоты превращения: 0,9 и 2,2 кДж/моль соответственно. По этой причине и движущие силы в этих двух случаях несколько меньше; правда, этот эффект обычно перекрывается более

высокими переохлаждениями, чаще наблюдаемыми в процессе превращений в твердом состоянии.

Приведем также типичные значения увеличения свободной энергии в результате пластической деформации, играющее роль движущей силы для процессов возврата и рекристаллизации. В качестве примера могут быть упомянуты типичные данные для меди после различной деформации сжатия. При увеличении деформации от 10 до 120 % запасенная энергия в металле с исходным зерном 30 мкм возрастает от 10,5 до 50,6 Дж/моль. Эти значения гораздо меньше рассмотренных ранее изменений химической свободной энергии.

Также невелики изменения свободной энергии в ходе процессов, вызванных уменьшением площади межфазовой поверхности. Свободная энергия поверхностей раздела, ответственная за увеличение размера мелкодисперсных выделений («рост по механизму Оствальда»), составляет всего 20 Дж/моль. Энергия межфазовых поверхностей в эвтектическом композиционном материале, содержащем 25 об. % волокон диаметром 1 мкм, при удельной энергии этих поверхностей 0,5 Дж/м² составляет всего 5 Дж/моль, а вызванная наличием границ зерен избыточная энергия поликристаллического металла при размере зерна 30 мкм и удельной энергии границ зерен 0,5 Дж/м² равна 0,5 Дж/моль. (В последних примерах предполагалось, что молярный объем равен 10⁻⁵ м³/моль.)

КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ЭРЕНФЕСТА

Все многообразие фазовых переходов согласно классификации Эренфеста можно разделить на два основных типа - **фазовые переходы 1-го и 2-го рода.**

Равновесная температура (или давление) фазового перехода соответствует равенству свободных энергий Гиббса обеих фаз, т.е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

Поэтому фазовое превращение не может сопровождаться скачком на зависимости свободной энергии от температуры (давления). Согласно определению Эренфеста, при фазовом переходе первого рода претерпевают скачок первые производные энергии Гиббса ($G = U - TS + pV$) по температуре и давлению, т.е. объем:

$$V = \partial G / \partial p$$

и энтропия:

$$S = - \partial G / \partial T$$

так как термодинамический потенциал G меняется непрерывно при фазовом переходе при этом выделяется или поглощается теплота превращения:

$$Q = \Delta U$$

Обычно фазовые переходы первого рода легко регистрируются экспериментально. Скачкообразное изменение объема в точке фазового перехода отвечает изменению кристаллической структуры, поэтому наблюдается рентгенографически. Также изменение объема регистрируется dilatометрически, а иногда и путем визуальных наблюдений. Так, например, изменение объема при превращении тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную вызывает растрескивание материала. Изменение объема сопровождается изменением энтальпии H . Последнее можно обнаружить методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Выделение или поглощение теплоты при температуре фазового перехода 1 рода фиксируется на кривых ДТА в виде эндотермических или экзотермических эффектов. Прямое измерение изменения энтропии проводить менее удобно, тем не менее, о существовании скачка энтропии можно логически заключить по наличию тех же пиков на кривых ДТА. Поскольку в точке фазового перехода $\Delta G = 0$, то

$$\Delta S = \Delta H/T$$

В случае же переходов типа порядок - беспорядок зафиксировать превращение можно рентгенографически.

При фазовых переходах 2-го рода термодинамический потенциал G , а также объем и энтропия меняются непрерывно, т. е. теплота при переходе не выделяется и не поглощается. Скачком меняются вторые производные термодинамического потенциала: теплоемкость:

$$C_p = T(\partial S/\partial T) = -T(\partial^2 G/\partial T^2)$$

коэффициент сжимаемости:

$$\chi = -(1/V) (\partial V/\partial p) = -(1/V) (\partial^2 G/\partial p^2)$$

коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = (1/V) (\partial V/\partial T) = (1/V) (\partial^2 G/\partial p \partial T)$$

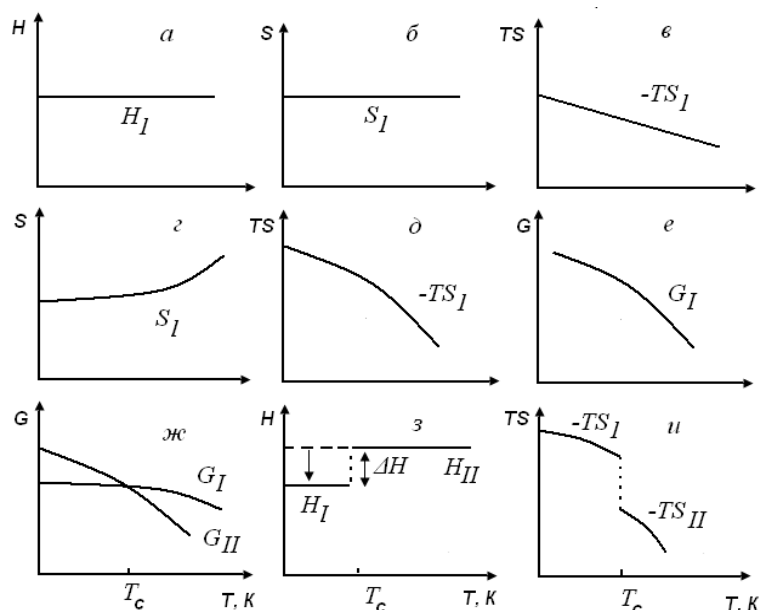
При переходах 1-го рода эти величины также могут меняться скачкообразно.

Принципиально можно определить и фазовые переходы более высоких порядков по скачкам производных энергии Гиббса более высоких порядков.

Экспериментально обнаружить фазовые переходы второго рода несколько сложнее, чем фазовые переходы первого рода, поскольку в этом случае изменения, происходящие в системе, обычно выражены гораздо слабее. Наиболее пригоден в этих

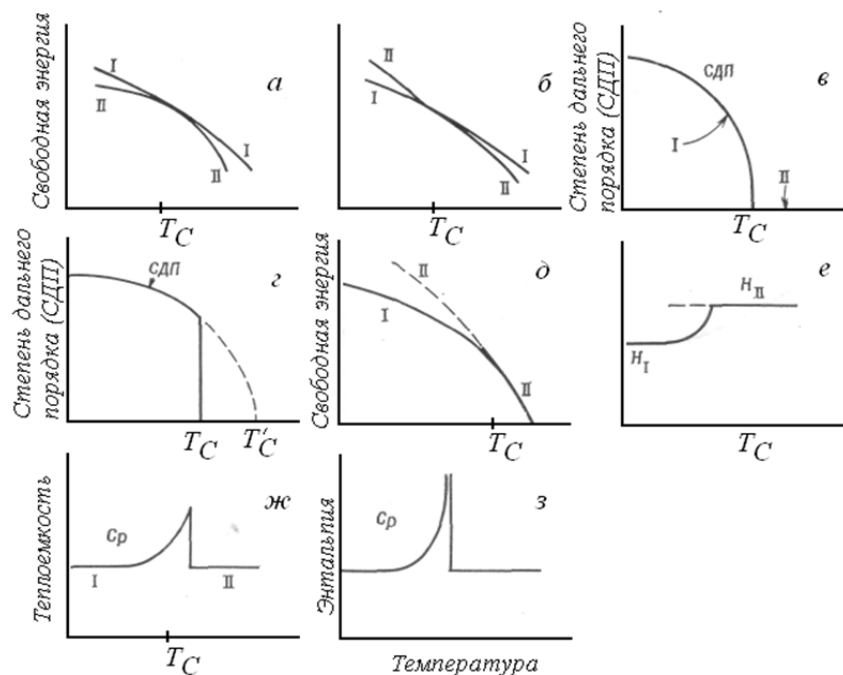
целях калориметрический метод определения теплоемкости. При приближении к температуре фазового перехода T_c теплоемкость обычно возрастает, а в точке фазового перехода T_c претерпевает скачок.

Ниже приведены температурные зависимости: различных термодинамических функций при фазовых переходах. Предположим, что, энтальпия и энтропия фазы не зависят от температуры (рис. а,б), соответственно, с ростом температуры величина TS , линейно уменьшается (рис. в). (На практике, однако, строгого постоянства при изменении температуры, как правило, не наблюдается). На рис. г изображен случай, когда энтропия фазы I заметно меняется с температурой, особенно в области высоких температур. Такой ход изменения энтропии характерен для фаз, претерпевающих с ростом температуры разупорядочение; тогда произведение TS уменьшается гораздо быстрее с повышением температуры, чем по линейному закону (рис. д). Для большинства веществ приведенные на рис.а-д схемы в целом правильно отражают реальные зависимости термодинамических функций от температуры. Поэтому свободная энергия фазы I должна непрерывно уменьшаться с ростом температуры (рис. е). Еще раз отметим, что каждая из фаз характеризуется собственной зависимостью G от T . По определению фаза термодинамически устойчивая при данном наборе внешних параметров, характеризуется более низкими значениями величины свободной энергии G . Таким образом, фаза I (см. рисунок ж ниже) более стабильна при температурах ниже T_c , а фаза II - при температурах выше T_c . Обе кривые $G(T)$ пересекаются в точке равновесного фазового превращения, т. е. при T_c , где $G_I = G_{II}$. Значения энтропии фаз I и II определяются из наклона зависимостей $G(T)$, так как $dG/dT = -S$. Следовательно, фаза II имеет более высокую энтропию, чем фаза I ($-TS_{II} < -TS_I$). Из уравнения (1.35) следует, что фаза II должна также иметь более высокую энтальпию, т. е. $H_I < H_{II}$. В общем случае, фаза, устойчивая при низких температурах, характеризуется более низкими значениями энтальпии и энтропии. На рис. з, и имеются скачки на зависимостях $H(T)$ и $S(T)$ в точке T_c , так как, хотя $\Delta G = 0$, изменения энтальпий и энтропии отличны от нуля ($\Delta H = T\Delta S \neq 0$). Это характерно для фазовых переходов первого рода. При протекании превращения должна выделяться скрытая: теплота фазового перехода ΔH . Фазовые переходы сопровождаются появлением на кривых ДТА при нагревании образцов эндотермических эффектов, а при охлаждении - экзотермических эффектов.



Зависимость термодинамических свойств фаз от температуры (а - е) и изменение этих свойств в точке фазового перехода первого рода (ж - и)

В случае фазового перехода первого рода кривые $G(T)$ обеих фаз пересекаются (рис. ж). При фазовых переходах второго рода такого пересечения может и не быть, а графическое и термодинамическое представление фазовых превращений несколько более сложное. Поскольку речь идет о фазовом переходе второго рода, то энтропия системы не претерпевает скачка в точке T_c , и, следовательно, наклон кривых $G(T)$ ($dG/dT = -S$) для обеих фаз I и II должен быть одинаков при этой температуре. Попытки представить это графически приведены на рис. а, б. Ситуация, изображенная; на рис. а, удовлетворительна с той точки зрения, что касательные кривых I и II при температуре T_c параллельны и совпадают (следовательно, $\Delta S = S_{II} - S_I = 0$); однако не выдерживает критики то, что фаза II во всем интервале температур характеризуется более низкими значениями свободной энергии, и, следовательно, невозможно ожидать обратимого фазового превращения! Эта проблема может быть частично решена, если изобразить ход кривых $G(T)$ так, как это сделано на рис. б. Для того чтобы кривые $G(T)$ обеих фаз в области температур перехода совпадали, одна из них или обе вместе должны быть несколько искривлены (т. е. кривая зависимости $G(T)$ на этом участке должна менять свой наклон). Поскольку зависимости $G(T)$ фаз I и II не зависят друг от друга, то, видимо, необходимо предположить, что искривление одной из кривых происходит именно в области температур фазового превращения.



Термодинамические свойства фаз, претерпевающих фазовые переходы первого и второго рода

Попытаемся на конкретном примере проследить и представить графически изменение термодинамических свойств в ходе фазового перехода второго рода. Многие переходы типа порядок – беспорядок относятся к фазовым переходам второго рода. Рассмотрим сплав A_xB_y , который ниже некоторой температуры T_c находится в упорядоченном состоянии, а выше этой температуры - в разупорядоченном. Говорят, что при температурах ниже T_c в системе существует определенный дальний порядок, если он проявляется, например, в том, что атомы A предпочитают занимать в кристаллической решетке позиции одного и того же сорта. При абсолютном нуле сплав может быть полностью упорядочен, т. е. степень дальнего порядка (СДП) максимальна. С ростом температуры начинается разупорядочение сплава: атомы начинают обмениваться своими позициями, СДП уменьшается. Этот процесс протекает с нарастающей скоростью, и в области температуры T_c дальний порядок исчезает (рис. 1.3, в). Выше T_c в системе сохраняется лишь некоторый ближний порядок. Под ближним порядком понимают такую ситуацию, когда каждый отдельный атом A окружен атомами B , и наоборот. Однако размеры такой упорядоченной области невелики. Степень разупорядочения системы может быть охарактеризована с помощью энтропии. Можно показать, что, хотя в интервале температур от 0 К до T_c энтропия заметно растет, на температурной зависимости этой величины отсутствуют скачки. Такие переходы можно рассматривать как фазовые переходы второго рода.

Рассмотрим форму кривых $G(T)$ для упорядоченной (I) и неупорядоченной (II) фаз. Схематически они представлены на рис. 1.3, д. Штриховая линия, продолженная в область низких температур, относится к разупорядоченной модификации, которая существует в виде переохлажденной фазы ниже T_c . Однако получить перегретую фазу

(т. е. перегреть фазу I выше T_c) невозможно, так как превращение фазы I в фазу II - непрерывный процесс, начинающийся при абсолютном нуле и заканчивающийся при T_c . Температура T_c - верхняя температурная граница существования фазы I ; в этом смысле она аналогична критической точке, например, на диаграмме состояния воды в области равновесия жидкая вода - пар. Согласно термодинамической теории фазовых переходов, развитой Тицца, переход второго рода эквивалентен существованию критической точки. Принципиальное отличие между рис. 1.3, δ , β состоит в том, что если переохладить фазу II можно в обоих случаях, то перегреть фазу I в случае, изображенном на рис. 1.3, δ , невозможно.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Как было показано ранее, приращение внутренней энергии системы при обратимом процессе определяется как:

$$dU = TdS - PdV.$$

Внутренняя энергия – функция энтропии и объема, при увеличении энтропии (беспорядка) и уменьшении объема (сжатии) внутренняя энергия (сумма всех потенциальных и кинетических энергий частиц системы) увеличивается.

Это справедливо только в том случае, когда масса системы остается постоянной. Однако если к системе добавлено dn молей какого-либо компонента, энергия системы изменится на величину, пропорциональную количеству добавленных атомов, т. е. $U = F(S, V, n)$. Изменение U при постоянных S и V может быть выражено как μdn , где n - число молей, а $\mu = (\partial U/\partial n)_{S,V}$ - называется химическим потенциалом вещества и имеет размерность энергии на моль. Тогда термодинамическое тождество принимает вид:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

Поскольку все термодинамические потенциалы содержат U в качестве слагаемого, то член μdn войдет в дифференциалы всех термодинамических потенциалов:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn,$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn,$$

откуда:

$$\mu = (\partial U/\partial n)_{S,V} = (\partial H/\partial n)_{S,P} = (\partial F/\partial n)_{T,V} = (\partial G/\partial n)_{T,P}$$

Рассмотрение соотношений показывает, что химический потенциал проще всего связан с термодинамическим потенциалом G , который, помимо n , зависит только от

интенсивных переменных T и P , т. е. **химический потенциал вещества есть термодинамический потенциал при постоянном давлении и температуре, отнесенный к одному молю**. Физический смысл химического потенциала легче всего понять, если представить это определение в следующем виде:

$(dG)_{T,P,n} = \mu_i dn_i$ - **химический потенциал есть приращение энергии Гиббса системы при переносе в нее dn_i молей компонента i при постоянстве прочих условий**.

Вообще говоря, количество любого компонента в фазе может изменяться независимо от количеств остальных. Если изменяется число молей сразу нескольких компонентов, то уравнение $dU = TdS - PdV + \mu dn$ можно переписать в виде

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i,$$

где величина $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j}$ - производная U по количеству i - того компонента при постоянных S и V , а также количеств остальных (j) присутствующих компонентов:

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n} = (\partial H / \partial n_i)_{S,p,n} = (\partial F / \partial n_i)_{T,V,n} = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n}$$

В целом для закрытых систем, находящихся в равновесии $(\delta G)_{T,P} = 0$. Это условие применимо к системам, полная масса которых постоянна, но в которых меняются состав и количество фаз. И так как $dG = \sum \mu_i dn_i$, при равновесии в закрытой системе $\sum \mu_i dn_i = 0$. При переносе dn_i моль компонента i из одной фазы (*фаза α*) в другую (*фаза β*):

$$dG = dG^\beta - dG^\alpha = \mu_i^\beta dn_i - \mu_i^\alpha dn_i = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i$$

Возможность самопроизвольного переноса вещества из одной фазы в другую определяется знаком dG , который в свою очередь зависит от знака разности химических потенциалов компонента i в исходном (μ_i^α) и конечном (μ_i^β) состоянии. Если μ_i^β меньше μ_i^α , $dG < 0$, т. е. **компонент переходит в ту фазу, где его химический потенциал меньше. Переход компонентов продолжается до полного выравнивания их химических потенциалов в обеих фазах $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Химические потенциалы выравниваются – достигается равновесие – движение прекращается**. Это и есть условие, дополняющее сформулированные выше до полной системы уравнений, определяющих условия равновесия термодинамической системы многокомпонентной системы:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots$$

Химический потенциал ($\mu_A = (\partial G / \partial N_A)_{P,T,N_B}$) является первой производной термодинамического потенциала (по концентрации) и, следовательно, при переходе 1-го рода должен испытывать скачок. Но условием равновесия фаз является равенство химических потенциалов компонентов в фазах:

$$\mu_A^\alpha(P, T, C_A^\alpha) = \mu_A^\beta(P, T, C_A^\beta)$$

и, следовательно, при заданных P и T в многокомпонентных системах необходимо, чтобы $C_A^\alpha \neq C_A^\beta$, т. е. необходимо наличие двухфазной области на диаграмме состояния системы А - В.

ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ

Выше было указано, что энтропия любой изолированной системы увеличивается в процессе самопроизвольных или естественно протекающих процессов и имеет максимальное значение при равновесии. Приведем без доказательств уравнение, связывающее энтропию и термодинамическую вероятность w :

$$S = k_B \ln w,$$

где k_B – постоянная Больцмана, w – в нашем случае можно определить как число различных способов, которыми может быть осуществлено данное состояние.

В качестве примера вычисления w рассмотрим кристалл, построенный из r атомов типа A и $(N-r)$ атомов типа B . Для простоты примем, что сплав является «идеальным раствором». При таком допущении расположение атомов носит случайный характер и вероятность каждого распределения одинакова.

Для вычисления w представим себе, что каждый из N узлов решетки кристалла свободен и атомы B должны разместиться в узлах решетки. Для размещения первого атома B имеется N узлов, для второго атома $(N-1)$ узлов решетки. Если бы атомы B отличались друг от друга, то возможных размещений этих двух атомов было бы всего — $N(N-1)$. Однако в нашем рассмотрении атомы B одинаковы, это сокращает число возможных размещений до $N(N-1)/2!$. Если добавить третий атом типа B , количество возможных положений будет $N(N-1)(n-2)/3!$. Для всех $(N-r)$ атомов типа В число различных комбинаций составит

$$N(N-1)(N-2)\dots(r+1)/(N-r)! \quad (1.41)$$

После того как атомы B расположатся в соответствующих местах, устанавливается окончательное распределение, так как оставшиеся узлы будут заполнены атомами A . Таким образом, полученное выражение равно w . После умножения на $r!/r!$ Уравнение для термодинамической вероятности примет следующий окончательный вид:

$$w = N!/(N-r)!r! \quad (1.42)$$

Поскольку для интересующих нас систем число N очень велико (порядка 10^{23}), можно воспользоваться приближением Стирлинга: $\ln N! = N \ln N - N$.

Таким образом, уравнение (1.42) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \ln w &= N \ln N - r \ln r - (N-r) \ln(N-r) = \\ &= -r \ln(r/N) - (N-r) \ln((N-r)/N) \end{aligned} \quad (1.43)$$

Отношение r/N является атомной долей компонента A , обозначим его через N_A ; аналогичным образом $(N-r)/N = N_B = (1-N_A)$. Умножив на N/N , получим выражение для термодинамической вероятности смеси:

$$\ln w = -N[N_A \ln N_A + (1-N_A) \ln(1-N_A)]. \quad (1.44)$$

Изменение энтропии при образовании смеси веществ A и B может быть выражено как разность энтропий раствора и несмешанного состояния:

$$\Delta S_{\text{смешения}} = S_m - (S_A + S_B) = k \ln[w_m/w_{AWB}] \quad (1.45)$$

$w_A = w_B = 1$ так как в нашей модели существует только один вариант размещения атомов B и A в чистом веществе.

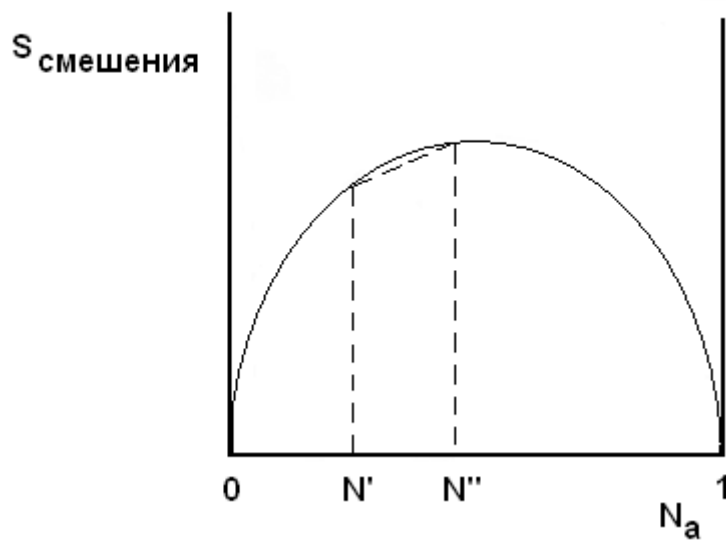
Отсюда энтропия смешения

$$\Delta S_{\text{смешения}} = S_m = Nk[N_A \ln N_A + (1-N_A) \ln(1-N_A)] \quad (1.46)$$

График зависимости молярной S_m , т. е. отнесенной к одному молю вещества, от N_A изображен на рис. Необходимо отметить два важных свойства полученной кривой. Во-первых, кривая во всех своих точках вогнута вниз, т. е. энтропия любого негетогенного идеального раствора может быть увеличена гомогенизацией этого раствора. Чтобы пояснить это утверждение, представим систему, первоначально состоящую из двух областей с концентрациями N' и N'' (рис. 1.5). Средняя молярная энтропия негетогенного раствора будет зависеть от соотношения между этими концентрациями, т. е. значение энтропии будет лежать на пунктирной линии. Значение же молярной энтропии гомогенной смеси должно лежать на кривой, а так как кривая всюду вогнута вниз, то значение молярной энтропии негетогенной смеси будет ниже значения для гомогенного раствора для всех точек между N' и N'' . Любая устойчивая фаза при равновесии должна быть гомогенной. Отметим еще одно важное обстоятельство, вытекающее из вида кривой S_m при очень малых значениях N_A . Заметим, что

$$dS_m/dN_A = -R[\ln N_A - \ln(1-N_A)], \quad (1.47)$$

и при $N_A \rightarrow 0$ предыдущее выражение стремится к бесконечности. Это означает, что в чистом металле увеличение энтропии, или уменьшение свободной энергии, так как $\Delta G \sim -T\Delta S$, будет очень велико даже при незначительном загрязнении чистого вещества. Практическим следствием является тот факт, что удаление последних порций примеси из чистого металла представляет большие трудности.



Энтропия смешения идеальных растворов

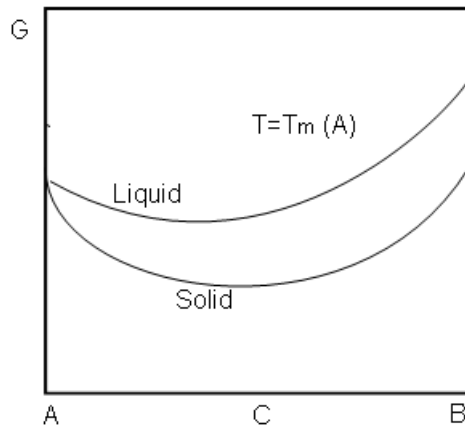
Пунктирная линия представляет молярную энтропию перед гомогенизацией сплавов составов N' и N'' .

Лекция 5

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА ФАЗЫ ОТ СОСТАВА

Как было показано ранее, свободная энергия однородной системы является функцией температуры, давления и состава. Так что свободную энергию конденсированной фазы при заданных температуре и давлении можно представить в виде графика зависимости от состава фазы.

Каждая фаза имеет самостоятельную зависимость энергии Гиббса от состава, т.е. изображается на графике " G — концентрация" отдельной кривой. Общей закономерностью этих кривых является наличие минимума и их поведение вблизи чистых компонентов. Вид кривой зависимости свободной энергии от состава будет коррелировать с видом кривой зависимости энтропии смешения от состава с той лишь разницей, что максимуму энтропии будет соответствовать минимум свободной энергии. Пересечение этих кривых с осями ординат чистых компонентов будет происходить, вообще говоря, на разной высоте, поскольку различные фазы компонентов имеют разную устойчивость, за исключением частных случаев, когда условия (температура и давление) соответствуют фазовому переходу у одного из компонентов (рис. 1.6).



Концентрационная зависимость энергии Гиббса в двойной системе АВ при температуре фазового перехода

Можно выделить два варианта поведения кривой свободной энергии в зависимости от энтальпии $H=U+PV$. Характер зависимости энтальпии от концентрации определяется характером изменения внутренней энергии (член PV можно не учитывать). Суммарная внутренняя энергия (U) зависит от энергии связи между соседними атомами: одно- (U_{AA}, U_{BB}) или разнородными (U_{AB}). Полная энтальпия составляет:

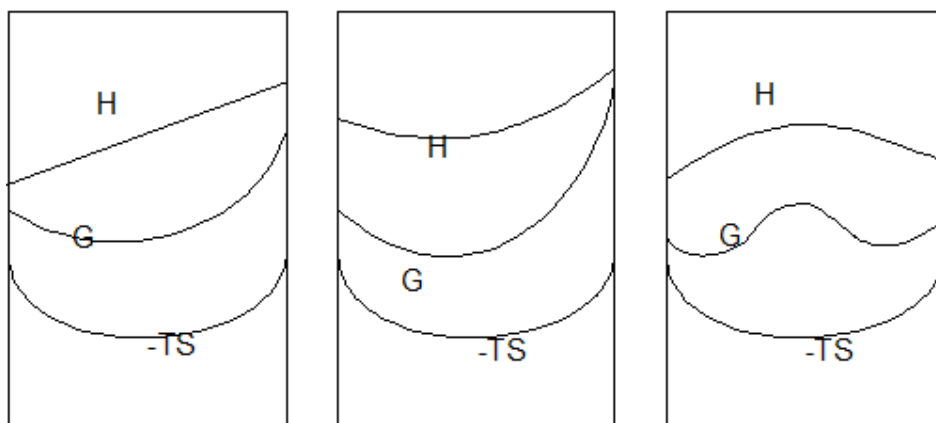
$$H = N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB}$$

где N_{AA}, N_{BB}, N_{AB} – число связей соответственно АА, ВВ и АВ и значения их энтальпий. Критической оказывается величина

$$H_0 = H_{AB} - 0.5(H_{AA} + H_{BB}),$$

которая называется обменной энергией. Если $H_0 = 0$, раствор идеальный, т.е. при смешении не происходит ни увеличения ни уменьшения внутренней энергии (“механическое” смешение), зависимость H от концентрации раствора — прямая линия. Если $H_0 < 0$ при смешении – образовании двух пар АВ из пар АА и ВВ - энергия раствора уменьшается, т. е. на зависимости H от C имеется минимум. Если же $H_0 > 0$ при смешении — образовании пар АВ - энергия раствора увеличивается, зависимость H от концентрации имеет максимум.

Таким образом, при сложении зависимостей H и $-TS$ получаются два принципиально разных варианта зависимости свободной энергии: зависимость имеет один глубокий минимум или на зависимости имеются перегибы с двумя минимумами и максимумом.



а) $H_0 = 0$,

б) $H_0 < 0$,

в) $H_0 > 0$

Зависимости свободной энергии Гиббса от концентрации твердого раствора при различном характере зависимости энтальпии смешения

Как было сказано ранее, **условием равновесия нескольких фаз** в многокомпонентной системе помимо равенства температуры и давления **является равенство химических потенциалов**:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots$$

При неравенстве химических потенциалов компоненты системы перераспределяются (компонент переходит в ту фазу, где его химический потенциал меньше) — при этом изменяется их концентрация в каждой из фаз и, соответственно, химический потенциал, т.к. химический потенциал – функция температуры, давления и концентрации. Переход происходит до тех пор пока **химические потенциалы каждого компонента в каждой фазе не уравниваются**

$$\mu_A^\alpha(P, T, C_A^\alpha) = \mu_A^\beta(P, T, C_A^\beta).$$

Химический потенциал $\mu_A = (\partial G / \partial C_A)_{P, T, N_B}$ является первой производной термодинамического потенциала по концентрации. Соответственно на графике зависимости $G = f(C)$ представляет скорость ее изменения либо наклон к кривой в каждой ее точке.

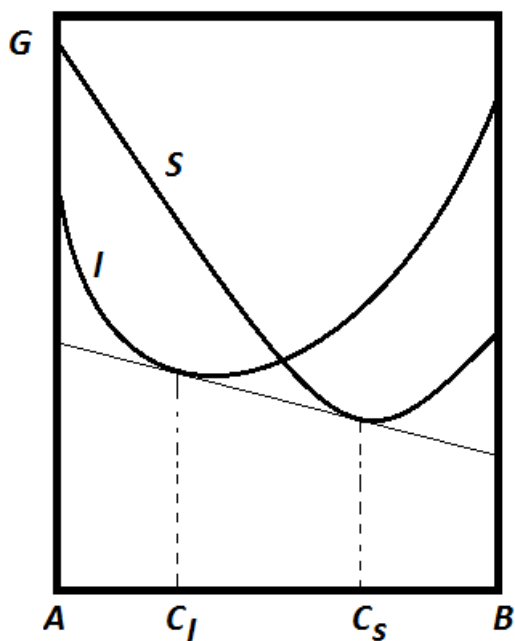
Как известно из аналитической геометрии, уравнение касательной к кривой $G(C)$, проведенной в точке $G^0(C_0)$, имеет следующий вид:

$$G = G^0(C_0) + (\partial G / \partial C_A)_{C_0} (C_A - C_0) \quad (1.54)$$

Найдя точки пересечения ее с ординатами компонентов, т. е. подставив $C_A = 0$ и $C_A = 1$, можно убедиться, что полученные выражения в точности соответствуют парциальным энергиям Гиббса соответствующих компонентов в фазе состава, описываемого точкой, в которой проведена касательная. (Точки пересечения касательной к зависимо-

сти энергии Гиббса фазы с осями ординат, отвечающим чистым компонентам, соответствуют химическим потенциалам этих компонентов в данной фазе.)

Отсюда легко получается и условие равновесия фаз. Равенство химических потенциалов $\mu_A^L = \mu_A^S$ и $\mu_B^L = \mu_B^S$ означает, что касательные к кривым $G(C)$ обеих фаз пересекают ординаты обоих компонентов в одних и тех же точках; но прямые, имеющие две общие точки, совпадают. Следовательно, на геометрическом языке **условие равновесия двух фаз означает, что к кривым $G_L(C)$ и $G_S(C)$ можно провести общую касательную, причем составы твердой и жидкой фаз, находящиеся в равновесии друг с другом, определяются точками касания общей касательной к обеим кривым свободной энергии.**



Условие равновесия двух фаз - общая касательная

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Для простоты рассмотрим систему $A - B$, в которой оба металла имеют одну и ту же кристаллическую структуру и образуют между собой непрерывные ряды жидких и твердых растворов. При температуре T_1 , когда все сплавы этой системы находятся в жидком состоянии, кривые зависимости свободной энергии жидких и твердых растворов от состава показаны на рис. 1.7. При любом составе свободная энергия минимальна для жидкого состояния.

При понижении температуры разница в значениях свободных энергий для жидких и твердых растворов любого состава уменьшится. В конце концов, при температуре T_2 – температуре плавления чистого компонента A – кривые коснутся, т. е. при этой температуре твердая и жидкая фаза компонента A находятся в равновесии, или имеют одну и ту же свободную энергию.

Дальнейшее понижение температуры до T_3 приведет к тому, что кривые свободных энергий пересекутся. Сплавы, имеющие составы от чистого A до X_S , имеют минимальные значения свободных энергий, если существуют в виде твердых растворов компонента B в A . Аналогично сплавы, находящиеся в интервале составов между чистым компонентом B и двойным сплавом X_L имеют минимальные значения свободной энергии, если существуют как жидкие растворы компонента A в компоненте B . Любой сплав, расположенный между точками X_S и X_L , будет иметь самые низкие значения свободной энергии, если он существует как смесь твердого раствора состава X_S и жидкого раствора состава X_L . Можно сказать, что при температуре T_3 твердая фаза определенного состава (X_S) находится в равновесии с жидкой фазой также определенного состава (X_L). Пока температура не меняется, составы равновесных твердой и жидкой фаз также остаются неизменными.

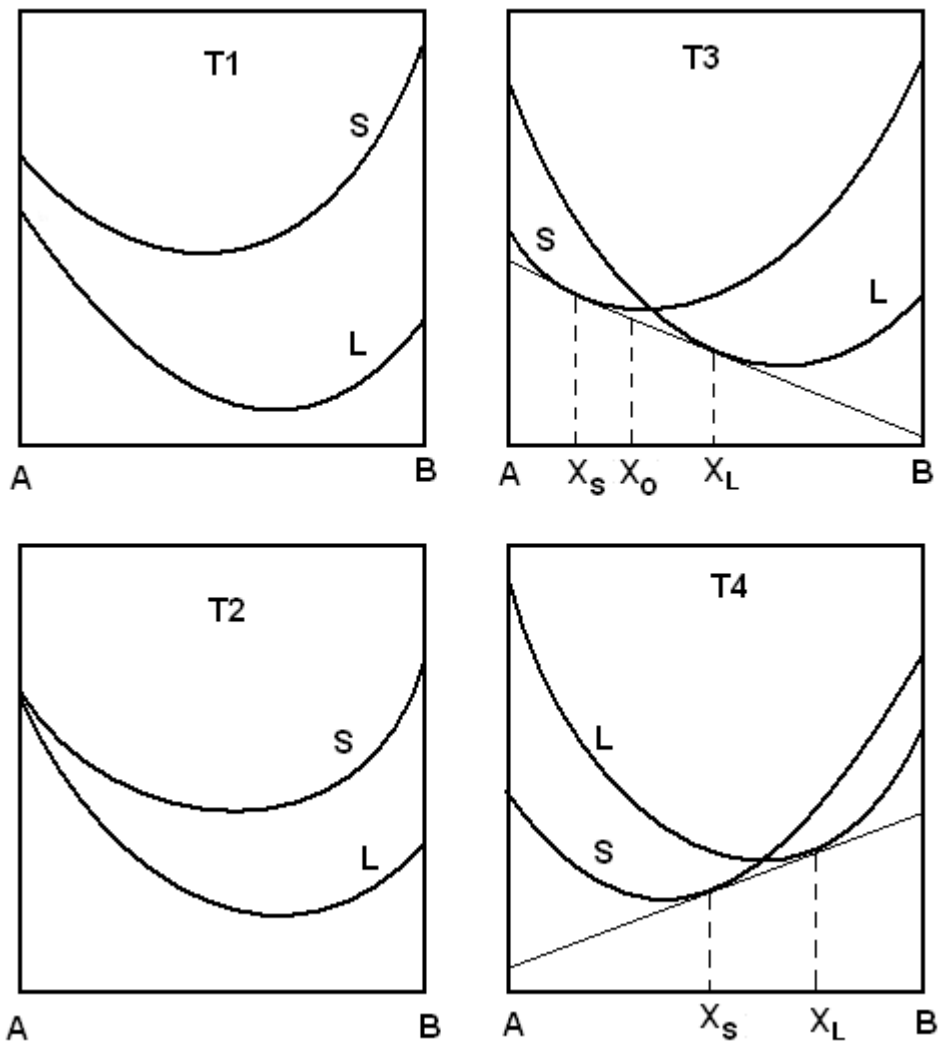


Рис. 1.7. Концентрационные зависимости энергии Гиббса
в двойной системе при температурах T_1 , T_2 , T_3 , T_4

Дальнейшее понижение температуры до T_4 приведет к такому взаимному расположению кривых свободных энергий, что точка их пересечения X будет перемещаться вправо; это сопровождается соответствующим сдвигом в том же направлении общей касательной, которая определяет составы жидкой и твердой фаз находящихся в равновесии друг с другом.

