

П. А. Витязь, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.

В. Т. Сеньюць, канд. техн. наук

(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь)

М. Л. Хейфец, д-р техн. наук, проф.

(Институт прикладной физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь)

А. Г. Колмаков, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, проф.

(Институт металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия)

С. А. Клименко, д-р техн. наук, проф.

(Институт сверхтвердых материалов
им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ, ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Основой получения и рационального применения порошков тугоплавких материалов в необратимых фазовых превращениях при высоких давлениях и температурах. Процессы синтеза тугоплавких материалов протекают в короткие промежутки времени, в ограниченных объёмах. Для управляемой кристаллизации порошков тугоплавких материалов особо важен анализ фазовых диаграмм состояния, согласно которому можно выбирать параметры, прежде всего режимы давления, температуры и их временные изменения.

Ввиду неравновесности процессов синтеза тугоплавких материалов, их диаграммы состояния носят метастабильный характер. Анализ диаграмм состояния особо усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченном объеме, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положения точек и линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур.

Поэтому для изучения процессов синтеза и применения материалов по диаграммам состояния целесообразно рассмотреть связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми фазами, определять рациональное число и структуру взаимосвязей степеней свободы системы.

Исследовать формирующиеся структуры и фазы, определить их количество позволяет физико-химический анализ сложных систем по диаграммам – геометрическим образам соотношений: состав – свойство системы. Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н. С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия.

Принцип непрерывности свойств физико-химической системы. Согласно принципу, при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые.

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описываемые уравнением Гиббса:

$$\Phi = K + P - C,$$

где Φ – число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и по термодинамическим свойствам; K – число компонентов, т.е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы; P – число переменных налагаемых полей (давления, температуры, гравитационных, электрических, магнитных и др.); C – число степеней свободы, т.е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы.

Уравнение Гиббса получено для замкнутой, равновесной системы, исходя из того, что $E = e - T\varepsilon^* = const$, где E – свободная энергия системы; e – внутренняя энергия; T – абсолютная температура; ε^* – энтропия. Вместе с тем условия постоянства выполнимы и для открытой системы, когда дополнительные потоки энергии и вещества полностью рассеиваются диссипативными структурами. Функция диссипации ψ^* и производство σ^* энтропии: $\psi^* = T\sigma^* = Td\varepsilon^*/d\tau$, вследствие второго начала термодинамики возрастают ($\psi^* \geq 0$, $\sigma^* \geq 0$) во времени τ .

Согласно фундаментальной теореме Пригожина – Гленсдорфа при эволюции во времени τ к стационарному состоянию, произвольные системы с неизменяемыми по времени краевыми условиями выполняют: $d\sigma^* \leq 0$ – условие эволюции; $d\sigma^* = 0$ – условие стационарности; $\delta\sigma^* \geq 0$ – условие устойчивости. Следовательно, условия постоянства выполняются как для замкнутых, так и для открытых равновесных систем, причем для последних появляется дополнительное условие, описывающее диссипацию энергии и вещества.

В процессах синтеза и деградации материалов при неизменном числе компонентов K используемых веществ и потоков Π вносимой энергии управлять формирующимися фазами Φ , согласно уравнению Гиббса, позволяют степени свободы S системы.

Возникновение новых и исчезновение старых фаз и структур прерывисто, скачком изменяющие состояние системы, при использовании принципа непрерывности ставят вопрос о структурно-фазовой устойчивости физико-химической системы. Это требует исследования состояния системы в окрестностях замечательных точек диаграмм (минимумов, максимумов, точек перегиба, эвтектических, эвтонических) и особенно сингулярных точек, в которых физико-химический состав сохраняется с изменением внешних условий.

Принцип соответствия модели физико-химической системе. Согласно принципу, каждому составу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов; причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы.

Следуя принципу соответствия, представляя традиционно: компоненты K физико-химической системы – точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины B многогранника; переменные, налагаемые на систему поля Π , – поверхностями или гранями Γ комплексов. Образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз Φ линии соединения вершин B или пересечения граней Γ целесообразно обозначить ребрами P формируемого графа или многогранника.

