

ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИИ КОНТАКТОВ С УЧЕТОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Введение.

Композиционные материалы контактов состоят из нескольких компонентов, которые различаются по химическому составу и разделены выраженной границей. Они неоднородны в микромасштабе и однородны в макромасштабе. Свойства композиции определяются каждым компонентом или включениями, которые могут иметь различную конфигурацию (цилиндрические, сферические, пластинчатые). Большинство композиционных материалов - это представители термодинамически неравновесных систем, для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов элементов в матрице и армирующих элементах. Эти градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия, которое необходимо для получения композиций с оптимальными свойствами,

Традиционные пути приложения статистической теории к рассмотрению свойств веществ в любом состоянии основаны на представлении композиций как совокупностей большого числа частиц-атомов, атомных ионов, молекул, молекулярных ионов [1-3].

Кристаллы элементов, находящихся при данной температуре в термодинамическом равновесии, имеют равновесную концентрацию тепловых вакансий. При данной температуре в них создаются не только одиночные вакансии, но и двойные, тройные и их группировки.

Источниками тепловых вакансий, являются свободные поверхности, границы зерен, пустоты, трещины. С повышением температуры концентрация вакансий возрастает. Количество вакансий при температуре, близкой к плавлению, может достигать 1% по отношению к числу атомов в кристалле.

Анализ результатов исследования. Чтобы иметь возможность исследовать термодинамические свойства кристаллов композиции, содержащих вакансии, необходимо выразить термодинамический потенциал кристалла как функцию концентрации вакансий, исходя из

$$e^{-G/kT} = \sum_{N_v} \omega(N_v) \cdot e^{-G\{N_v\}/kT} \quad (1)$$

где G – полный термодинамический потенциал кристалла; $G\{N_v\}$ - термодинамический потенциал кристалла, содержащего N_v вакансий, без учета конфигурационного вклада от вакансий.

Предположим, что неконфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации вакансий. Перепишем выражение (1) в следующем виде:

$$e^{-G/kT} = \sum_{N_v} h(N_v) \quad (2)$$

где
$$h(N_v) \equiv \omega(N_v) \cdot e^{-G\{N_v\}/kT} \quad (3)$$

Покажем теперь, что функция $h(N_v)$ представляет собой распределение Гаусса с очень малой дисперсией. Используя это распределение, просуммируем правую часть (2) и определим термодинамический потенциал кристалла. Чтобы преобразовать выражение (3) к форме распределения Гаусса, запишем отношение:

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{\omega(N_v)}{\omega(\tilde{N}_v)} \cdot e^{[G\{\tilde{N}_v\} - G\{N_v\}]/kT} \quad (4)$$

и определим отклонение от равновесного числа вакансий :

$$\Delta N_v \equiv N_v - \tilde{N}_v \quad (5)$$

Также примем, что потенциал Гиббса $G\{N_v\}$ - функция, линейная по концентрации N_v , т.е.

$$G\{N_v\} = G\{\tilde{N}_v\} + \Delta N_v \cdot G_v^f \quad (6)$$

Из выражения

$$\omega(N_v) = \frac{(N + N_v)!}{N! + N_v!} \quad (7)$$

где $\omega(N_v)$ - число различных способов размещения N атомов и N_v вакансий по узлам решетки, вытекает, что отношение статистических весов ω равно

$$\frac{\omega(N_v)}{\omega(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + N_v)! \cdot \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! \cdot N_v!} \quad (8)$$

Используя выражения (6), (7) – приводим отношение (4) к виду:

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + N_v)! \cdot \tilde{N}_v!}{(N + \tilde{N}_v)! \cdot N_v!} \cdot \left[e^{-G_v^f / kT} \right]^{\Delta N_v} \quad (9)$$

или с учетом

$$\frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} = e^{-G_v^f / kT} \quad (10)$$

определим

$$\frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = \frac{(N + N_v)! \cdot \tilde{N}_v}{(N + \tilde{N}_v)! \cdot N_v!} \cdot \left(\frac{\tilde{N}_v}{N + \tilde{N}_v} \right)^{\Delta N_v} \quad (11)$$