В результате дальнейшего понижения температуры перемещение кривых свободных энергий относительно друг друга приведет к тому, они сойдутся в одной точке, лежащей на ординате и соответствующей чистому компоненту B . Как и в случае чистого компонента A температура, при которой это произойдет, отвечает температуре плавления или кристаллизации компонента B , т. е. температуре при которой жидкая и твер-

дая фаза находятся в равновесии. В конце концов, наступит положение, при котором кривая свободной энергии твердых растворов окажется ниже кривой свободной энергии жидких растворов, т. е. при этой и всех более низких температурах рассматриваемая система существует как взаимные твердые растворы компонентов *A* и *B* друг в друге. Если составы твердой и жидкой фаз, находящиеся в равновесии друг с другом при различных температурах нанести на диаграмму в координатах состав - температура получается фазовая, или равновесная, диаграмма состояния, которая обобщает все сведения, вытекающие из проведенного выше анализа кривых свободной энергии (рис. 1.8).

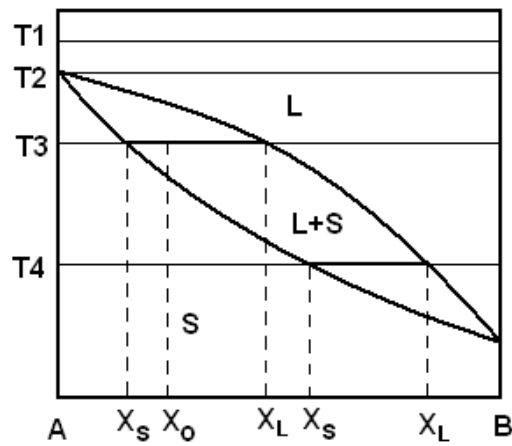


Рис. 1.8. Равновесная диаграмма состояния, соответствующая концентрационным зависимостям свободной энергии на рисунках

Если имеется возможность нескольких фазовых равновесий (рис. 1.9), то устойчивыми будут те из них, общие касательные которых, лежащие в своих двухфазных областях, проходят ниже остальных.

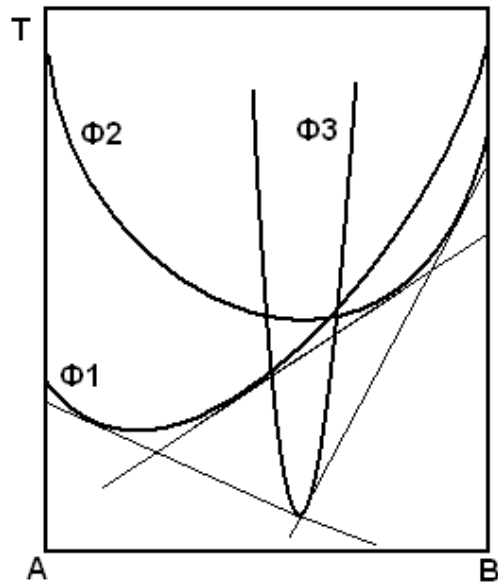


Рис. 1.9. Стабильные и метастабильные равновесия

Поэтому в случае, изображенном на рис. 1.9, стабильными будут равновесия $\Phi 1$ — $\Phi 3$ и $\Phi 3$ — $\Phi 2$, а равновесие между $\Phi 1$ и $\Phi 2$ может реализоваться только как метастабильное, если по каким-либо причинам оно устанавливается значительно быстрее, чем равновесия с участием фазы $\Phi 3$. Подобные ситуации возникают, например, при быстром охлаждении металлических расплавов.

Лекция 9

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД

Вернемся к классификации фазовых превращений, предложенной Гиббсом, а именно вспомним флуктуации второго типа, представляющие небольшие изменения в больших объемах, которые характеризуют гомогенные превращения. Наибольший интерес представляют реакции расслоения растворов, находящихся в состоянии неустойчивого равновесия, что характерно для фаз, состав которых находится в окрестностях максимума свободной энергии. В этом случае любая концентрационная флуктуация будет сопровождаться понижением свободной энергии, а значит усиливаться, т.е. система будет расслаиваться самопроизвольно по всему объему. Этот процесс носит название **спинодального распада**. Кроме спинодального распада, к гомогенным реакциям относятся некоторые процессы упорядочения.

Хотя из двойных диаграмм состояния следует только несколько потенциальных примеров равновесного спинодального распада в металлах, имеются многочисленные метастабильные реакции, которые могут проходить по непрерывному механизму.

При приближении к абсолютному нулю взаимная растворимость компонентов стремится к нулю, поскольку по теореме Нернста при $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$. Если энергия смешения атомов положительна $U_{AB} < \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$, следовательно, взаимодействие атомов одного и того же элемента сильнее, чем взаимодействие разноименных атомов, значит при снижении температуры будет происходить самопроизвольный распад исходного твердого раствора на два твердых раствора разной концентрации. Чем больше положительная энергия смешения, тем выше температура распада. В обратном случае, если энергия смешения атомов отрицательна $U_{AB} > \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$, при охлаждении, вследствие уменьшения энтропии, будет происходить упорядочение.

Диффузионный поток при спинодальном распаде направлен от низких концентраций к высоким (в отличие от обычных диффузионных процессов), т.е. в сторону, противоположную градиенту концентрации. Такая диффузия называется восходящей и характеризуется отрицательным коэффициентом диффузии.

Спинодальный распад возможен только, если концентрационные флуктуации приводят к снижению свободной энергии системы, т.е. в окрестностях максимума энергии Гиббса ($d^2G/dC^2 > 0$) между точками перегиба ($d^2G/dC^2 = 0$). В области, где $d^2G/dC^2 > 0$, превращение происходит только за счет роста зародышей (т.е. состояние является метастабильным) посредством нормальной диффузии, т.к. Малые концентрационные флуктуации приводят к росту энергии Гиббса системы. Т.е. **область спинодального распада ограничена составами, для которых $d^2G/dC^2 = 0$** (точками перегиба на зависимости энергии Гиббса от состава). Если значения составов, для которых $d^2G/dx^2 = 0$ при данной температуре, нанести на равновесную диаграмму состояния, получается кривая, называемая **спинодальной** или **спинодальной кривой**. При переходе через эту кривую кинетика превращения резко меняется.

Таким образом, на диаграмме состояния можно выделить две области внутри

двухфазной: центральную, находящуюся внутри спиновальной кривой (в этой области возможен спиновальный распад) и область между спиновальной кривой и пределом растворимости, где распад может протекать только за счет зародышеобразования. Сплавы, находящиеся в области температур и составов под спиновальной кривой распадаются намного быстрее сплавов, находящихся в области, где $d^2G/dC^2 > 0$.

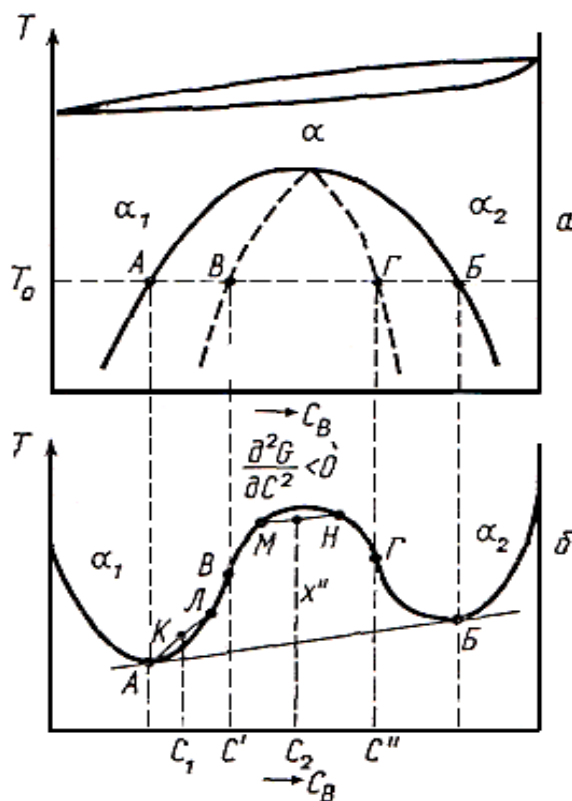


Рис. 10.1. Расслоение твердого раствора: *a* - диаграмма состояния системы с расслоением, *b* - изменение термодинамического потенциала расслаивающегося раствора в зависимости от состава

В наших рассуждениях не учитывалась упругая энергия при флуктуации, по-видимому, упругая энергия и обеспечивает некоторую устойчивость твердого раствора при пониженных температурах. Наличие напряжений приводит к сдвигу области спиновального распада к более низким температурам. Кривая, учитывающая упругую энергию при превращении, называется «когерентной» спиновалью.

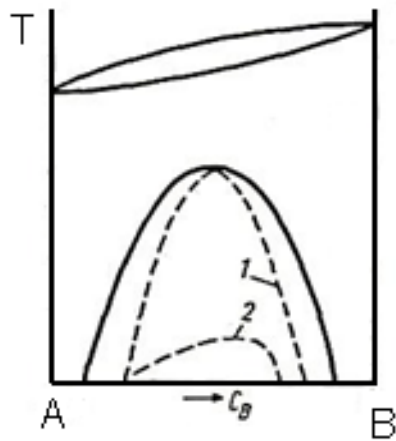


Рис. 10,2. Область спинопального распада на фазовой диаграмме:
 1 - «химическая» спинопаль, 2 - «когерентная» спинопаль

Различие между спинопальным распадом и обычным зарождением проиллюстрировано на рисунке. При зарождении образуется зародыш равновесного состава размера не меньше критического, который растет за счет нормальной диффузии. При спинопальном распаде в твердом растворе возникают флуктуационные волны концентрации. Длина такой волны определяется температурой распада сплава и составляет несколько десятков или сотен ангстрем. Возрастание амплитуды волны может происходить до полного расслоения твердого раствора.

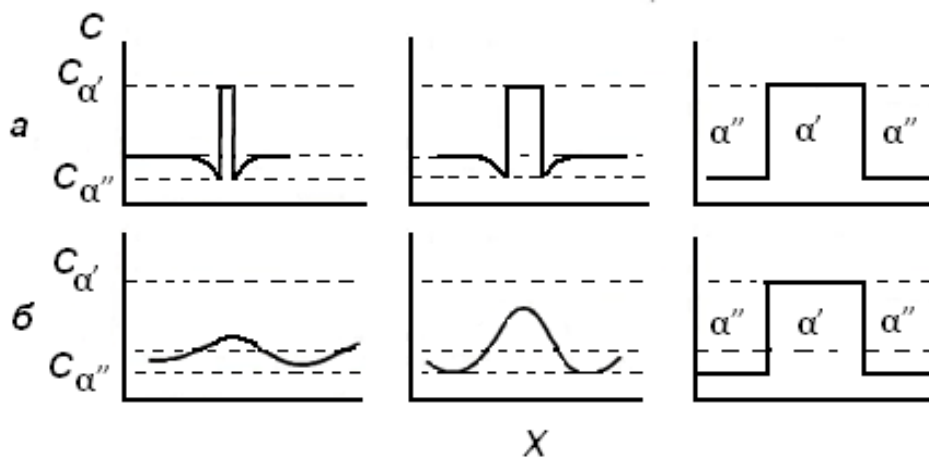


Рис. Изменение концентрации твердого раствора при образовании зародышей и при спинопальном распаде

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ

Большая часть фазовых превращений начинается с флуктуаций первого типа - образования физически различных центров, т.е. зарождения, после чего области, претерпевшие превращение, растут в окружающую их среду. Эти флуктуации рассматриваются в классической теории зародышеобразования. Любая (твердофазная) система в достаточно малых объемах считается устойчивой относительно малых флуктуаций. Причина этого обычно объясняется следующим образом: при фазовых превращениях отрицательному по знаку изменению **свободной энергии, обусловленному образованием некоторого объема более стабильной фазы** (или фаз), противостоит положительное по знаку изменение свободной энергии, происходящее вследствие **появления новой поверхности раздела фаз**.

Понятно, что эти макроскопические концепции не вполне применимы к зародышам, содержащим небольшое число атомов, и такое деление на объемную и поверхностную энергию совершенно произвольно. Тем не менее, подобный формализм оказывается полезным, хотя используемые при этом параметры, такие, как поверхностная энергия, нельзя приравнять к соответствующим макроскопическим свойствам.

Гомогенное зарождение

Основные выводы классической теории зарождения рассмотрим на примере затвердевания (кристаллизации) расплава. При охлаждении расплава ниже температуры плавления (T_m) наблюдается переход системы в твердое состояние. С термодинамической точки зрения это означает пересечение кривых изменения термодинамического потенциала жидкой и кристаллической фаз (рис. 5.1).

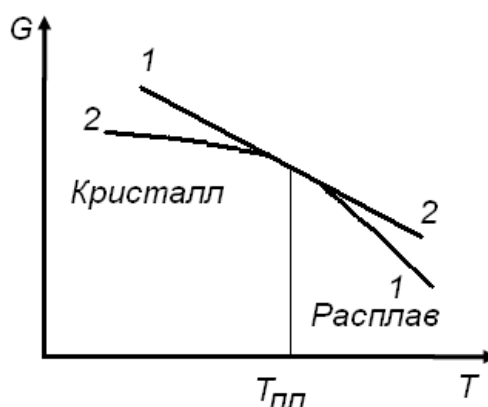


Рис. 5.1. Изменение свободной энергии фаз, то имеет место Гиббса жидкой (1) и твердой (2) фаз с изменением температуры

Затвердевание происходит путем зарождения и роста кристаллической фазы. Отрицательному по знаку изменению свободной энергии, обусловленному образованием некоторого объема более стабильной фазы (кристалла), противостоит положительное по знаку изменение свободной энергии, происходящее вследствие **появления новой поверхности раздела фаз**.

Зарождение новой фазы, происходящее совершенно случайным образом в разных местах объема исходной фазы, называют гомогенным. Можно рассчитать изменение термодинамического потенциала системы (ΔG) при образовании в расплаве такого зародыша при данной температуре T . Если зародыш сферический, то его объем равен $4/3\pi r^3$, а поверхность $4\pi r^2$ и, соответственно:

$$\Delta G = - 4/3\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (5.1)$$

где r - размер зародыша; ΔG_V - изменение термодинамического потенциала, связанное с образованием в расплаве зародыша единичного объема; σ - поверхностное натяжение.

Первое слагаемое в уравнении отвечает изменению свободной энергии, обусловленному образованием некоторого объема более стабильной (кристаллической) фазы и иногда называется “химической свободной энергией”. Второй член отражает вклад поверхностной энергии появившейся границы раздела и всегда положителен. Первый член имеет различный знак в зависимости от температуры.

Как видно на рис. 5.2, б спонтанный рост кристалла, который должен сопровождаться уменьшением свободной энергии, происходит только при температурах ниже температуры плавления T_m . При $T \geq T_m$ значение термодинамического потенциала системы увеличивается с ростом зародыша, что приводит к его распаду. При $T < T_m$ для зародыша существует критический радиус (r_k). Если размер зародыша меньше критического радиуса, происходит его самопроизвольный распад. При $r > r_k$ зародыш будет расти, так как это ведет к уменьшению термодинамического потенциала системы. Зародыш с радиусом r_k часто называют равновесным, он соответствует состоянию неустойчивого равновесия, любая флуктуация, приводящая к его росту или растворению, будет расти, и, соответственно, зародыш будет либо расти либо растворяться.