Формирующийся геометрический образ можно рассматривать как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость – многоугольник – также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложим в плоскость и он состоит из связных кусков, общее число которых C_6 , то граф разбивает плоскость на определенное число областей, граней Γ : $\Gamma = C_6 - B + P + 1$. Тогда для связного графа, начерченного на сфере ($C_6 = 1$), справедливо равенство, называемое формулой Эйлера:

$$B + \Gamma - P = C_6 + 1 = X.$$

Число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий имеет многогранник. Количество дырок определяется соотношением $d_0 = 1 - X/2$.

Таким образом, между физико-химической системой произвольного, неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса: $K + \Pi - \Phi - C = 0$, и диаграммой состояния – геометрическим образом – системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера: $B + \Gamma - P - X = 0$, существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы C системы как эйлеровы характеристики: $X = C = C_g + 1 = 2 - 2d_0$.

Число связанных кусков C_g и количество дырок d_0 геометрического образа C_g позволяют выделить группы взаимозависимых параметров в физико-химической системе.

Анализ топологической модели физико-химической системы. Проведем анализ соответствия степеней свободы физико-химической системы числу связанных кусков C_g , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок d_0 , впадин и выступов графического образа в виде многогранника (рис. 1).

$C = 0$: При отсутствии степеней свободы системы, число связанных кусков $C_g = -1$, а количество дырок $d_0 = 1$. Это означает, что при $C = 0$ в многограннике образуется сквозное отверстие, а связный граф единым куском может быть расположен на поверхности дырки (во внутренней полости, так как получен знак «-»). Следовательно, при $C = 0$ происходит смена рассматриваемых структурных уровней – переход от наружных (внешних) к вложенным (внутренним) структурам.

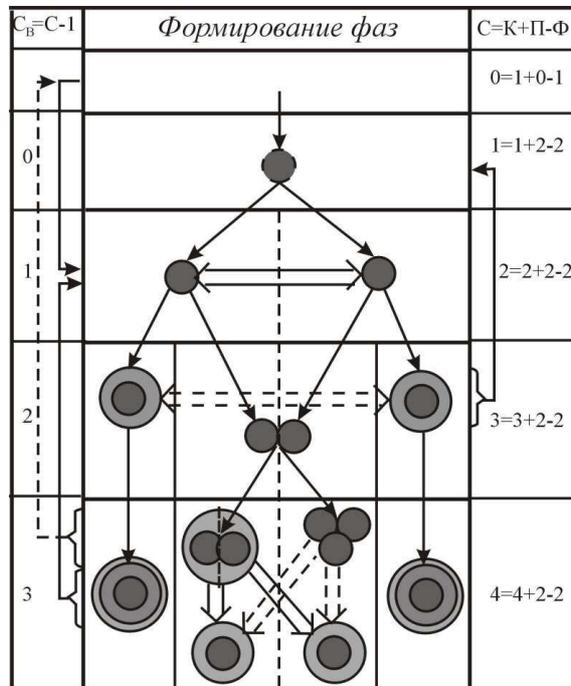


Рисунок 1 – Модель формирования фаз Φ при увеличении числа компонентов K и степеней свободы C физико-химической системы

$C = 1$: При единственной степени свободы, число связанных кусков отсутствует $C_s = 0$, т.е. поверхность вырождается в линию, а дырка превращается во впадину $d_0 = 1/2$.

$C = 2$: Двум степеням свободы системы соответствует единый связный граф $C_s = 1$, расположенный на наружной поверхности, у которой нет ни впадин, ни выступов $d_0 = 0$, и описывающийся, согласно формуле Эйлера, выпуклым многогранником.

$C = 3$: Третья степень свободы системы создает бифуркацию, раздвоение в системе и обеспечивает распад единого связного графа на два куска $C_s = 2$ – два независимых состояния системы, это сопровождается образованием выступа на многограннике $d_0 = -1/2$.

$C = 4$: Четвертая степень свободы обеспечивает распад графа на три куска $C_s = 3$ – три различных состояния, что сопровождается образованием двух выступов. Это можно представить, как образование нового многогранника, насквозь пересекающего прежний, т.е. формирование «антидырки» $d_0 = -1$ на многограннике.