Логарифмируя отношение (11), используя приближение Стирлинга и выполняя несложные алгебраические преобразования, получим:

$$\begin{aligned} \ln \frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} &= (N + \tilde{N}_v) \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{N + \tilde{N}_v} \right) - \tilde{N}_v \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{\tilde{N}_v} \right) + \\ &+ \Delta N_v \left[\ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{N + \tilde{N}_v} \right) - \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{\tilde{N}_v} \right) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Разлагая логарифм в (12) и определяя только первое выражение $[\ln(1+x) \approx x]$, получим $\ln \frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} = -\frac{\Delta N_v^2}{\tilde{N}_v} \cdot \frac{N}{N + \tilde{N}_v}$, или поскольку $\tilde{N}_v \ll N$, с достаточной точностью можно написать:

$$\begin{aligned} \ln \frac{h(N_v)}{h(\tilde{N}_v)} &= -\frac{\Delta N_v^2}{\tilde{N}_v}, \quad \text{так что} \\ h(N_v) &= h(\tilde{N}_v) \cdot e^{-N_v^2 / \tilde{N}_v} \end{aligned} \quad (13)$$

Выражение (13) определяет искомое распределение Гаусса.

Чтобы показать, что функция $h(N_v)$ уменьшается с ростом отклонения N_v от равновесного значения \tilde{N}_v независимо от величины отклонения необходимо рассмотреть сначала положительные значения N_v и переписать отношение (11) в виде:

$$\frac{h(N_\nu)}{h(\tilde{N}_\nu)} = \frac{(N + \tilde{N}_\nu + \Delta N_\nu)! \cdot \tilde{N}_\nu!}{(N + \tilde{N}_\nu)! \cdot (\tilde{N}_\nu + \Delta N_\nu)!} \cdot \left(\frac{\tilde{N}_\nu}{N + \tilde{N}_\nu} \right)^{\Delta N_\nu} \quad (14)$$

или

$$\frac{h(N_\nu)}{h(\tilde{N}_\nu)} = \prod_{j=1}^{\Delta N_\nu} \frac{(N + \tilde{N}_\nu + j)}{(\tilde{N}_\nu + j)} \cdot \left(\frac{\tilde{N}_\nu}{N + \tilde{N}_\nu} \right)^{\Delta N_\nu} \quad (15)$$

В произведении (15) участвуют ΔN_ν сомножителей вида:

$$\frac{N + \tilde{N}_\nu + j}{\tilde{N}_\nu + j} \cdot \frac{\tilde{N}_\nu}{N + \tilde{N}_\nu} = \frac{N \cdot \tilde{N}_\nu + N_\nu^2 + \tilde{N}_\nu \cdot j}{N \cdot \tilde{N}_\nu + \tilde{N}_\nu^2 + \tilde{N}_\nu \cdot j + N_\nu \cdot j}$$

Каждый из указанных сомножителей по величине меньше единицы, поэтому чем больше их количество, тем меньше значение (15). Отсюда следует, что $h(N_\nu)$ убывает с ростом ΔN_ν для всех положительных значений ΔN_ν .

Если ΔN_ν - отрицательная величина, равенство (11) заменяется в виде:

$$\frac{h(N_\nu)}{h(\tilde{N}_\nu)} = \frac{(N + \tilde{N}_\nu - |\Delta N_\nu|)! \cdot \tilde{N}_\nu!}{(N + \tilde{N}_\nu)! \cdot (\tilde{N}_\nu - |\Delta N_\nu|)!} \cdot \left(\frac{N + \tilde{N}_\nu}{\tilde{N}_\nu} \right)^{|\Delta N_\nu|} \quad (16)$$

или

$$\frac{h(N_\nu)}{h(\tilde{N}_\nu)} = \prod_{j=1}^{|\Delta N_\nu|} \frac{(\tilde{N}_\nu - |\Delta N_\nu| + j)}{(N + \tilde{N}_\nu - |\Delta N_\nu| + j)} \cdot \left(\frac{N + \tilde{N}_\nu}{\tilde{N}_\nu} \right)^{|\Delta N_\nu|} \quad (17)$$

Но каждый из сомножителей в (17) меньше единицы, поэтому произведение убывает с ростом $|\Delta N_\nu|$ быстрее, чем растёт множитель $\left[\frac{N + \tilde{N}_\nu}{\tilde{N}_\nu} \right]^{|\Delta N_\nu|}$. Таким образом, функция $h(N_\nu)$ убывает с ростом отклонения числа вакансий N_ν от своего равновесного значения для всех значений этого отклонения. Поскольку значение $h(N_\nu)$ очень мало по сравнению с $h(\tilde{N}_\nu)$ даже при малых отклонениях $N - \tilde{N}_\nu$, то можно считать с небольшой ошибкой, что $h(N_\nu)$ представляет собой распределение Гаусса (13) для всех значений N_ν .