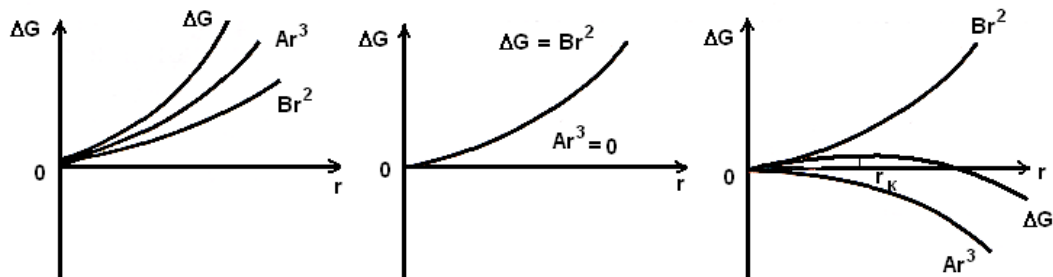


Рис. 5.2. Изменение термодинамического потенциала системы с увеличением размера зародыша r при различных температурах

$$a — T > T_m, \quad б — T = T_m, \quad в — T < T_m$$

Размер сферического зародыша r_k можно найти, приравняв к нулю первую производную от изменения термодинамического потенциала, т. е. из условия максимума функции:

$$d(\Delta G)/dr = -4\pi r_k^2 \Delta G_V + 8\pi r_k \sigma = 0, \quad (5.2)$$

$$r_k = 2\sigma/\Delta G_V. \quad (5.3)$$

Максимум ΔG , соответствующий свободной энергии, необходимой для образования зародыша критического размера r_k

$$\Delta G_k = (16\pi\sigma^3/3\Delta G_V^2), \quad (5.4)$$

Так как при $T \rightarrow T_m$, $\Delta G_V \rightarrow 0$, а σ имеет конечное значение, из уравнения (5.3) следует, что при температуре плавления $r_k \rightarrow \infty$. Это указывает на необходимость переохлаждения расплава, чтобы стал возможен процесс затвердевания. С увеличением переохлаждения критический размер зародыша быстро убывает.

Нужно заметить, что образования критического зародыша противоречит второму закону термодинамики, поскольку приводит к росту свободной энергии Гиббса. **Объяснением этого служит то, что рост зародыша является термической флуктуацией. Поскольку зародышеобразование обусловлено термическими флуктуациями, скорость зарождения пропорциональна частоте их возникновения.** В состоянии равновесия при заданных P и T вероятность термической флуктуации (p) с заданной энергией ΔG и, соответственно, скорость зарождения (V) задается соотношением:

$$V \sim p = \exp(-\Delta G_k/RT), \quad \text{где } \Delta G_k = (16\pi\sigma^3/3\Delta G_V^2),$$

$$\Delta G_V = \Delta H_V(T_m - T)/T_m$$

$$p = \exp(-(16\pi T_m \sigma^3 / 3\Delta H_V^2 (T_m - T)^2 RT))$$

Исходя из вышеизложенного, можно ожидать, что скорость зародышеобразования I будет изменяться так, как показано на рис. 5.3, т. е. При относительно небольшом понижении температуры в какой-то момент очень быстро возрастая от ничтожно малой до некоторой значительной величины. При малых переохлаждениях $T \approx T_m$, $\Delta G_V \rightarrow 0$, $\Delta G_k/RT \rightarrow \infty$, $\exp(-\Delta G_k/RT) \rightarrow 0$, скорость зародышеобразования настолько мала, что вещество не может кристаллизоваться даже

при длительных выдержках. При низких температурах $T \rightarrow 0$, $\Delta G_k/RT \rightarrow \infty$, $\exp(-\Delta G_k/RT) \rightarrow 0$, скорость также мала. Так что часто можно говорить о критическом переохлаждении, необходимом для обеспечения заметной скорости зародышеобразования.

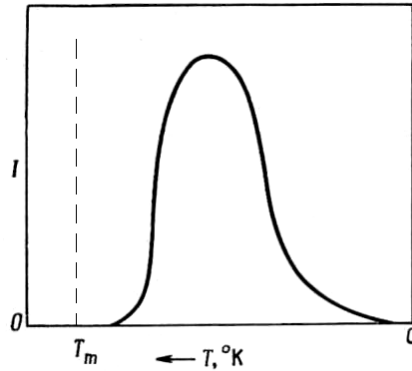


Рис. Качественная картина изменения скорости зарождения в зависимости от температуры

Было обнаружено, что максимальное переохлаждение ΔT_{max} для большей части жидкостей превышает $0,15T_m$, (для металлов с гранцентрированной или объемцентрированной кубическими решетками $\Delta T_{max}/T_m \sim 0,18$).

Гетерогенное зародышеобразование

В формальной теории гетерогенного зародышеобразования обычно принимается, что зародыш, образующийся на инородной подложке, имеет куполообразную форму, обладающую сферической симметрией, и характеризуется равновесным контактным углом смачивания θ (рис. 5.4). Выражение для критического размера зародыша при гетерогенном зарождении имеет вид:

$$r_k = \sigma_{23} (2 - 2\cos\theta - \sin^2\theta \cos\theta) / 2\Delta G_v, \quad (5.8)$$

где σ_{23} - поверхностное натяжение на границе раздела зародыш - подложка; θ - угол смачивания.

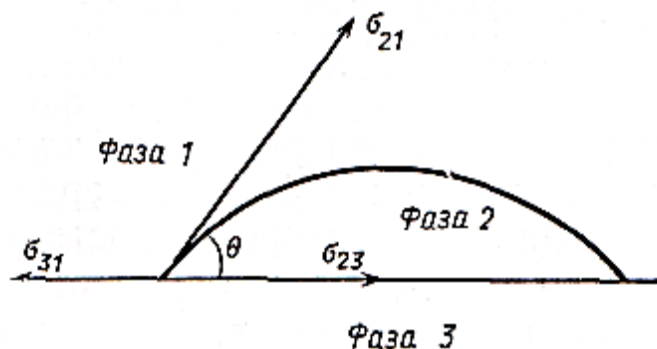


Рис. 5.4. Гетерогенное зародышеобразование

При полном несмачивании подложки расплавом $\cos\theta = -1$ и уравнение (5.8) совпадает с уравнением (5.3) для гомогенного зарождения. При полном смачивании $\cos\theta = 1$, а $r_k = 0$, т.е. все зародыши размером отличным от нуля растут. Другими словами, стимулирующее действие готовых поверхностей раздела возрастает с уменьшением краевого угла.

При определенной ориентировке грани кристалла, на которой происходит образование зародыша, и соприкасающейся с ней грани зародыша расстояния между атомами по обе стороны поверхности раздела могут быть близки, а коэффициент поверхностного натяжения мал. В этом случае говорят об эпитаксиальном соответствии кристаллов. При несовпадении расстояний между атомами на сопрягаемых поверхностях атомы смещаются из равновесных положений, уменьшая несоответствие. Это повышает свободную объемную энергию зародыша, но снижает поверхностную энергию на границе раздела практически до нуля. Ориентированная кристаллизация широко используется в технике для получения различного рода кристаллов.

На рисунке ниже показан фактор корреляции энергетического барьера при гетерогенном зарождении в зависимости от угла смачивания при зарождении на границе, на стыке зерен и на тройном стыке.

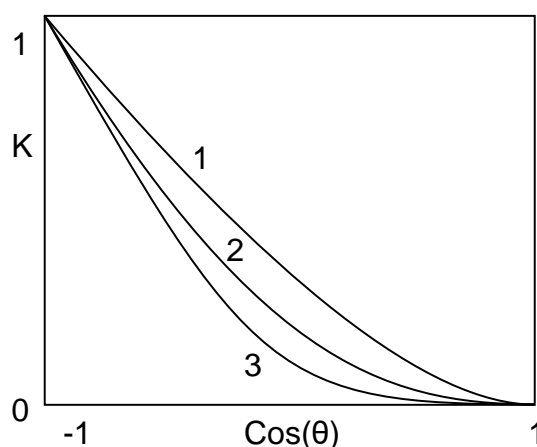


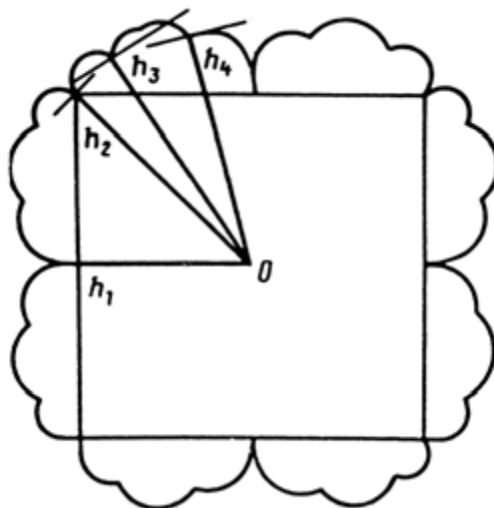
Рис. Корреляция ($K = \Delta G_k^{zem} / \Delta G_k$) величины энергетического барьера при гетерогенном зарождении (1- зарождение на границе зерна, 2- на стыке двух зерен, 3- на тройном стыке).

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Присоединение к равновесному зародышу хотя бы одного атома приведет к снижению свободной энергии системы и к дальнейшему его росту. Рост единственного зародыша приводит к образованию монокристалла. Если рост кристалла не затруднен какими-либо причинами, то образуются плоские поверхностные грани.

Равновесная форма кристалла

При равновесии поверхность раздела, параллельная какой-либо из кристаллографических плоскостей с низкими индексами (наиболее плотноупакованной), будет обладать минимальной энергией. При анизотропии поверхностной энергии (когда плоскости разных направлений обладают различной поверхностной энергией) развивается фasetочный огианенный рост, - плоскости огранки кристалла совпадают с плоскостями минимальной энергии (построение Вульфа). В противоположном случае образуется равновесная форма, удовлетворяющая $\min S/V$ т.е. сфера.



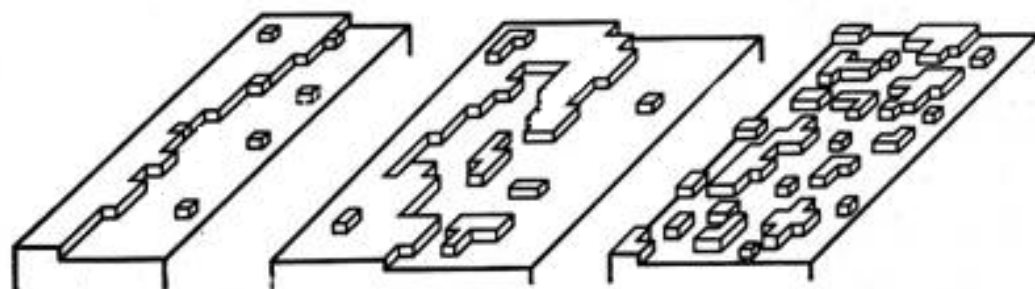
Построение Вульфа

Плоскости, обладающие минимумом поверхностной энергии и формирующие грани кристалла, называются сингулярными. При воздействии извне могут формироваться другие плоскости. Плоскости, имеющие малый угол отклонения от сингулярных, называются вицинальными. Вицинальные плоскости на атомарном уровне оказываются неровными - они состоят из террас сингулярных плоскостей.



В структуре атомарно-гладких границ принято рассматривать следующие элементы: ступенька, уступ, слой, излом (узел), адатом (добавочный атом). В общем случае рост кристалла можно представить как достраивание неполного атомного слоя на растущей поверхности. Присоединение атомов (адатомов) происходит в наиболее энергетически выгодные позиции (уступы, ступеньки), что приводит к движению ступеньки к краю кристалла, где она исчезает, образуя завершённую кристаллическую поверхность (слой). На сформированной поверхности происходит образование нового двумерного зародыша (адатом). Процесс образования адатома, уступа или излома требует повышенной энергии и может быть рассмотрен как процесс зарождения, т.е. требует прохождения энергетического барьера. В зависимости от условий кристаллизации и типа вещества поверхность растущего кристалла (или граница раздела кристалл/жидкость) может быть атомарно гладкой или диффузной. Если зарождение происходит редко (высокий энергетический барьер) каждая ступенька имеет время для роста – продвижения к краю кристалла – кристалл растёт гранями. Если зарождение происходит легко, новые ступени зарождаются до завершения пласта, имеет смысл говорить о диффузной границе – кристалл образует округлую форму. При диффузной границе изменение плотности/структуры на границе между твердой и жидкой фазами происходит не резко, а непрерывно в пределах области толщиной в несколько межатомных расстояний.

Реальная кристаллизация осложняется множеством факторов, искажающих внешнюю форму кристаллов.



атомарно-гладкая граница

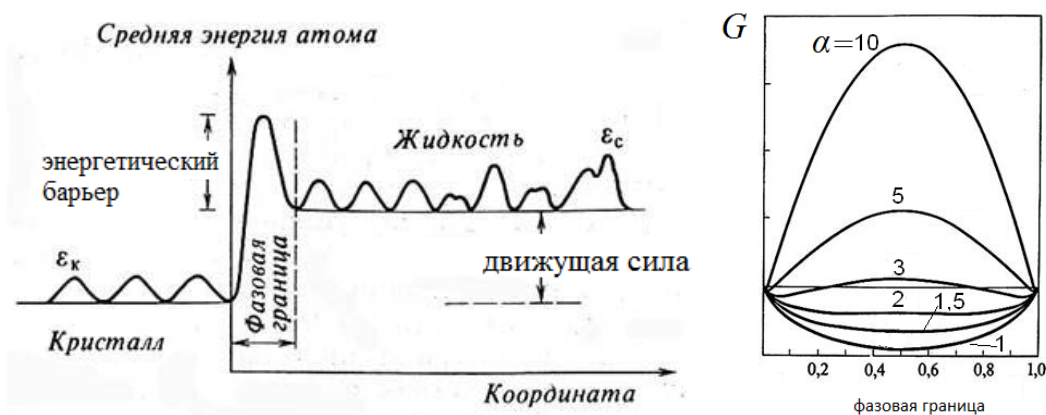


диффузная граница

При равновесии поверхность раздела, параллельная какой-либо из кристаллографических плоскостей с низкими индексами, будет обладать минимальной энергией будучи смещена на любое целое число плоскостей решетки. Все положения, промежуточные между такими равновесными положениями, соответствуют повышенной свободной энергии. Это возрастание свободной энергии вызывает сопротивление равномерному перемещению границы раздела и приводит к тому, что для продвижения границы раздела перпендикулярно самой себе необходима некоторая критическая движущая сила. Чем более диффузной является граница раздела, тем меньше должна быть эта движущая сила.

Свободная энергия поверхности раздела может быть схематически представлена синусоидой.

$\alpha = H_m/kT_m$ - фактор - энтропии, где H_m - энтальпия плавления, T_m - температура плавления, k - постоянная Больцмана. α является критерием перехода между гладкой и шероховатой поверхностью. Если $\alpha > 2$, то поверхность является атомно-гладкой, для нее реализуется механизм послойного роста и кристаллы растут в виде многогранников, если же $\alpha < 2$, то поверхность должна быть диффузной шероховатой, развиваться путем нормального роста и в результате кристаллы приобретают округлую форму, соответствующую форме поверхности изотерм кристаллизации. Для большинства металлов энтропия плавления $\approx 1,2 k$, т.е. $\alpha = 1,2$ поверхность шероховатая, форма округлая, для кремния $\approx 3k$, образуются грани.



В концепции диффузной поверхности раздела твердая фаза отделена от жидкой несколькими атомными слоями. Изменение плотности на границе между твердой и жидкой фазами происходит не резко, а в пределах области толщиной в несколько межатомных расстояний. Эта переходная область и является той областью, которая обеспечивает минимальное значение свободной энергии всей системы.

Можно выделить два основных механизма продвижения поверхности раздела: *Атомарно-гладкие границы* - При малых движущих силах, изменение свободной энергии, необходимое для продвижения данной грани кристалла в нормальном направлении, больше, чем движущая сила, и поверхность может продвигаться вперед только за счет бокового движения ступеней, источником которых служит или винтовая

дислокация, или какое-либо место грани, в котором происходит образование двумерных зародышей. Некоторые области поверхности при этом не претерпевают никакого изменения и не перемещаются в направлениях, перпендикулярных самим себе, за исключением тех моментов, когда через них проходит в боковом направлении ступенька.

Диффузные границы - Второй механизм наблюдается при больших движущих силах. В этих случаях для продвижения поверхности в нормальном направлении нет необходимости в ступенях, т.е. каждый малый участок поверхности обладает способностью непрерывного изменения, ведущего в совокупности к продвижению всей поверхности.

Скорость движения межфазной границы при кристаллизации расплава

Для того чтобы рассчитать скорость равномерного перемещения поверхности раздела, рассмотрим кривую изменения свободной энергии вблизи резкой границы раздела (рис. 5.5). Предполагается, что после пересечения границы атомы без труда находят места для осаждения.

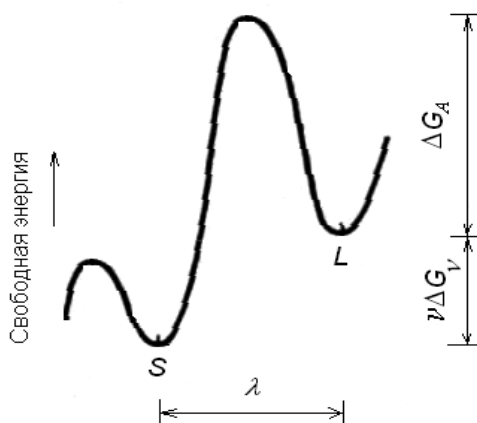


Рис. 5.5. Изменение свободной энергии атомов вблизи резкой поверхности раздела расплав (L) - кристалл (S)

Чтобы пересечь границу в направлении от L к S , атом должен приобрести некоторую энергию активации ΔG_A . При этом частота переходов в рассматриваемом направлении будет равна:

$$v_{LS} = v_0 \exp(-\Delta G_A/kT),$$

а частота переходов в противоположном направлении равна

$$v_{SL} = v_0 \exp[-(\Delta G_A + \Delta G_v)/kT] = v_0 \exp(-\Delta G_A/kT) \exp(-\Delta G_v/kT),$$

Результирующая частота переходов от L к S будет $v = v_{LS} - v_{SL}$, откуда для скорости затвердевания V имеем:

$$V = \lambda v = \lambda v_0 \exp(-\Delta G_A/kT) (1 - \exp(-\Delta G_v/kT))$$

где λ - расстояние, проходимое поверхностью раздела за время, в течение которого атом изменяет свое состояние.