При $C = 4$ два пересекающихся многогранника целесообразно рассматривать отдельно, так как их можно расцепить на независимые фигуры, в результате чего $d_0 = -1$ стремится к $d_0 = 0$ или к $d_0 = 1$, когда одна из фигур остается с дыркой. Происходит это путем соединения образовавшимся третьим двух кусков несвязных графов или путем разрыва и вырождения третьего куска (т.е. $C_s = 3$ превращается в $C_s = 1$ или $2C_s = 2$) (см. рис. 1).

При отсутствии у системы степеней свободы $C = 0$ образовавшаяся сквозная дырка $d_0 = 1$ стремится захлопнуться $d_0 = 0$, аналогично предыдущему случаю с «антидыркой» $d_0 = -1$, а связный кусок из внутренней полости $C_s = -1$ стремится перейти на наружную поверхность $C_s = 1$ (см. рис. 1). Происходит это в силу того, что при $C = 2$ выпуклый многогранник обладает наивысшим порядком и, следовательно, система – максимальной устойчивостью ($\delta\sigma^* \geq 0$), в отличие от квазиустойчивых стационарных состояний ($d\sigma^* = 0$) с $C = 0$ и $C = 4$, при малых отклонениях из которых начинается процесс эволюции ($d\sigma^* \leq 0$) к состоянию с $C = 2$.

При $C = 3$ система стремится перейти в состояние с $C = 1$ так, чтобы выступ на многограннике $d_0 = -1/2$ превратился во впадину $d_0 = 1/2$, т.е. к эволюции ($d\sigma^* \leq 0$), переходу из одного квазиустойчивого стационарного состояния (с $d\sigma_1^* = 0$) в другое (с $d\sigma_2^* = 0$). При этом, несмотря на то, что устойчивость системы повышается, как первое, так и второе состояние не обладают ею в достаточной мере (при которой $\delta\sigma^* \geq 0$). Происходит этот переход путем слияния и вырождения двух несвязных кусков графа (т.е. $C_s = 2$ превращается в $C_s = 0$) (см. рис. 1).

Обратный переход из состояния с $C = 1$ в состояние с $C = 3$ возможен при определенных пороговых энергозатратах, но формирующиеся раздвоение и последующие бифуркации в системе могут привести ее в режим хаоса. Это возможно вследствие того, что даже смена состояний с $C = 1$ на $C = 3$, при изменении выступа во впадину придает некоторую неопределенность геометрическому образу в результате потери жесткости многогранником.

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ), состояние системы рационально представить в виде аттрактора. Чувствительная зависимость от начальных условий требует размерности аттрактора, удовлетворяющей неравенству $C > 2$. Вместе с тем, трехмерный поток в фазовом пространстве для того, чтобы обладать ЧЗНУ должен обеспечивать $C < 3$, так как в случае диссипативной системы (т.е. системы, обладающей аттрактором) объемы в фазовом пространстве со временем сокращаются. Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что в трехмерном фазовом пространстве приводит к неравенству $C < 3$. Аттрактор, который может представлять хаотический, должен быть таким, чтобы выполнялось неравенство $2 < C < 3$. Аттракторы, удовлетворяющие неравенству, существуют и обладают нецелой размерностью, которая называется фрактальной.

Таким образом, можно утверждать, что диссипативная динамическая система может стать хаотической, если размерность фазового пространства больше или равна трем. В результате во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества при их диссипации системе нужно предоставлять менее трех степеней свободы.

В результате физико-химического анализа неравновесных процессов определено: при числе степеней свободы от трех и более, система переходит в неустойчивый режим, стабилизация которого достигается в нескольких стационарных состояниях, при снижении количества степеней свободы; существуют основные пути эволюции, при которых последовательность состояний системы имеет четное и нечетное число степеней свободы; переход с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе сингулярных элементов, с их последующим обособлением.

Границы поверхностей слоев и частиц порошков, фазовых и структурных превращений рационально описывать фрактальной параметризацией. В этой связи, предложено на диаграмме состояния кроме оси для концентрации дополнительного компонента, играющего роль катализатора в системе, вводить дополнительную ось обозначающую дисперсию структуры, связанную с поверхностной энергией.