

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Ю. П. Аганаев, А. М. Гурьев, Ц. Эрдэнэбат<sup>1</sup>

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия

Монгольский государственный университет<sup>1</sup>,  
г. Улан-Батор, Монголия

Примером эффективного использования термодинамики для описания фазовых превращений в сплавах, например при кристаллизации может служить работа Бейкера и Канна [1]. При этом получены результаты, позволяющие качественно описать влияние энтальпии, энтропии, химического потенциала, поверхностной энергии на фазовые переходы первого рода. Механизм образования зародышей или кластеров в процессе кристаллизации представлен в работе [2], где показана зависимость критического радиуса зародыша от изменения термодинамических характеристик при фазовом переходе, рассчитана скорость гомогенного и гетерогенного образования зародышей в зависимости от степени переохлаждения расплава. Вместе с тем, отмечается необходимость усовершенствования термодинамического подхода для понимания сложного неравновесного процесса кристаллизации [3], например это относится к проблеме устойчивости кластеров и зародышей твердой фазы, размеры которых находятся в диапазоне нанометров. Согласно данным работы [2] кластеры возникают и исчезают спонтанно и имеют в основном размеры меньше критического. Если размер кластера превышает критический, когда рост его приводит к снижению свободной энергии системы, то кластер рассматривается как зародыш твердой фазы. Необходимо отметить, что классическая термодинамика не позволяет представить механизм дальнейшего развития зародыша в монокристалл или в блочную и зернистую структуры.

Иной подход предлагается в работе [4], где каждый элемент обладает долей энергии системы и которой элементы обмениваются при участии в фазовом переходе. Модель для наночастиц сферической формы разработана с учетом того, что при переходе из

жидкого состояния в твердое на близлежащие атомы жидкой фазы, действует элементарная сила ( $F_i$ ), направленная к ней по нормали. Перемещение, необходимое для образования электронной связи составляет одно межатомное расстояние ( $d$ ). Тогда, работа элементарных сил по перемещению атомов жидкой фазы через сферическую поверхность радиуса  $R$  составит:

$$A = n F_i d, \quad (1)$$

где,  $n = 4\pi R^2 / d^2$  – количество атомов в сферической площади.

С другой стороны, элементарную силу можно представить в виде:

$$F_i = m R'', \quad (2)$$

где,  $m$  – масса атома,  $R''$  – ускорение межфазной границы.

С учетом (2) из выражения (1) имеем:

$$A = (mR'') / d. \quad (3)$$

Работа элементарных сил направлена на преодоление действия теплового движения атомов, характеристикой которого является величина свободной энергии системы ( $G$ ). Количество атомов в объеме жидкой фазы, где происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации составит:

$$n' = (4\pi R^2 / d^3) R, \quad (4),$$

где,  $R$  – радиус наночастицы.

Приведя изобарный потенциал к доле, приходящейся на один атом, можем записать:

$$m R'' / d = - M GR / m d^3 \text{ или,} \\ R'' + (G / M d^2) R = 0, \quad (5)$$

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

где  $M$  – масса моля вещества.

Решение дифференциального уравнения (5) приводит к выражению:

$$R = L \sin(\omega t + \varphi_0), \quad (6)$$

здесь,  $\omega = (G/M d^2)^{0.5}$  – угловая частота,  $L$  и  $\varphi_0$  – произвольные величины, соответственно линейная и угловая.

Дифференцируя выражение (6), при  $\varphi_0 = 0$  и приняв за  $L$  поперечник частицы, получим скорость перемещения межфазной поверхности ( $V$ ):

$$V = L \omega \cos(\omega t). \quad (7)$$

Таким образом, получено выражение, которое описывает перемещение межфазной поверхности.

Для использования выражения (7) в практических расчетах скорости перемещения межфазной поверхности необходимо учитывать факторы, влияющие на угловую частоту.

Согласно выражения (6) угловая частота  $\omega$  зависит от значения изобарного потенциала. Рассмотрим структуру изобарного потенциала:

$$\Delta G = \Delta H + S \Delta T + \mu \Delta N + \sigma \Delta F, \quad (8)$$

где,  $\Delta G$  – изменение изобарного потенциала,

$\Delta H$  – изменение энтальпии,

$S$  – энтропия системы,

$\Delta T$  – изменение температуры

$\mu$  – химический потенциал,

$\Delta N$  – изменение количества вещества,

$\sigma$  – поверхностная энергия,

$\Delta F$  – изменение поверхности.

Таким образом, предлагаемая модель образования наночастиц позволяет оценить влияние термодинамических потенциалов на скорость роста и частоту перемещения межфазной поверхности.

### Список литературы:

1. Baker J. C., Cahn J. W. Thermodynamics of Solidification, Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p.23.
2. Turnbull D., Solid State Physics, vol.3, Acad. Press, New York, 1956, p.225.
3. Флемингс М. Процессы затвердевания. Мир, М. 1977, с.308.
4. Аганаев Ю. П. Моделирование кристаллизации сварного шва. Ползуновский альманах.-2004.- №4.- С.189-191.