

Обсуждение результатов термодинамической неустойчивости структуры материалов

01, январь 2013

DOI: 10.7463/0113.0530839

Курихина Т. В., Симонов В. Н., Сергиевский Е. А.

УДК. 669-1

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

tatiana_valer@inbox.ru

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие требований к деталям машин и приборов привело к разработке многочисленных конструкционных материалов и методов их упрочнения, которые обеспечивают необходимый комплекс функциональных свойств изделия. В большинстве случаев требуемые свойства достигаются в сплавах, имеющих неравновесную структуру. Термодинамическая неравновесность структуры материала порождает протекание в ней самопроизвольных диссипативных процессов, в ходе которых понижается избыточная энергия сплава. Изменения структуры вызывают изменение исходных свойств сплавов, часто в нежелательном направлении, что необходимо учитывать при анализе работоспособности материалов в процессе эксплуатации.

Теория деградации структуры неравновесных материалов разработана недостаточно полно и требует своего развития. В сплавах фазовые превращения протекают в условиях либо мало, либо значительно отклоненных от равновесия. Во всех случаях ход процессов фазовых превращений подчиняется принципу Циглера [1], т.е. они реализуются в условиях максимальной скорости диссипации избыточной энергии при реальных условиях эксплуатации. Наиболее характерными примерами являются: процессы старения сплавов, распад пересыщенных твердых растворов, мартенситные превращения, процессы отпуска закаленной стали, наличие ведущих фаз при эвтектической и эвтектоидной кристаллизации. Накоплен огромный экспериментальный материал по этим вопросам, дано теоретическое описание основных механизмов фазовых превращений. В том случае, когда не совсем ясны причины хода и результат превращения, предложены полуэмпирические правила, например, правило ступеней Оствальда [2] при старении. Однако единого взгляда на эволюцию превращений не выработано.

В данной работе предлагается энергетический метод оценки скорости деградации неравновесной структуры.

Цель работы – проанализировать процессы распада пересыщенных твердых растворов, протекающих по экспоненциальному закону.

Научная новизна- разработан новый метод расчета изменения избыточной энергии термодинамической неравновесной системы во времени. Впервые выведена расчетная зависимость изменения скорости диссипации энергии χ от начальной величины избыточного химического потенциала.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Для описания кинетики фазовых превращений авторами статьи использованы, уже выведенные уравнения Колмогорова, Миркина и Аврами [3, 4]. Эти зависимости выведены на основе теории вероятности поведения компонентов в сплаве. Ниже приведен расчет вероятности зарождения центров кристаллизации применительно к простейшему случаю, когда скорость зарождения центров и линейная скорость роста кристаллов остаются все время постоянными, причем кристаллы растут с одной и той же скоростью по всем направлениям, сохраняя до момента соприкосновения с другими кристаллами сферическую форму. Колмогоров определил вероятность $P(\tau)$ того, что какая-либо наудачу выбранная точка объема V_0 матрицы сплава, по прошествии τ секунд от начала процесса вторичной кристаллизации образует кристалл. Если начальный объем матрицы V_0 намного больше размеров отдельных кристаллов, то закристаллизовавшийся за τ секунд объем $V(\tau)$ равен произведению первоначального объема V_0 на вероятность $P(\tau)$:

$$V(\tau) = P(\tau) \cdot V_0. \quad (1)$$

В начальный момент времени при $\tau=0$, а также и $V(\tau)=0$. Для того чтобы определить, по какому закону растет объем закристаллизовавшейся массы $V(\tau)$, рассмотрим, что происходит за малый промежуток времени Δ между τ и $\tau + \Delta\tau$. Если задаться определенным моментом τ_i , то объем $V(\tau_i)$, внутри которого в точке O возникает центр вторичной кристаллизации в пересыщенном твердом растворе и точка O окажется внутри закристаллизовавшейся массы, определяется формулой:

$$V(\tau_i) = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot c^3 (\tau - \tau_i)^3. \quad (2)$$

Вероятность P_i того, что за промежуток времени $\Delta\tau_i$ в объеме, равном $V(\tau_i)$, образуется центр кристаллизации, равна

$$P_i = n \cdot V(\tau_i) \cdot (\tau_i) \cdot \Delta\tau_i = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot c^3 (\tau - \tau_i)^3 \cdot \Delta\tau_i. \quad (3)$$

Применение выше указанных уравнений требует экспериментальных данных по кинетике зарождения и роста кристаллов.