При малых движущих силах ($\Delta G_v/kT \ll 1$) **скорость роста пропорциональна величине движущей силы:**

$$V = \lambda v_0 \exp(-\Delta G_A/kT) (\Delta G_v/kT) \quad V \sim \Delta G_v$$

При малых переохлаждениях δT уравнение (5.11) может быть упрощено:

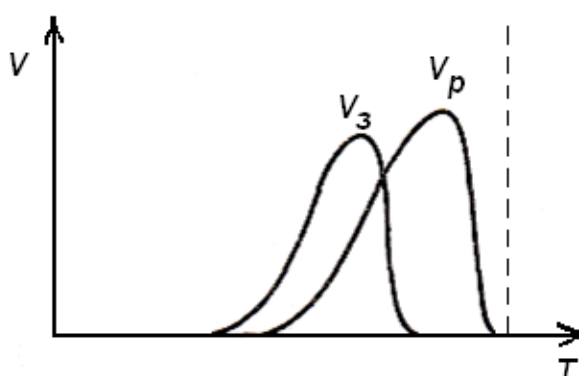
$$V = \mu \delta T \quad (5.12)$$

Т.е. скорость движения пропорциональна переохлаждению. Константа скорости μ - мобильность границы, в случае металлов лежит в интервале $1 \div 100$ см/с·град. Простое линейное соотношение между скоростью роста и движущей силой может не выполняться в случае, если коэффициент аккомодации (доля атомов, которые покинув старое место немедленно встроились в новую фазу) не постоянен.

При больших движущих силах перескоки атомов преимущественно происходят только в одну сторону и **скорость движения межфазной границы определяется энергией активации перескока (диффузионной подвижности).**

$$V = \lambda v_0 \exp(-\Delta G_A/kT),$$

С увеличением движущей силы (переохлаждения) скорость затвердевания V сначала увеличивается линейно, затем проходит через максимум и после этого уменьшается.



Температурные зависимости скоростей зародышеобразования V_z и роста V_p

Обычно в расплаве появляется и растет много зародышей, и скорость кристаллизации будет определяться как скоростью зарождения, так и скоростью роста. Например, **при небольшой скорости образования зародышей и большой скорости их роста получается поликристалл с крупными зернами, в противном случае - с мелкими зернами.** Зависимости скоростей зародышеобразования и роста от переохлаждения показаны на рис. 5.9. Зависимости имеют одинаковый вид, с той лишь разницей, что максимум на кривой скорости роста лежит ближе к температуре плавления. При малых переохлаждениях скорость роста возрастает практически линейно, а с увеличением переохлаждения начинает падать из-за снижения подвижности атомов.

На макроуровне поверхность кристаллизации будет плоской лишь при положительном градиенте температур в расплаве (рис. 5.8.) В этом случае образующийся выступ попадает в область температур выше T_m и расплавляется. При отрицательном градиенте температуры, который может возникать, например, из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации, выступы оказываются устойчивыми и образуют ячейки и дендриты.

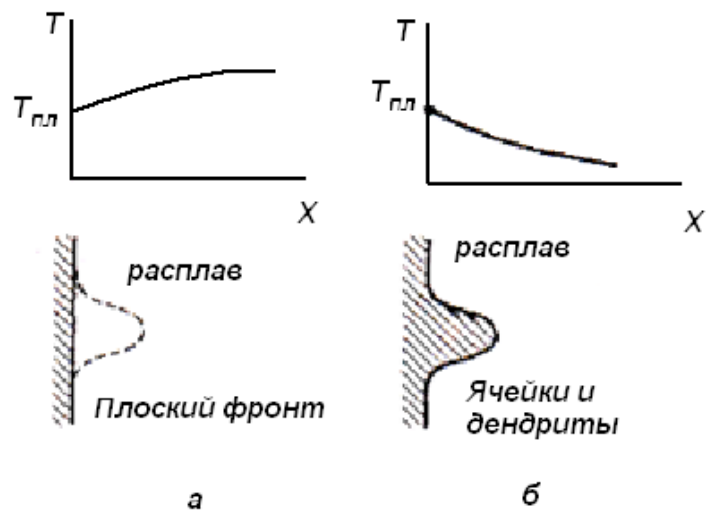


Рис. 5.8. Форма фронта кристаллизации при положительном (а) и отрицательном (б) градиентах температуры в расплаве вблизи границы раздела кристалл - расплав

Лекция 7

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Как и в процессе кристаллизации из расплава, при фазовых превращениях в твердом состоянии возможно гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Гомогенный зародыш появляется в результате флуктуации состава и концентрации дефектов. Гетерогенное зародышеобразование проявляется преимущественно в местах с дефектной структурой: на свободной поверхности кристалла, на границах зерен, двойников, на дефектах упаковки и скоплениях дислокаций и вакансий. **Заметная роль дефектов структуры в зародышеобразовании - отличительная черта твердофазных превращений.** Одно и то же фазовое превращение может происходить как путем гомогенного, так и гетерогенного зародышеобразования.

Второй важной особенностью фазовых превращений в твердом состоянии является **возникновение внутренних напряжений при образовании и росте зародышей новой фазы.** Причиной этих напряжений является несоответствие кристаллических решеток на границе раздела фаз, а также возможные различия удельных объемов.

Поэтому в уравнение изменения свободной энергии системы при образовании зародыша для твердофазных процессов необходимо добавить члены, учитывающие дефектность исходной структуры и упругую энергию:

$$\Delta G = V\Delta G_V + S\sigma + V\Delta G_S - V\Delta E_d, \quad (6.1)$$

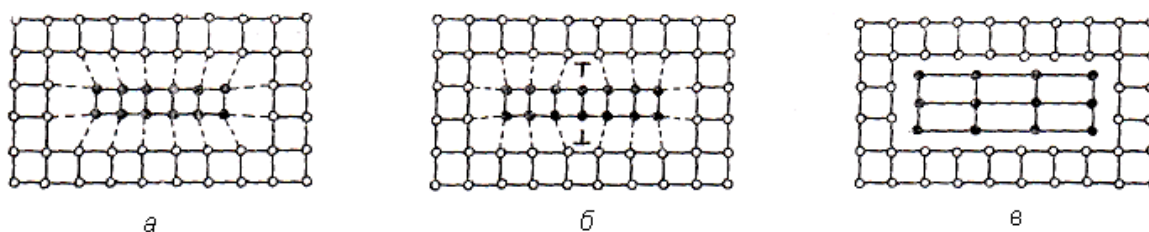
где V и S - объем и площадь поверхности зародыша; ΔE_d - энергия, обусловленная наличием дефектов в структуре, ΔG_S - изменение термодинамического потенциала, связанное с возникновением упругих напряжений. Появление дополнительных членов не изменяет характера зависимости свободной энергии от размера зародыша, а лишь несколько изменяет его критический размер.

Определяющее влияние на относительный вклад 2-го и 3-го членов уравнения (6.1) в общее изменение свободной энергии оказывает **строение межфазной границы зародыш — матрица.**

Межфазные границы

Рассмотрим строение основных типов межфазных границ и его влияние на изменение энергии системы.

Как говорилось ранее все границы в твердом теле можно разделить на три группы: когерентные - границы совпадения (а), полукogerентные (б) и некогерентные (в).



Если выделяется фаза, изоморфная матрице или отличающаяся от нее только распределением атомов по узлам решетки, как при упорядочении, **возможно образование когерентной границы**. Такая граница обычно является плоской, причем ряды и плоскости атомов не разрываются при переходе границы, а лишь смещаются на небольшие расстояния. Обычно когерентность обеспечивается за счет упругой деформации матрицы и зародыша. Степень упругой деформации возрастает с увеличением размеров зародыша. Поэтому полностью когерентные границы значительных размеров между кристаллами редки, а зародыши, как правило, имеют форму пластин. Подобные границы могут образовывать и различные по структуре фазы, если расположение и количество атомов на соприкасающихся гранях совпадают.

Рассмотрим изменение термодинамического потенциала, связанное с возникновением упругих напряжений на **когерентной границе**. При образовании зародыша с похожим как в матрице расположением кристаллографических плоскостей, но отличающимся межплоскостным расстоянием возникает упругая энергия:

$$\Delta G_s^{coh} = \varepsilon^2 \mu V / (1 - \nu)^2$$

где V объем новой фазы, ν – коэффициент Пуассона, μ – модуль сдвига, ε – смещение. Для полностью когерентной фазы $\varepsilon = \delta$, $\delta = (a^{\alpha 0} - a^{\beta 0}) / a^{\beta 0}$, $a^{\alpha 0} - a^{\beta 0}$ – атомные расстояния матрицы и зародыша в свободном от напряжений состоянии и, соответственно, δ – их относительная разница.

Упругая энергия при образовании когерентного зародыша компенсируется снижением его поверхностной энергии, которая на порядок ниже, чем при образовании некогерентного зародыша.

Рост новой фазы приводит к увеличению упругой энергии на границе. В тот момент когда напряжение превысит модуль сдвига, происходит срыв когерентности за счет образования дислокаций несоответствия и, соответственно, релаксация напряжений ($\varepsilon = \delta - d$). - **граница становится полукogerентной**. Хотя при этом заметно повышается поверхностная энергия за счет увеличения энергии дислокаций, упругая энергия границы резко уменьшается. Возможно найти концентрацию дислокаций, приводящую к минимуму общей энергии.

Образование когерентных и полукogerентных границ возможно и при

сопряжении различных структур. Например, превращение в кобальте идет при когерентности α и β фаз, сопрягающихся по базисной плоскости в гексагональной структуре $\{0001\}_\alpha$ и по плоскости $\{111\}_\beta$ в гранецентрированной кубической структуре фазы β . Такое закономерное сопряжение кристаллических решеток зародыша и матрицы по определенным плоскостям характерно для превращений в твердом состоянии и является еще одной их особенностью.

Полное несовпадение кристаллических решеток зародыша и матрицы приводит к **формированию некогерентных границ**. Некогерентные зародыши имеют гораздо большую поверхностную энергию, однако, напомним, что причиной возникновения упругих напряжений может быть не только различие в межплоскостных расстояниях на когерентной границе, но и различие в удельных объемах исходной и образующейся фаз, что не зависит от типа границы. Форма таких зародышей определяется анизотропией поверхностной энергии и может быть игольчатой, пластинчатой или равноосной.

Упругая энергия, связанная с различием удельных объемов матрицы и выделяющейся фазы, может быть оценена как:

$$\Delta G_s = 2 \mu^\alpha C [(V^\beta - V^\alpha)/V^\beta]^2$$

где, $C = 3K^\beta / (3K^\beta + 4\mu^\alpha)$, K – модуль объемной упругости, μ – модуль сдвига. Очевидно, что чем выше различие в удельных объемах исходной и новой фаз, тем выше упругая энергия.

ν - Коэффициент Пуассона (обозначается как ν или μ) характеризует упругие свойства материала. При приложении к телу растягивающего усилия оно начинает удлиняться (то есть продольная длина увеличивается), а поперечное сечение уменьшается. Коэффициент Пуассона показывает, во сколько раз изменяется поперечное сечение деформируемого тела при его растяжении или сжатии. Для абсолютно хрупкого материала коэффициент Пуассона равен 0, для абсолютно упругого — 0,5.

K – Модуль объёмной упругости или *Модуль объёмного сжатия* (K) характеризует способность объекта изменять свой объём под воздействием всестороннего нормального напряжения (объёмного напряжения), одинакового по всем направлениям (возникающего, например, при гидростатическом давлении). Он равен отношению величины объёмного напряжения к величине относительного объёмного сжатия.

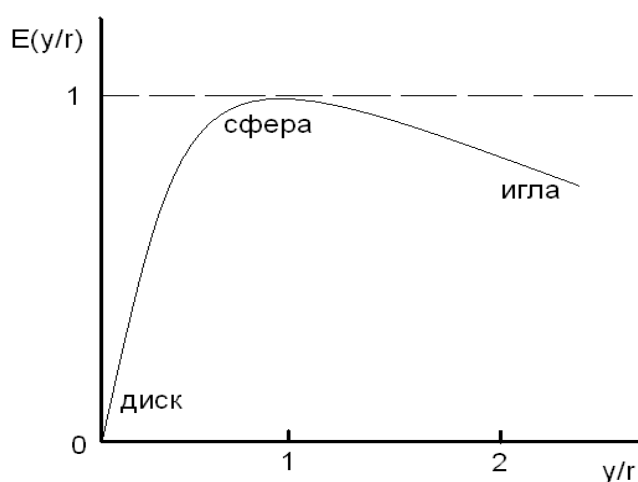
μ - Модуль сдвига или модуль жесткости характеризует способность материала сопротивляться изменению формы при сохранении его объёма; он определяется как отношение напряжения сдвига к деформации сдвига, определяемой как изменение прямого угла между плоскостями, по которым действуют касательные напряжения.

Упругая энергия снижается если частицы новой фазы имеют форму, отличную от равноосной (шарообразной). Если принять, что частица имеет форму эллипсоида, где y – ось эллипсоида, а r – его радиус вдоль оси вращения, то упругая энергия, вызванная разницей удельных объемов изменится соответственно коэффициенту $E(y/r)$.

$$\Delta G_S = 2 \mu^\alpha C [(V^\beta - V^\alpha)/V^\beta]^2 E(y/r)$$

$E(y/r)$ изменяется от 0 до 1 в зависимости от формы зародыша, эта зависимость приведена на рисунке. При $y/r=1$ выделение имеет форму шара, при этом упругая энергия максимальна ($E(y/r)=1$). Если размер частицы в двух измерениях (r) намного превышает ее размер в третьем (y): $y/r=0$ то частица приобретает форму диска или пластины, и упругая энергия при ее образовании стремится к 0, т.к. $E(y/r)=0$. Также снижение упругой энергии происходит при образовании частиц игольчатой формы.

Однако шар обладает минимальной поверхностью при заданном объеме, что соответствует минимальной поверхностной энергии, таким образом, форма выделяющихся частиц отражает компромисс между минимумами поверхностной и упругой энергий. Если разница удельных объемов фаз мала, то и упругая энергия имеет небольшой вклад и форма новой фазы определяется минимумом поверхностной энергии; соответственно, фаза имеет форму шара. При большой разнице удельных объемов форма выделений будет в большей степени определяться минимумом упругой энергии и иметь пластинчатую или игольчатую форму.



Зависимость коэффициента упругой энергии в зависимости от формы зародыша.

Как уже было сказано, заметная роль дефектов структуры в зародышеобразовании отличительная черта твердофазных превращений. Зарождение преимущественно происходит в местах с дефектной структурой, где энергетические затраты на формирование поверхности зародыша снижаются: на свободной поверхности кристалла, на границах зерен, двойников, на дефектах упаковки и скоплениях дислокаций, вакансий, примесных атомов. В существующих комплексах дефектов атомы могут быть координированы похожим образом как в зарождающейся фазе.

Образование метастабильных фаз

Низкие значения поверхностной энергии на когерентных и полуккогерентных границах раздела зародыш - матрица часто служат причиной появления и роста не стабильной фазы, соответствующей абсолютному минимуму свободной энергии системы, а зародышей метастабильной фазы, образование которой приводит систему в состояние с относительным минимумом свободной энергии.

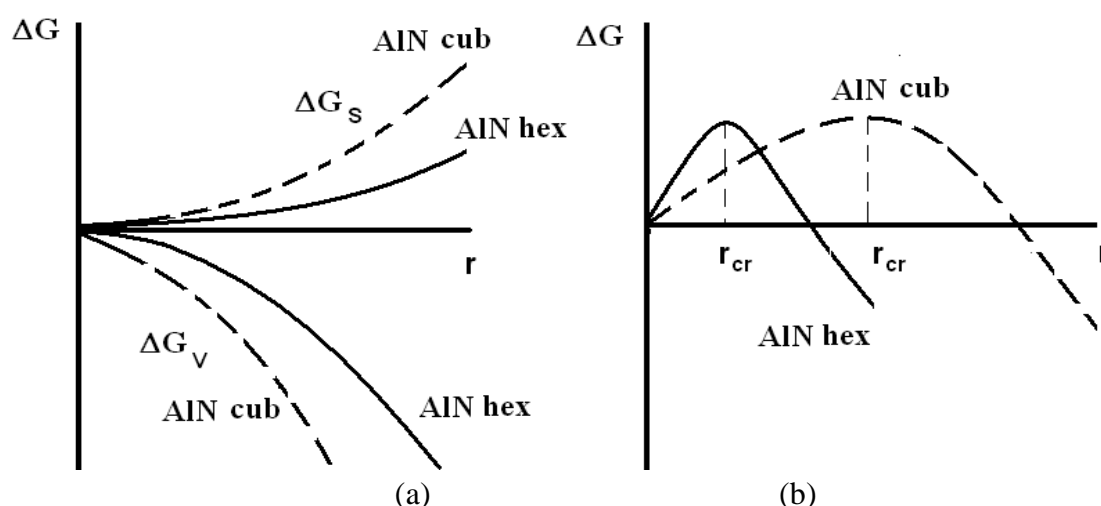


Рис. Зависимость изменения свободной энергии системы при образовании зародыша новой фазы от радиуса зародыша. (a) — отдельно показаны зависимости поверхностной энергии (всегда положительна) (ΔG_s) и «химической» энергии (ΔG_v), обусловленной разницей в термодинамических потенциалах исходной и новой фаз (отрицательна, если новая фаза обладает меньшей свободной энергией), (b) — изменение суммарной свободной энергии $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$. AIN_{cub} — стабильная (равновесная) фаза. AIN_{hex} — метастабильная фаза.

Снижение свободной энергии при образовании метастабильной фазы всегда меньше, чем при образовании стабильной фазы. Однако значения поверхностной энергии на границе матрицы с зародышами той или другой фазы могут существенно

различаться. Если решетка стабильной фазы резко отличается от решетки матрицы и нет направлений соответствия, образующаяся граница некогерентная с высокой поверхностной энергией, что является причиной высокого энергетического барьера образования данной фазы. В таком случае образуются метастабильные фазы, структура которых часто близка к структуре матрицы, что делает возможным образование когерентной или полукogerентной границы с низкой поверхностной энергией.