Предложена функция диссипации избыточной энергии, описывающая скорость протекания процессов в твердом растворе на основе химических реакций

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{-\chi \cdot \tau}, \quad (4)$$

где μ_0 - исходный избыточный химический потенциал атомов в неравновесном состоянии материала, Дж/моль;

χ – коэффициент химической активности, Дж/моль·сек;

τ – время, сек;

μ - текущее значение химического потенциала в некоторое время τ , Дж.

Данное уравнение имеет смысл простой нормировочной функции для анализа структурных превращений. Предоставляется возможность рассчитать отклонение скорости диссипации избыточной энергии по предложенной функции в реальных сплавах с течением времени. Предлагается использовать дифференциально сканирующую калориметрию для обнаружения фазовых переходов в неравновесном состоянии с целью определения скорости диссипации энергии χ в конкретный момент времени τ_i .

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конкретный процесс старения, сопровождающийся изменением структуры, носит вероятностный характер, связанный с моментом и местом зарождения центров кристаллизации и ходом этого процесса в данном конкретном случае. Поэтому графически временной процесс фазовых превращений можно представить в виде пунктирной линии (рисунок 1).

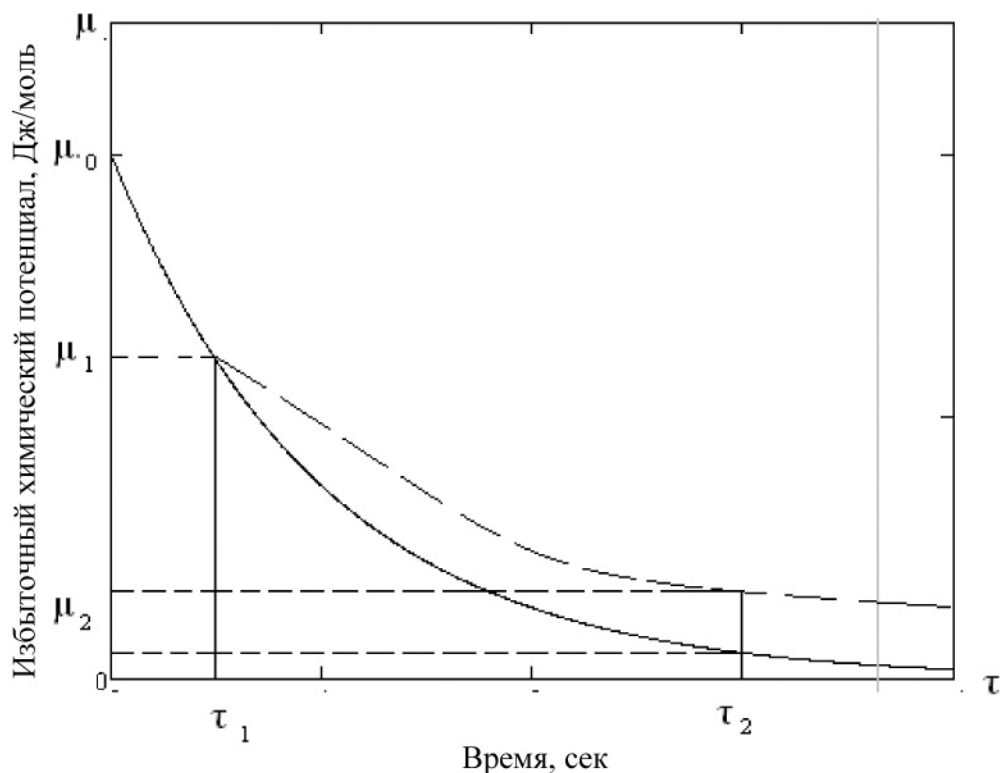


Рис. 1. Схема процессов выделения избыточной энергии

Сплошная линия на рисунке 1 отражает теоретическое изменение во времени избыточной энергии системы. В момент времени τ_1 выделенная энергия составляет величину

$$\mu_1 = \mu_0 \exp^{-\chi\tau}. \quad (5)$$

Очевидно, что в реальных процессах выделение энергии будет иным, что на графике отмечается интервалом между пунктирной и сплошной линией в момент времени τ_2 .

Анализ функции $\mu(\tau)$ показал, что коэффициент скорости диссипации энергии χ зависит от начальной величины избыточного химического потенциала и возрастает с его увеличением.

Рассчитать величину коэффициента химической активности при распаде пересыщенного раствора можно по экспериментальным данным тепловых эффектов, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Наличие теплового эффекта, вызванного фазовым превращением, отклоняет зависимость теплового потока в измерительной камере калориметра вниз или вверх от предложенной нормировочной функции. Дифференцируя значение выделяемой энергии, представленное на графике, по времени, можно определить текущее значение коэффициента химической активности в ходе фазового превращения от его начала до завершения.

На рисунке 2 представлена экспериментальная зависимость теплового потока q Дж/г от времени изотермической выдержки τ час, образца массой $m=42,745$ мг. Первый этап - нагрев бинарного сплава Ni- Al (7%Al по массе) до температуры $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 20 K/мин за время $0,65$ часов, второй этап - изотермическая выдержка при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $1\text{ часа } 75\text{ мин.}$ в инертной среде аргона. На экспериментальном графике, представленном на рисунке 2, наблюдается отклонение теплового потока от базовой линии. Кривая вогнутая вниз, свидетельствует о фазовом переходе второго рода. Экспериментально определено значение энтальпии фазового перехода равное $\Delta H = -29,25 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}$, которое соответствует массе образца $m=42,745$ мг.

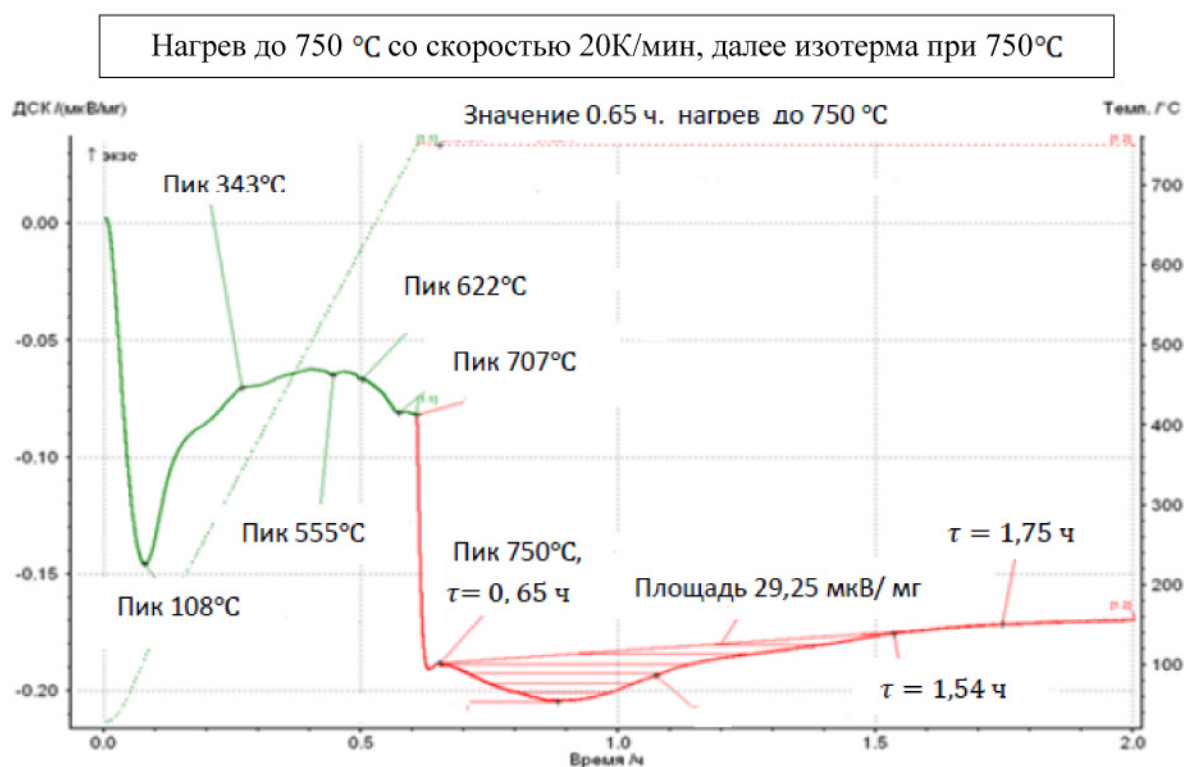


Рис. 2. Экспериментальная зависимость теплового потока от времени изотермической выдержки