Если выигрыш в поверхностной энергии перекроет проигрыш в объемной свободной энергии, то работа образования критического зародыша для метастабильной фазы будет ниже, что приведет к большой скорости зарождения этой фазы в матрице. При существовании в системе нескольких метастабильных фаз очередность их образования определяется величиной энергетического барьера, преодолеваемого системой при зарождении новой фазы. В последнюю очередь появляется стабильная фаза, так как энергия активации ее образования самая высокая.

Растворимость любой метастабильной фазы в матрице всегда выше растворимости стабильной фазы (рис. 6.1). После образования в матрице кристаллов стабильной фазы β , возле них устанавливается равновесная концентрация C_a . Эта концентрация меньше предела растворимости C_a' ранее образовавшейся метастабильной фазы β' , поэтому фаза β' должна раствориться и исчезнуть.

В случае большой разницы в химическом составе стабильной фазы и матрицы для ее зарождения необходимы большие флуктуации концентрации, а для роста зародышей - большой диффузионный массоперенос. Метастабильные фазы обычно ближе по составу к матрице, поэтому их образование более выгодно особенно при низких температурах, когда замедлены диффузионные процессы.

Зарождение когерентных или полукogerентных переходных фаз происходит в основном на дислокациях, а стабильных на большеугловых границах зерен. Зарождение на дислокациях дает меньшее снижение поверхностного натяжения, но метастабильные фазы имеют меньшую поверхностную энергию и этого оказывается достаточно.

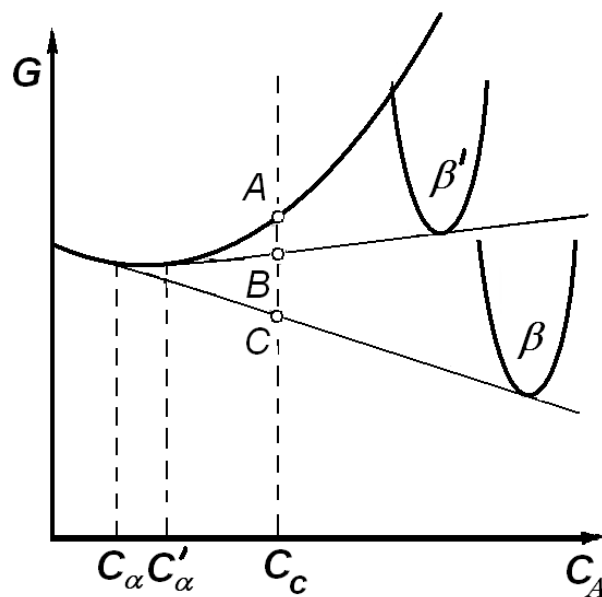


Рис. 6.1. Энергия Гиббса матрицы – α ,
стабильной – β и метастабильной – β' фаз

Если зародыши когерентны или полукogerентны, энергия упругой деформации тем больше, чем больше несоответствие решеток. При разнице атомных диаметров компонентов твердого раствора $<3\%$ форма когерентных выделений сферическая, а при разнице $>5\%$ форма определяется минимумом упругой энергии и частицы новой фазы имеют вид пластин. Иногда выделения обладают иглообразной формой. Для некогерентных выделений упругая деформация определяется различием объемов фаз и максимальна для сферического зародыша. При образовании выделения в форме диска она минимальна. Поскольку когерентные зародыши имеют низкую поверхностную энергию и, следовательно, малые критические размеры, образование их при распаде пересыщенного раствора предпочтительно. Однако упругая энергия растет с увеличением объема когерентного зародыша. Поэтому, если напряжения не будут сняты, рост выделений прекратится. Напряжения могут сниматься путем «отрыва» зародыша от матрицы с образованием некогерентной границы. Рост некогерентных зародышей продолжается с соблюдением условия минимума напряжений в матрице, чем и определяется форма зародышей и их ориентация относительно матрицы.

Когерентная выделяющаяся фаза имеет большие значения свободной энергии, чем стабильная β' -фаза, из-за дополнительных упругих напряжений в решетке. Поэтому β' -фаза находится в равновесии с твердым раствором более высокой концентрации, чем фаза β (см. рис. 8.8).

Возможность таких переходов с образованием метастабильных фаз широко

используется в промышленности для получения сплавов с высокими прочностными и упругими свойствами. Метастабильный пересыщенный твердый раствор, полученный закалкой, может распадаться уже при комнатной температуре и даже ниже ее в зависимости от состава сплава и степени дефектности его структуры.

Процесс распада при комнатной температуре носит название естественного старения. Впервые это явление наблюдалось Вильмом при исследовании свойств сплава алюминия с медью и марганцем. Твердость сплава возрастала по мере выдержки при комнатной температуре. Впоследствии это было связано с образованием в пересыщенном, твердом растворе скоплений атомов легирующих элементов - кластеров. Кластеры, которые можно обнаружить структурными методами исследований, называют зонами Гинье-Престона (ГП). Зона ГП - это участок исходного твердого раствора, обогащенного одним из элементов, имеющий ту же решетку, что и матричный раствор, но деформированную из-за различия атомных диаметров компонентов. Зона ГП не имеет определенных границ и полностью когерентна с матрицей. На рис. 8.9. показана модель зоны Гинье - Престона в твердом растворе меди в алюминии. В то же время это не концентрационная флуктуация. Зоны Гинье - Престона можно рассматривать как самостоятельную промежуточную метастабильную фазу, так как они устойчивы длительное время, коагулируют подобно частицам фаз механизмом растворения - осаждения, т. е. крупные зоны растут за счет более мелких, имеют линию сольвуса на диаграмме состояния. Поэтому зоны ГП можно считать как «предвыделениями», так и когерентными выделениями новой фазы.

Кластеры образуются диффузионным путем, причем скорость диффузии в этом процессе на несколько порядков выше экстраполированной с высоких температур по закону Аррениуса. Такую высокую скорость связывают с наличием в закаленном сплаве неравновесных вакансий, которые не успевают аннигилировать на стоках при охлаждении и образуют комплексы с атомами растворенного элемента.

Значительные упругие напряжения, возникающие при формировании зон Гинье-Престона, приводят к существенному изменению свойств сплава. На начальных стадиях старения заметно повышается электросопротивление и твердость.

Для более быстрого достижения максимальной твердости сплава старение осуществляют при повышенных температурах и называют его искусственным старением. Типичный вид изменения твердости сплавов, при искусственном старении приведен на рис. 8.10. Падение твердости на поздних стадиях процесса соответствует разупрочняющему старению, или перестариванию. Наличие максимума твердости объясняется рядом причин. Падение твердости может наблюдаться из-за коагуляции частиц, замены менее стабильных выделений более стабильными, исчезновения упругих напряжений в результате потери когерентности на границе раздела выделения и матрицы и т. п.

В большинстве сплавов на зонах ГП образуются зародыши метастабильной фазы с промежуточной структурой между матрицей и равновесной фазой. Иногда таких фаз может быть несколько (рис. 8.11). Промежуточные и стабильные фазы зарождаются гетерогенно на дефектах структуры в отличие от зон Гинье-Престона, зарождающихся гомогенно. Образование более стабильных выделений может осуществляться различными путями. Если разница в структуре выделений невелика, может происходить аллотропический переход в пределах выделения без участия матрицы, например переход (зоны ГП — θ'') в системе Al - Cu. Второй способ - зарождение более стабильных фаз на выделениях менее стабильной фазы. Зарождение более стабильной фазы может происходить и совершенно независимо от выделений менее стабильных фаз и зон ГП.

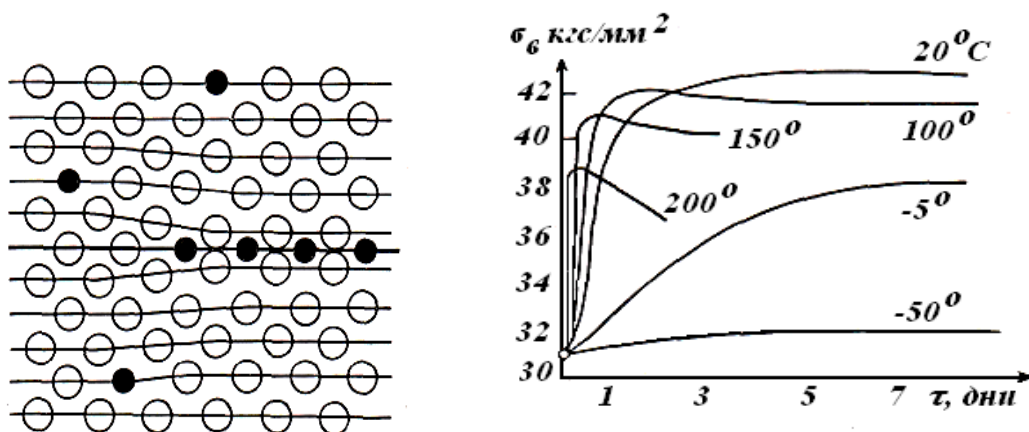


Рис. 8.9. Зона Гинье-Престона

Рис. 8.10. Изменение прочности сплавов при старении

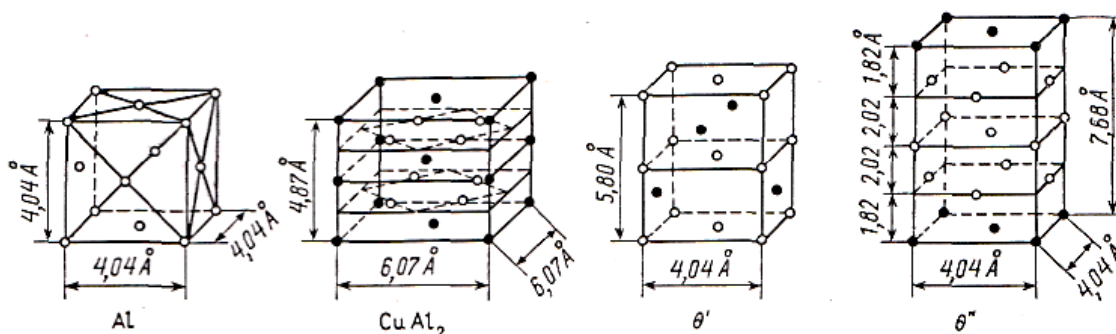


Рис. 8.11. Промежуточные фазы при старении
твёрдого раствора меди в алюминии

Завершает старение коагуляция дисперсных выделений. Движущей силой процесса укрупнения является разность свободных энергий частиц, обусловленная их неодинаковыми размерами. Так как свободная энергия более мелких частиц

выше, концентрация α -твердого раствора, находящегося с ними в равновесии, тоже выше, чем для крупных выделений (рис. 8.12). Возникающий градиент концентрации выравняется за счет диффузии, что приводит к растворению мелких частиц и росту более крупных. Коагулируют не только выделения стабильных фаз, но также и частицы метастабильных фаз и зоны Гинье-Престона.

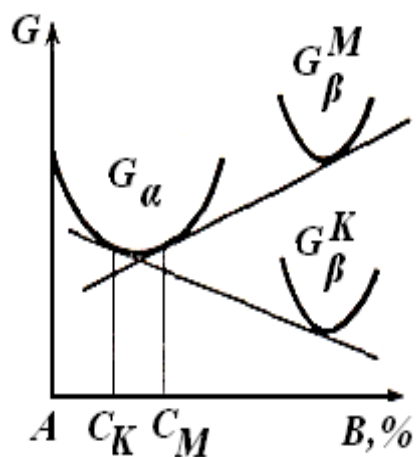


Рис. 8.12. Зависимость растворимости от кривизны поверхности раздела фаз

Процессы роста в твердой фазе.

Рассмотрим процессы роста в твердой фазе. Протекание многих превращений в твердом состоянии, которые начинаются с образования зародышей, зависит от термически активируемого перемещения атомов, необходимого для последующего роста этих зародышей. В типичных превращениях этого рода новая фаза растет за счет старой путем относительно **медленной миграции межфазной границы, скорость которой определяется диффузией и сильно зависит от температуры.** Реакция вплоть до завершения может протекать изотермически при некоторой фиксированной температуре, а претерпевшие превращение области обычно не испытывают сколько-нибудь существенных изменений формы. Превращения этого рода известны под названием процессов "зарождения и роста"/термоактивируемых/диффузионных в отличие от мартенситных превращений, которые не являются термически активируемыми.

Однако необходимо отметить, что и в случае мартенситных превращений рост также начинается с образования зародышей. **Возможность мартенситных превращений определяется правильным расположением атомов в кристаллах и возможностью перехода от одного расположения к другому путем координированного перемещения атомов.** Большая часть атомов имеет после превращения тех же самых соседей (лишь по-иному расположенных), и процесс роста в данном случае формально эквивалентен деформационному превращению одной решетки в другую, которое протекает таким образом, что деформация в достаточно малых областях является однородной. При этом претерпевающие превращение области изменяют свою форму и могут быть опознаны, например, по искажениям, которые они вызывают на первоначально плоской полированной поверхности. Превращение обычно захватывает только отдельные участки твердого тела и протекает с высокой скоростью, не зависящей от температуры. Однако степень превращения в большинстве случаев определяется только температурой и не увеличивается со временем изотермической выдержки.

Первоначально мартенситные превращения рассматривались как бездиффузионные в том смысле, что для их протекания не требуется обмена атомов местами, и большая часть атомов лишь смещается относительно друг друга на расстояния, не превышающие межатомные. Эта концепция, в об-

шем, верна, но теория кристаллографии мартенситных превращений применима к более широкому классу превращений, которые все характеризуются одним общим свойством: **тепловой энергии недостаточно, чтобы обеспечить за время превращения миграцию атомов больше, чем на несколько меж-атомных расстояний, по крайней мере, для атомов некоторых из присутствующих компонентов.**

Скользящие границы

Структура поверхности раздела между претерпевшей превращение областью и окружающей ее матрицей часто тесно связана с механизмом роста. В случае мартенситного превращения граница должна быть способна перемещаться под действием соответствующих «движущих» напряжений даже при очень низких температурах. Это перемещение не требует термической активации, если только не встречаются какие-либо препятствия, и такую границу можно назвать скользящей.

При перемещении полностью когерентной границы захватываемая область кристалла претерпевает деформацию, величина которой определяется кристаллографическим соотношением между решетками. В процессе роста граница между двумя фазами перемещается. Это движение является консервативным, если все атомы (или эквивалентные точки решетки) пройденной границей области встраиваются в область продукта, и неконсервативным, если это условие не удовлетворяется. Очевидно, что необходимым условием того, чтобы граница была **скользящей, является консервативный характер ее движения.** Когда между фазами могут существовать **скользящие когерентные или полукogerентные границы, возможны мартенситные превращения.**

Кристаллографические особенности мартенситных превращений присущи также некоторым переходам типа порядок беспорядок. Хотя в этих случаях граница между упорядоченной и неупорядоченной областями в принципе является скользящей, скорость ее движения должна быть ограничена скоростью взаимного обмена местами соседних атомов разного сорта.

Нескользящие границы

Нескользкие границы могут перемещаться только последовательно, принимая различные промежуточные конфигурации, характеризующиеся повышенной свободной энергией, так что **движению таких границ способствуют термические флуктуации**, и при достаточно низких температурах скорость этого движения становится пренебрежимо малой. Нескользкая граница может разделять как области одинакового состава, так и области различного состава.

В первом случае (области одинакового состава) скорость роста обычно определяется процессами, протекающими в непосредственной близости от поверхности раздела, и соответствующее превращение является процессом, контролируемым поверхностью раздела. Поскольку процессы, определяющие скорость роста, не зависят от положения поверхности раздела, линейные размеры растущей частицы в данном случае будут пропорциональны продолжительности роста этой частицы.

Когда фазы, участвующие в превращении, имеют различный состав, для поддержания роста требуется миграция атомов различных компонентов по направлению к границам растущей области или от них. Если граница очень малоподвижна даже при наличии больших движущих сил, то ее скорость по существу может не зависеть от скорости диффузии, и процесс, как и в первом случае, будет контролироваться процессами на поверхности раздела.

Противоположный предельный случай соответствует относительно подвижной границе, скорость движения которой определяется целиком скоростью требуемого перераспределения компонентов. В этом случае рост является процессом, контролируемым диффузией, так что скорость роста изменяется по параболическому закону, и линейные размеры частицы будут пропорциональны квадратному корню из времени роста.

С увеличением размера частицы новой фазы увеличивается потребность в "подводе/отводе" атомов различных компонентов к ее границе, т.е. протяженность диффузионного поля вокруг растущей частицы увеличивается с увеличением ее размеров. Отсюда следует, что рост частицы может контролироваться процессами на поверхности раздела на ранних стадиях (рост зародыша) и диффузией, когда частица становится крупнее.

В случае некоторых превращений в твердом состоянии (эвтектоидный распад, прерывистое выделение) в однофазной матрице происходит рост

двухфазного продукта распада. Исходная фаза и продукт распада имеют один и тот же средний состав, но продукт распада состоит из чередующихся пластин (ламелей), различающихся по структуре и составу. В этом случае скорость роста оказывается линейной функцией времени. Подобные превращения часто описываются как контролируемые диффузией, однако диффузия происходит вдоль границы матрица - двухфазный продукт.

Классификация фазовых превращений по типу роста (по Кристиану)

Процессы, протекающие при фазовых превращениях, чрезвычайно сложны и многообразны. Соотношение между различными типами фазовых превращений, о которых упоминалось выше, по механизму роста показано в виде схемы, предложенной Дж.Кристианом, на рис. 4.2. Сюда включены также некоторые родственные процессы (рекристаллизация), не являющиеся фазовыми превращениями.

Кроме того, в основу классификации фазовых превращений в твердом состоянии можно положить сравнение состава и структуры фаз до и после превращения. Классификация твердофазных процессов в гомогенной системе по этому принципу представлена на рис. 4.3.



Рис. 4.2. Классификация фазовых превращений (по Кристиану).

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

(термоактивируемый рост)

Рост новой фазы может контролироваться процессами на границе либо диффузией в объеме. При полиморфных превращениях, затвердевании и рекристаллизации, протекающих в чистых материалах, единственным атомным процессом является движение атомов через поверхность раздела - процесс на границе раздела. В реакциях зарождения-роста, в которых материнская и новая фазы имеют разные составы, происходит два последовательных процесса: диффузия на дальние расстояния (много больше межатомных) - диффузионная стадия, и термоактивируемый атомный перенос через поверхность раздела - процесс на границе раздела (поверхностная стадия).

Так как эти две реакции — диффузионная и поверхностная стадии — являются последовательными, наиболее медленная из них будет контролировать скорость превращения в целом.

Превращения без переноса вещества

В качестве примера для первого типа реакций рассмотрим полиморфные превращения по нормальному (не мартенситному механизму).

Нормальное превращение осуществляется по кинетике подобной той, которая была установлена для процесса кристаллизации. Рост области новой фазы состоит в присоединении к новой фазе атомов, находящихся непосредственно вблизи поверхности раздела, причем отдельные акты присоединения не зависят друг от друга (рис. 7.1, а).

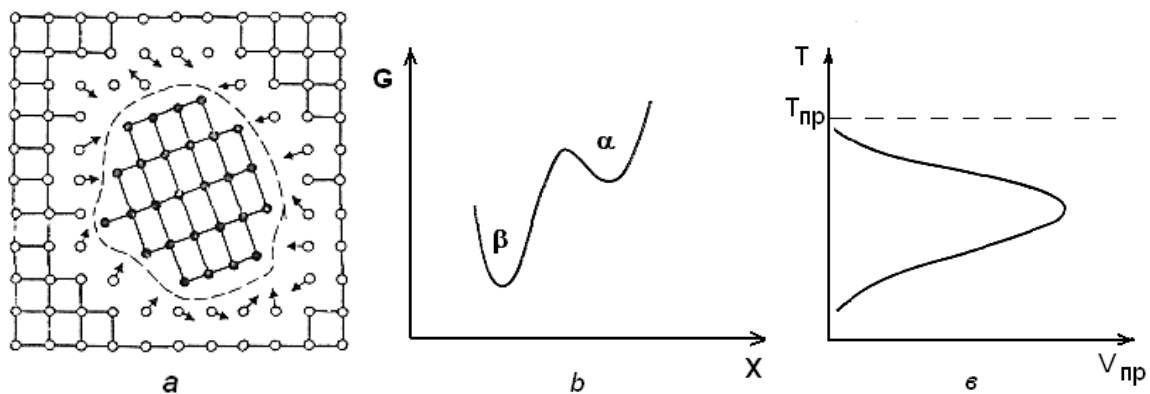


Рис. 7.1. Нормальный механизм роста зародыша (а), энергетика (б) и кинетика (в) роста

В процессе перехода атома возникающие конфигурации промежуточных

состояний имеют повышенную свободную энергию по сравнению с исходным состоянием, т. е. элементарный акт превращения связан с переходом через потенциальный барьер (рис. 7.1, б). Скорость нормального превращения поэтому изменяется с температурой, подобно скорости кристаллизации, и с понижением температуры проходит через максимум (рис. 7.1, в).

Массивные превращения

К типу превращений, в которых не требуется перераспределение компонентов, можно отнести массивные превращения. Массивное превращение идет по нормальному механизму в сложнелегированных сплавах без перераспределения компонентов во время превращения. Результатом превращения является пересыщенная низкотемпературная фаза. При этом зерна не имеют четких границ, а выглядят как бесформенные массивы (откуда и название). Массивное превращение реализуется, когда в системе затруднены диффузионные процессы. При их развитии в ходе превращения его скорость резко падает.

Диффузионное перераспределение компонентов в сплаве состава C_0 при температуре T_0 (рис. 9.7, а) должно приводить к выделению из γ -твердого раствора фазы α с составом C_1 , причем это превращение идет с понижением свободной энергии от A до B (рис. 9.7, б). Если скорость диффузионных процессов замедлена, то состав фазы α будет изменяться в зависимости от степени протекания диффузионных процессов по линии $KВ$, а фазы γ — по линии $АЛ$. При полном отсутствии диффузионных процессов оказывается возможным переход γ -фазы в α -фазу с составом C_0 , причем превращение сопровождается снижением свободной энергии от A до B . Выигрыш в энергии возможен лишь в области составов, где энергия γ -фазы выше, чем у α -фазы (составы $C_1 — C_n$ на рис. 9.7, б). Расположение этой области на диаграмме состояния показано на рис. 9.7, а (заштриховано).

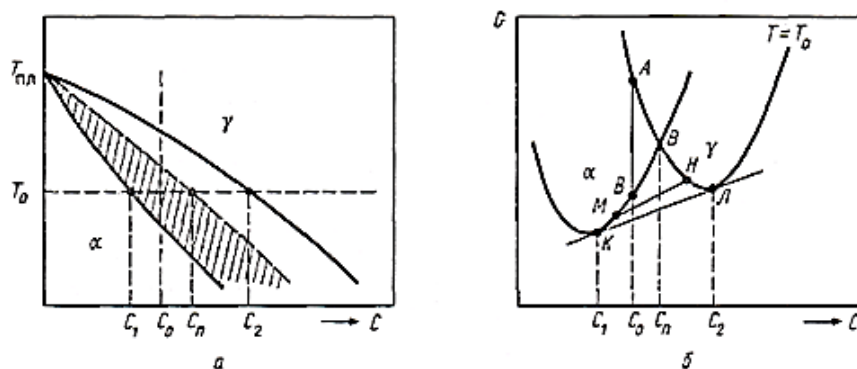


Рис. 9.7. Массивное превращение: а - область превращения, б - энергетика процесса

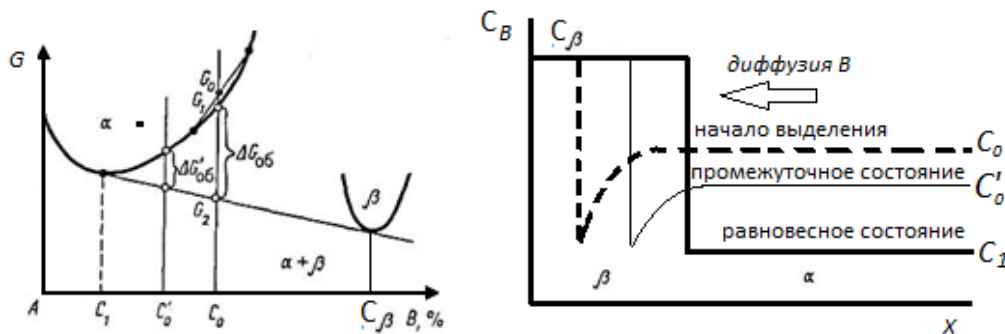
Превращения, требующие переноса вещества

Когда появление новой фазы связано с изменением состава, превращение может контролироваться как процессами на границе раздела, так и скоростью диффузии атомов одного из компонентов к растущему кристаллу.

Диффузионные превращения такого типа подразделяют на непрерывные и прерывистые. Ярким примером непрерывных превращений является распад пересыщенного твердого раствора - старение. К прерывистым превращениям относятся прерывистый распад твердого раствора и эвтектоидное превращение.

Непрерывные выделения

Распад пересыщенного твердого раствора наблюдается в системах с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Если состав исходного твердого раствора C_0 , то его свободная энергия G_1 больше свободной энергии для двухфазной смеси того же состава G_2 . Разность ($G_2 - G_1$) является движущей силой распада. Нетрудно заметить, что малые флуктуации состава приводят к повышению свободной энергии системы от G_1 до G_0 и лишь при больших флуктуациях типа (C_1) свободная энергия понижается. Следовательно, чтобы начался распад и протекал самопроизвольно, необходимо образование зародышей новой фазы.



Термодинамика распада

Схема непрерывного распада пересыщенного твердого раствора

При непрерывном механизме рост второй фазы (β) из пересыщенной матрицы (α) происходит за счет диффундирующего к границе раздела компонента В, при этом происходит постепенное (непрерывное) изменение концентрации твердого раствора (матрицы) до значения, соответствующему равновесному. В результате превращения неравновесная исходная фаза переходит в равновесную двухфазную структуру: $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$.

Лекция 10

Прерывистый распад

К реакциям, обсуждаемым в этом разделе, относятся все реакции, которые происходят на движущемся фронте реакции, и в результате которых образуется равновесный двухфазный продукт, структурированный в пластинчатые колонии. По типу образующегося продукта данные реакции также называются прерывистыми или ячеистыми. Примерами таких превращений являются эвтектоидная реакция и прерывистый распад перенасыщенного твердого раствора.

Эвтектоидный распад

При эвтектоидном распаде обычная реакция включает переход $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$. Поскольку α и β образуются одновременно, но имеют различный состав и структуру, морфологическая картина при распаде представляет собой чередование слоев, так как одновременное выделение может протекать лишь при диффузии на малые расстояния. Наиболее ярким примером является "перлитная" реакция — распад аустенита γ в сплаве $Fe - C$, содержащем 0.8 % C, на феррит α и цементит Fe_3C .

В подавляющем большинстве случаев реакция начинается с зарождения на границах зерен, двойников с последующим ростом внутрь зерна (см. рис. 8.7, *г*). Прерывистый распад может проходить при очень низкой температуре со скоростями, на несколько порядков превышающими скорости, рассчитанные из предположения об объемной диффузии компонентов. Скорость роста может определяться и объемной диффузией и граничной диффузией вдоль фронта превращения. В обоих случаях пути диффузии уменьшаются с уменьшением расстояния между пластинами, однако это приводит к увеличению поверхностной энергии.

Рассмотрим механизм прерывистого распада на примере перлитного превращения. Рост колонии начинается с образования феррита или перлита на границе зерна аустенита. Зародыш может иметь когерентную или полукogerентную границу с аустенитом на границе зерна (например, $\gamma 1$), что значительно облегчает зарождение. Однако когерентные границы обладают меньшей подвижностью за счет затрудненного перехода атомов через нее. В таком случае продвижение реакционного фронта идет внутрь соседнего зерна (например, $\gamma 2$), которое, естественным образом, имеет некогерентную границу с зародившимся цементитом (ферритом), некогерентная граница в общем случае имеет большую подвижность. Аустенит в окружении цементита обедняется углеродом, что способствует образованию феррита. Феррит также имеет некогерентную легко подвижную границу с аустенитом зерна $\gamma 2$. Таким образом, **происходит одновременный рост двух фаз в одном направлении посредством перераспределения компонента (C) в исходной матрице вдоль фронта реакции.** Состав образованных фаз с течением времени не меняется. Перераспределение компонентов осуществляется посредством объемной диффузии в матрице (γ) и по границам зерен γ/α и γ/β . Соответственно, рост колонии определяется

скоростью перераспределения компонентов и межпластинчатым расстоянием. Большое расстояние приводит к меньшей скорости реакции, так как требует диффузии на большие расстояния. Однако увеличение площади межфазных границ с уменьшением межпластинчатого расстояния накладывает энергетические ограничения на его уменьшение. Можно сделать вывод о зависимости межпластинчатого расстояния от величины движущей силы или от переохлаждения.

$$\lambda \sim 1/\Delta T.$$

То есть чем больше движущая сила превращения, тем меньше межламельлярное расстояние. С увеличением переохлаждения расстояние между пластинами уменьшается.

Уменьшение расстояния вместе с обычным экспоненциальным снижением коэффициента диффузии с температурой означает, что скорость эвтектоидного роста с переохлаждением вначале увеличивается, достигает максимума и затем быстро уменьшается в температурном интервале, в котором диффузия становится очень медленной. Эта качественная картина справедлива всегда и имеет большое значение, например, при термообработке. Однако, расстояния между пластинами, рассчитанные из предположения об объемной диффузии компонентов, оказываются намного меньше экспериментальных. По-видимому, основной причиной этого является граничная диффузия параллельно фронту роста колонии, которая, как, правило, протекает со скоростью, намного превышающей скорость объемной диффузии.

Для понимания процесса на рис 8.9. приведена схема превращения, проходящего изотермически при переохлаждении ΔT ниже эвтектоидной температуры (рис. 8.10.). Экстраполяция фазовой диаграммы дает составы γ , находящиеся в равновесии с α и β — $C_\gamma(\alpha)$ и $C_\gamma(\beta)$, а также эквивалентные значения для α — $C_\alpha(\gamma)$ и $C_\alpha(\beta)$.

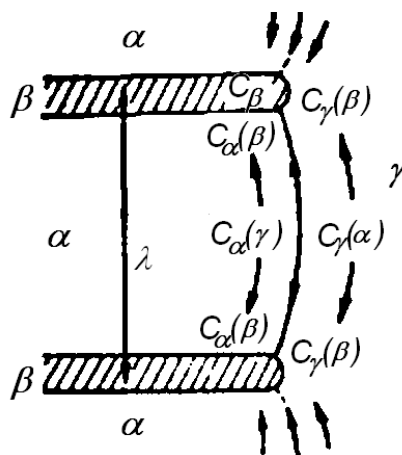


Рис. 8.9. Рост пластинчатой структуры $\alpha+\beta$ идущий с изменением состава $C_\gamma(\alpha)$, $C_\gamma(\beta)$ в γ -фазе и состава $C_\alpha(\gamma)$ в α -фазе, которое является движущей силой реакции

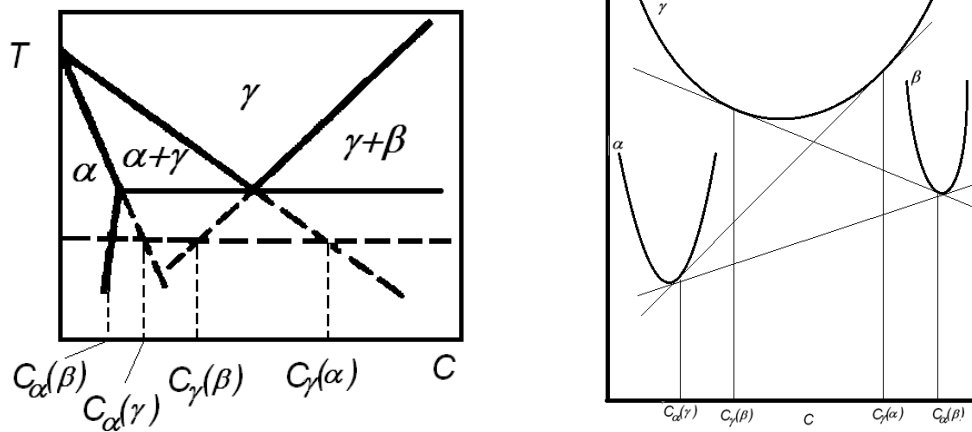


Рис. 8.10. Равновесная фазовая диаграмма, иллюстрирующая причину возникновения концентрационных изменений на рис. 8.4.

Рис. Диаграмма зависимости свободной энергии от состава

В до- и заэвтектоидных сплавах эвтектоидному распаду предшествует выделение избыточной фазы. При больших степенях переохлаждения выделения первичных кристаллов может не происходить и образуется так называемый квазиэвтектоид, который имеет концентрацию, отличающуюся от эвтектоидной (рис. 8.11).

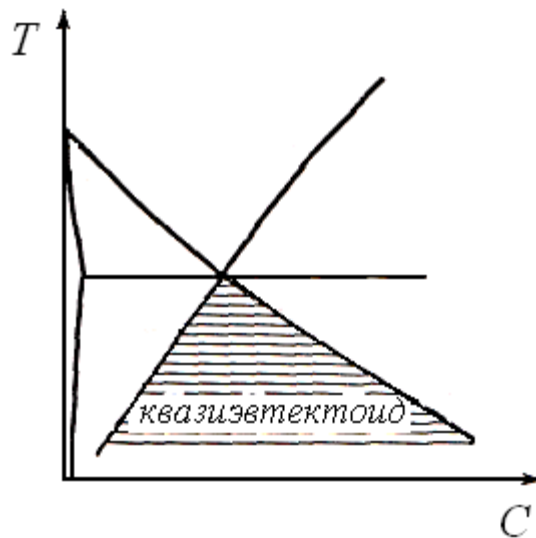


Рис. 8.11. Метастабильная диаграмма состояния. Заштрихована область квазиэвтектоидного распада

Наряду с межпластинчатым расстоянием большое значение имеет размер колоний, поскольку при разрушении колонии ведут себя как отдельные зерна. Размер колоний зависит от соотношения скоростей зарождения и роста колоний. С

увеличением переохлаждения происходит уменьшение размера колоний, так как скорость зарождения центров колоний увеличивается быстрее скорости роста колонии. Размер колоний также зависит от размера исходного зерна.

Прерывистое выделение

При прерывистом выделении наряду с пересыщенным твердым раствором α появляются участки α' -раствора с пониженной концентрацией компонента A (см. рис. 8.2, *б*) и частицы β -фазы. Составы фаз во время превращения остаются неизменными. Иногда прерывистый распад называют двухфазным, так как в сплаве присутствуют одновременно два α -твердых раствора с разной концентрацией компонентов. По механизму прерывистого выделения происходит рост двухфазного продукта за движущейся границей зерна матрицы, сопровождающийся уменьшением пересыщения матрицы α в соответствии с реакцией $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$. На рисунке приведено сравнение двух вариантов распада пересыщенного твердого раствора по механизму непрерывного выделения и прерывистого распада.