ВЫВОДЫ

Предложена расчетная зависимость диссипации избыточной энергии сплава при переходе от неравновесного состояния к равновесному. Дифференцируя значение избыточной энергии по времени определяем текущее значение коэффициента химической активности в ходе фазового превращения. Реальное изменение избыточной энергии во времени, определенное калориметрическими измерениями по сравнению с эталонной

функцией, и величина отклонения дает возможность выделить особенности фазовых превращений, протекающих в сплавах [9].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 16.523.11.3010 по теме «Создание комплекса вакуумных и ионно-вакуумных технологий химико-термической обработки деталей машин с получением наноструктурированного состояния диффузионных слоёв».

Список литературы

1. Журавлев В.А. Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. М.: Наука, 1979. 136 с.
2. Мейер К. Физико-химическая кристаллография : пер. с нем. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
3. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1974. 400 с.
4. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
5. Кир Б.Х. Перспективные металлы // В мире науки. 1986. № 12. С. 99-108.
6. Бокштейн Б.С. Почему и как движутся атомы в твердых телах // Соревский образовательный журнал. 1995. №1. С. 108-115.
7. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
8. Толедано Ж.К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов: пер. с англ. М.: Мир, 1994. 462 с.
9. Куни Ф.М. Физические основы теории фазовых превращений вещества // Соревский образовательный журнал. 1996. № 1. С. 108-112.

Discussion of results of thermodynamic instability of materials structure

01, January 2013

DOI: 10.7463/0113.0530839

Kurihina T.V., Simonov V.N., Sergievskii E.A.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation

tatiana_valer@inbox.ru

The authors propose an energy method for calculating degradation rate of a non-equilibrium structure while in operation. With the use of differential scanning calorimetry it is possible to determine the presence of phase transformations in case of alloy aging, decay of supersaturated solid solutions, secondary crystallization and also assess heat content of the system during the transient process from the non-equilibrium state into the thermodynamic equilibrium state with extra energy release. Differentiating the current value of extra energy with respect to time, it's also possible to determine the value of the chemical activity coefficient during phase transformations in alloys at working temperatures. Estimated dependence of the rate of energy dissipation χ on the initial value of a superfluous chemical potential was derived for the first time.

Publications with keywords: [phase transformations](#), [excess energy of an alloy](#), [thermodynamic instability of structure](#), [calculation method of speed dissipations energy](#)

Publications with words: [phase transformations](#), [excess energy of an alloy](#), [thermodynamic instability of structure](#), [calculation method of speed dissipations energy](#)

References

1. Zhuravlev V.A. *Termodinamika neobratimyykh protsessov v zadachakh i resheniiakh* [Thermodynamics of irreversible processes in problems and solutions]. Moscow, Nauka, 1979. 136 p.
2. Meier K. *Fiziko-khimicheskaya kristallografiya* [Physico - chemical crystallography]. Transl. from German. Moscow, Metallurgiya, 1972. 480 p.
3. Novikov I.I. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya, 1974. 400 p.
4. Khachaturian A.G. *Teoriya fazovykh prevrashchenii i struktura tverdykh rastvorov* [Theory of phase transformations and structure of solid solutions]. Moscow, Nauka, 1974. 384 p.
5. Kir B.Kh. *Perspektivnye metally* [Promising metals]. *V mire nauki* [In the world of science], 1986, no. 12, pp. 99-108.

6. Bokshtein B.S. Pochemu i kak dvizhutsia atomy v tverdykh telakh [Why and how to move the atoms in solids]. *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [The Soros educational journal], 1995, no.1, pp. 108-115.
7. Gufan Iu.M. *Strukturnye fazovye perekhody* [Structural phase transitions]. Moscow, Nauka, 1982. 302 p.
8. Toledano J.-C. , Toledano P. *The Landau theory of phase transitions*. World Scientific, Singapore, 1987. (Russ. ed.: Toledano Zh.K., Toledano P. *Teoriia Landau fazovykh perekhodov*. Moscow, Mir, 1994. 462 p.).
9. Kuni F.M. Fizicheskie osnovy teorii fazovykh prevrashchenii veshchestva [Physical foundations of the theory of phase transitions of the substance]. *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [The Soros educational journal], 1996, no.1, pp. 108-112.