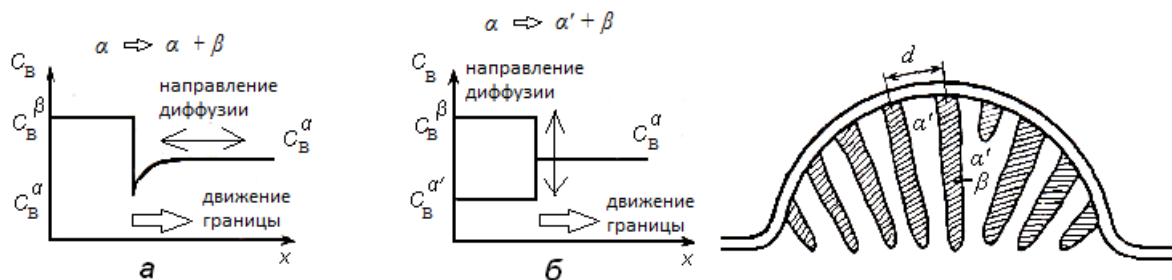


Рис. 8.2. Изменение концентрации вблизи выделяющейся фазы:
а - непрерывное выделение, *б* - прерывистый распад,
в - строение ячейки при прерывистом выделении

Скорость роста может определяться и объемной диффузией и граничной диффузией вдоль фронта превращения. В обоих случаях пути диффузии уменьшаются с уменьшением расстояния между пластинами, однако это приводит к увеличению поверхностной энергии. Поэтому расстояние между пластинами устанавливается такое, чтобы движение фронта реакции было максимальным. Расстояние между пластинчатыми продуктами прерывистого выделения определяется температурой превращения, и после повышения или понижения температуры тотчас устанавливается новое межпластиночное расстояние. В процессе изотермического роста межпластиночное расстояние должно оставаться постоянным, что может достигаться либо за счет ветвления имеющихся пластин, либо благодаря зарождению новых.

Этот процесс наблюдается во многих низкотемпературных реакциях выделения и начинается с зарождения на границе зерна фазы β , которая может расти за счет зернограничной диффузии растворенного компонента при таких температурах, когда конкурентный процесс связан с очень медленной объемной диффузией. Для обеспечения поступления растворенного компонента граница должна мигрировать в пересыщенное зерно. Как только граница начинает двигаться образуются дополнительные выделения, вследствие чего получается пластинчатая структура. Процесс выделения почти всегда начинается на некогерентной границе зерна. Образующиеся ячейки чаще всего представляют собой пластины β -фазы, расположенные в переориентированной α' -фазе.

Лекция 11

Мартенситные превращения

Возможность мартенситных превращений определяется правильным расположением атомов в кристаллах и возможностью перехода от одного расположения к другому путем координированного перемещения атомов. Большая часть атомов имеет после превращения тех же самых соседей (лишь по-иному расположенных), и процесс роста в данном случае формально эквивалентен деформационному превращению одной решетки в другую, которое протекает таким образом, что деформация в достаточно малых областях является однородной. При этом претерпевающие превращение области изменяют свою форму и могут быть опознаны, например, по искажениям, которые они вызывают на первоначально плоской полированной поверхности.

Образование зародышей мартенсита происходит, по-видимому, на структурных неоднородностях и в областях, отклоняющихся по составу от матрицы. Наиболее важную роль в процессе зарождения мартенсита на структурных неоднородностях играют дефекты упаковки. Эти участки являются потенциальными зародышами, которые реализуются последовательно по мере снижения температуры.

Превращение обычно захватывает отдельные участки твердого тела и **протекает с высокой скоростью**, сравнимой со скоростью звука в твердом теле, **не зависящей от температуры**. В то же время **степень превращения** в большинстве случаев **определяется только температурой** и не увеличивается со временем, т.е. превращение является атермическим, что является следствием его бездиффузионной природы.

Огромные скорости роста мартенситного кристалла обусловлены кооперативными (согласованными) смещениями атомов при сохранении когерентности на границе раздела фаз, когда атомы, бывшие соседями в исходной решетке, остаются соседями и в новой решетке. Когерентность и упругое сопряжение двух решеток на границе мартенсита и исходной фазы обуславливают возможность чрезвычайно быстрого движения границы в сторону матрицы даже при очень низких температурах, так как для такого «скользящего» движения не требуется диффузии с миграцией атомов на расстояния, превышающие межатомные. [11]

Если превращение происходит в **монокристалле**, **поверхность раздела** между старой и новой фазами **является плоской**. В других случаях мартенситные области имеют **чечевицеобразную форму** из-за высоких значений упругой энергии.

В чистых металлах новая кристаллическая структура образуется спонтанно при температурах фазовых переходов по нормальному механизму (диффузионному), поэтому высокотемпературные фазы не удается закалить даже при очень высоких скоростях охлаждения. В многокомпонентных системах для образования новых фаз необходимо перераспределение компонентов, скорость которого определяется диффузией. При низких температурах или высоких скоростях охлаждения диффузионные процессы замедляются, что приводит к подавлению превращения. Однако с ростом переохлаждения быстро возрастают **движущие силы превращения**, и в какой то момент они **становятся настолько велики, что кристаллическая структура изменится путем сдвига** – скольжением когерентной границы - с сохранением исходного состава. С ростом мартенситного кристалла на когерентной границе накапливается упругая деформация пока, наконец, не достигается предел текучести и наступает разрядка упругих напряжений за счет образования дислокаций несоответствия и нарушения когерентности. Теперь уже, когда на границе кристалла мартенсита с материнской фазой возникает неупорядоченное расположение атомов, «скользящее» движение границы становится невозможным и быстрый рост кристалла по мартенситному механизму прекращается. Дальнейший рост кристалла мартенсита возможен только самодиффузионным путем, а так как мартенситное превращение протекает в области температур, где самодиффузия идет крайне медленно, то и подрастание мартенситного кристалла после разрыва когерентности может практически не наблюдаться.

Полностью когерентная граница раздела мартенсита и исходной фазы известна только в случае превращения β -кобальта с гранецентрированной кубической решеткой в α -кобальт с гексагональной плотноупакованной решеткой. В обеих модификациях имеются плотноупакованные плоскости $[111]_{\beta}$ и $\{1000\}_{\alpha}$ с одинаковым строением в виде гексагональной сетки (вокруг каждого атома на ближайшем расстоянии находятся шесть соседей). Такая плоскость плотнейшей упаковки, будучи общей для кристаллов обеих фаз, обеспечивает полную когерентность на границе раздела и делает эту границу способной к скольжению при любых низких температурах.

В сталях и других сплавах при мартенситном превращении когерентность частично нарушается из-за появления дислокаций на границе раздела фаз. Если эти дислокации могут скользить вместе с границей, то мартенситный кристалл растет так же быстро, как и в случае полностью когерентной границы. Если же с продвижением фронта превращения дислокации способны двигаться только переползанием, то быстрый рост кристалла по мартенситному механизму может прекратиться, а дальнейшее его

подростание, возможное только диффузионным путем, при низких температурах практически не наблюдается.

Изменение кристаллической структуры связано с изменением формы и объема кристаллической ячейки, различие в размерах ячеек исходной и конечной фаз приводит к необходимости деформации ячеек, что **сопровождается возникновением упругой энергии и, следовательно, дополнительно подавляет превращение.**

В качестве примера рассмотрим мартенситное превращение в системе железо-углерод. Во-первых, для реализации превращения по мартенситному механизму (сдвиг на расстояния меньше межатомных) должно соблюдаться соответствие решеток фаз, т. е. сопрягаемые плоскости должны содержать одинаковое число атомов. Связь решеток аустенит - мартенсит в стали можно записать как $[100]_{\gamma} \parallel [110]_{\alpha}$. Это известное соотношение Бейна (рис. 7.3).

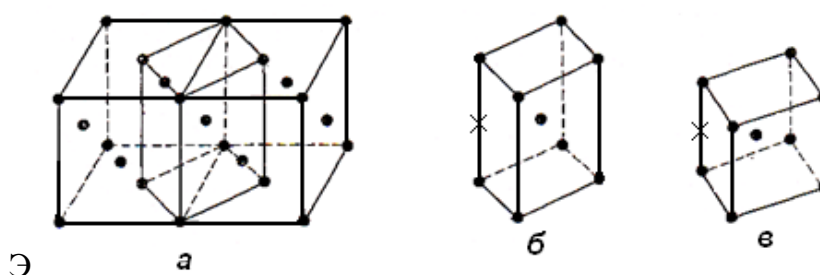


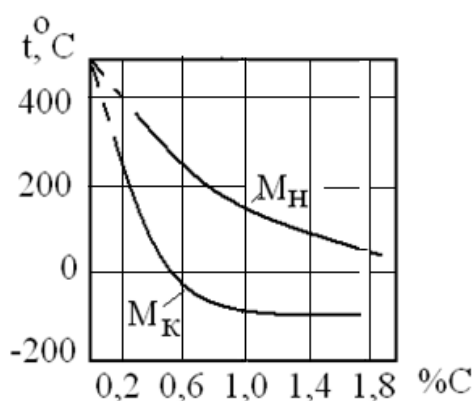
Рис. 7.3. Образование мартенсита из аустенита:

a - двояная ячейка аустенита, *б* - объемноцентрированная тетрагональная ячейка аустенита, *в* - то же мартенсита. Крестики - положения атомов углерода

В этом случае плоскостью габитуса - границы раздела фаз - считается плоскость $\{111\}_{\gamma}$. Однако на практике наблюдается иной габитус - $\{225\}_{\gamma}$ $\{259\}_{\gamma}$ и $\{3, 10, 15\}_{\gamma}$, что связано с дополнительной деформацией при превращении, обусловленной присутствием углерода в сталях. Вместо превращения ГЦК в ОЦК соотношение Бейна приводит к образованию объемноцентрированной тетрагональной ячейки, для образования термодинамически необходимой ячейки ОЦК, тетрагональная ячейка должна быть сжата по оси *c* и растянута по оси *a*, при этом объем должен измениться на 3-5%. Именно этот факт приводит к возникновению упругих напряжений в объеме, релаксация которых, (например, вследствие образования дислокаций, когда уровень напряжений превысит предел текучести,) приводит к сдвиговым деформациям и образованию рельефа на полированной плоскости кристалла. Тетрагональность ячейки мартенсита усиливается при содержании в ней углерода - *c/a* увеличивается, т.к. углерод находившийся в октаэдрических

пустотах ГЦК фазы остается на своих местах – ребрах тетрагональной объемноцентрированной ячейки, приводя к дополнительному растяжению по оси с. Очевидно, что чем выше содержание растворенного элемента, тем выше уровень упругих напряжений.

Как уже говорилось, **мартенситное превращение начинается, когда химическая движущая сила превращения превзойдет упругую энергию границы.** Поэтому температура начала мартенситного превращения (M_n) зависит от содержания углерода, предшествующих обработок, от размера зерна, но не зависит от скорости охлаждения. Иногда превращение в изотермических условиях останавливается, что косвенно свидетельствует об установлении равенства между индуцированной упругой энергией и химической движущей силой и возобновляется лишь при дальнейшем охлаждении сплава, т.е. увеличении движущей силы.



В зависимости от степени протекания релаксационных процессов микроструктура мартенсита меняется от реечного к пластинчатому. В случае пластинчатой структуры уменьшение упругой энергии достигается регулярным расположением пластин параллельно друг другу или в виде ферм.

Структура границы/механизм роста/рост мартенситной пластины зависит от того, достигают ли напряжения в матрице ее предела текучести, прежде чем прекращается рост пластины. Обычно рано или поздно рост пластины прекращается, и если граница осталась полностью когерентной (т.е. предел текучести не был превышен), она оказывается в обратимом равновесии с матрицей. При повышении температуры пластина уменьшается в размерах. Такой мартенсит называют **термоупругим**.

Представление о когерентном росте позволило Г. В. Курдюмову предсказать явление «термоупругого равновесия» кристаллов мартенсита и исходной фазы,

позднее обнаруженное в алюминиевых бронзах и некоторых других сплавах. Сущность этого явления состоит в следующем. При когерентном росте кристалла мартенсита **накопление энергии упругой деформации** решетки может привести к тому, что **рост кристалла прекращается** еще до разрыва когерентности. Тогда устанавливается термоупругое равновесие между мартенситом и матрицей. Это равновесие смещается в ту или иную сторону с изменением температуры: при понижении температуры движущая сила возрастает и кристалл растет, пока не установится новое равновесие (или не нарушится когерентность), а при повышении температуры движущая сила уменьшается и кристалл будет сокращаться в размерах.

Эффект памяти формы (ЭПФ)

Краткое описание ЭПФ сводится к следующему. Объект, продеформированный и разгруженный в условиях существования низкотемпературного мартенсита (обычно ниже M_f – температуры, при которой мартенситное превращение полное), будет восстанавливать свою начальную форму при нагреве в температурном интервале $A_s — A_f$, где происходит обратное превращение мартенсита в исходную фазу. Деформации (т. е. области деформированного мартенсита) порядка 6 – 8 % полностью отпускаются. Процесс восстановления первоначальной формы однозначно связан с обратным превращением в деформированной мартенситной фазе.

В настоящее время достигнут существенный прогресс в понимании природы ЭПФ. Монокристалл исходной фазы может обычно превращаться в мартенсит 24 ориентационных вариантов (варианты {HKL}). Но когда эта многоориентационная конфигурация мартенсита деформируется, в конечном счете, появляется одна ориентация мартенсита, как следствие двойникования и движения определенных мартенситных межфазных границ. Показано, что в результате двойникования один вариант мартенсита может обращаться в другой. Эти двойники, которые образуются в деформированном мартенсите, представляют собой просто другие ориентации (варианты мартенсита). Подобное обращение происходит тогда, когда границы мартенсит - мартенсит движутся под действием напряжения, вследствие чего пластина одной ориентации растет за счет другой. В итоге остается только один вариант мартенсита (из 24 первоначальных) и эта единственная ориентация является таким вариантом мартенсита, сдвиговая компонента деформации, которого будет допускать максимальное удлинение образца как целого в направлении оси растяжения. **Полная деформация определяется переориентацией вариантов**

мартенсита двойникованием, если дислокации скольжения перемещаются, то память формы становится несовершенной.

Хотя начальный кристалл исходной фазы превращается в мартенсит множества ориентаций, обратная ситуация не имеет места. Монокристалл мартенсита, возникающий вследствие деформации ниже температуры M_f , превращается во время нагрева в одну ориентацию исходной фазы. Это является следствием симметрии решеток мартенсита и исходной фазы и необходимости сохранить атомное упорядочение во время обратного превращения. В связи с этим отметим, что исходная фаза с высокой симметрией (обычно кубической) имеет много эквивалентных путей для осуществления изменения решетки исходная фаза \rightarrow мартенсит, приводя, таким образом, к многочисленным вариантам наблюдаемого мартенсита. В то же время, относительно несимметричный мартенсит, например моноклинный в промышленном сплаве Cu — Zn — Al, не имеет такого многочисленного выбора, поэтому обычно только один вариант исходной фазы (фактически, начальный) образуется при обратном превращении мартенсита (деформированного) в исходную фазу.

В соответствии с приведенными рассуждениями, монокристалл мартенсита не сдвигается при образовании монокристалла исходной фазы, такой «несдвиг» во время обратного превращения возвращает образец в его первоначальную форму. Схематически процесс памяти формы отражен на рис. а. Этот процесс представляется универсальным по природе и не относится к какой-либо конкретной системе сплава или кристаллической структуре мартенсита.

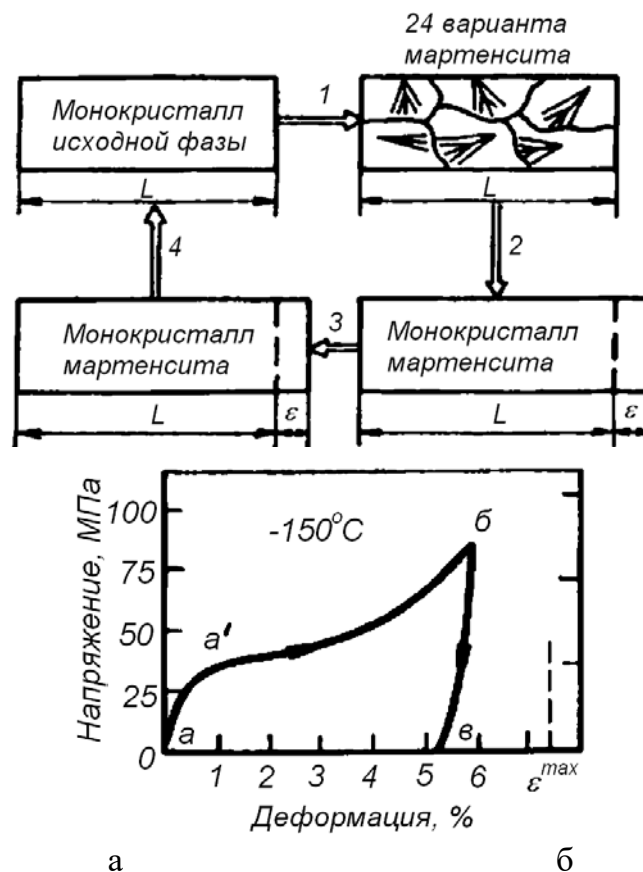


Рис. а- Схематическое представление процессов, связанных с ЭПФ.

1 - мартенситное превращение при закалке, макроскопического изменения формы нет, 2 - деформация путем коалесценции под напряжением различных вариантов мартенсита (ниже M_f),

3 - разгрузка, изменения формы не происходит.

4-обратное фазовое превращение при нагреве, возврат первоначальной формы

Рис. б - Кривая напряжение – деформация для деформированного ниже M_f сплава Cu — Zn (39,8 %) с памятью формы.

Отмечается низкое напряжение течения α' , связанное с деформацией мартенсита

На рис. б показана кривая напряжение – деформация для сплава Cu — Zn с ЭПФ, монокристаллический образец которого деформировали ниже температуры M_f . Видно, что мартенсит начинает деформироваться (α') при относительно низком напряжении 35 МПа. Остаточная деформация в точке в полностью исчезает во время нагрева.