Подставляя значение (13) в соотношение (2), получим:

$$e^{-G/kT} = h(\tilde{N}_\nu) \cdot \sum_{\Delta N_\nu} e^{-(\Delta N_\nu)^2 / \tilde{N}_\nu} \quad (18)$$

Чтобы оценить сумму в правой части заменим ее интегралом:

$$\sum_{\Delta N_\nu} e^{-(\Delta N_\nu)^2 / \tilde{N}_\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2 / \tilde{N}_\nu} \cdot dx = \sqrt{\pi \tilde{N}_\nu}$$

Тогда равенство (18) принимает вид:

$$e^{-G/kT} = h(\tilde{N}_\nu) \cdot (\pi \tilde{N}_\nu)^{1/2} \quad (19)$$

Воспользовавшись определением (3) для функции $h(\tilde{N}_\nu)$ и взяв логарифм от (19) определим:

$$\frac{G}{kT} = -\ln \omega(\tilde{N}_v) + \frac{G\{\tilde{N}_v\}}{kT} + \frac{1}{2} \ln(\pi \tilde{N}_v) \quad (20)$$

Оценим первый логарифмический член в (20). Это легко сделать, если использовать выражение

$$\ln \omega(N_v) = (N + N_v) \cdot \ln(N + N_v) - N \ln N - N_v \ln N_v \quad (21)$$

из которого следует

$$\ln \omega(\tilde{N}_v) = N \ln \left(1 + \frac{\tilde{N}_v}{N} \right) + \tilde{N}_v \ln \frac{N + \tilde{N}_v}{\tilde{N}_v} \quad (22)$$

Логарифм в первом слагаемом первой части (22) можно аппроксимировать первым числом его разложения в ряд, а второе слагаемое с помощью (21) можно выразить через потенциал образования вакансии. В результате выражение (22) примет вид:

$$\ln \omega(\tilde{N}_v) + \tilde{N}_v \cdot \frac{G_v^f}{kT} \quad (23)$$

Подставляя (23) в (20) и пренебрегая членом $\frac{1}{2} \ln(\pi \tilde{N}_v)$ по сравнению с \tilde{N}_v , получаем:

$$G = G\{\tilde{N}_v\} - \tilde{N}_v \cdot G_v^f - \tilde{N}_v \cdot kT \quad (24)$$

Считая, что термодинамический потенциал $G\{\tilde{N}_v\}$ зависит от равновесного состояния числа вакансий \tilde{N}_v линейным образом, т.е.

$$G\{\tilde{N}_v\} = G^0 + \tilde{N}_v \cdot G_v^f \quad (25)$$

где G^0 - термодинамический потенциал кристалла без вакансий, окончательно находим с учетом (24):

$$G = G^0 - \tilde{N}_v \cdot kT \quad (26)$$

Данное выражение позволяет нам вычислить все термодинамические функции кристалла в зависимости от концентрации вакансий и получить дифференциальные соотношения между величинами, связанными с образованием вакансий. Два последних слагаемых в выражении (24) представляют собой вклад вакансий в зависящую от конфигурации часть термодинамического потенциала кристалла. Таким образом, конфигурационная энтропия вакансий равна:

$$S_v^c = k\tilde{N}_v \left[1 + \frac{G_v^f}{kT} \right] \quad (27)$$

Этот конфигурационный вклад означает, что энтропия кристалла не равна сумме энтропии кристалла без вакансий и энтропии образования вакансий.

Используя выражение (26) и обычные формулы термодинамики, можно найти вклады вакансий во все термодинамические функции.

Энтропия, объем, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость при постоянном объеме и давлении, коэффициент теплового расширения и коэффициент сжимаемости определяются по следующим формулам:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (28) \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (32)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_T \quad (29) \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_p - TV \cdot \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (33)$$

$$U = G + TS + PV \quad (30) \quad \alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (34)$$

$$H = U + PV = G + TS \quad (31) \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T \quad (35)$$

Величины, характеризующие дефект, удобно выразить через потенциал образования вакансий, причем точно таким же образом, как выражаются величины, характеризующие кристалл, т.е., через термодинамический потенциал кристалла:

$$\text{- энтропия образования вакансии:} \quad S_v^f \equiv - \left(\frac{\partial G_v^f}{\partial T} \right)_p \quad (36)$$

$$\text{- объем образования вакансии:} \quad V_v^f \equiv \left(\frac{\partial G_v^f}{\partial P} \right)_T \quad (37)$$

$$\text{- внутренняя энергия образования} \quad U_v^f \equiv G_v^f + TS_v^f - PV_v^f \quad (38)$$

$$\text{- энтальпия образования вакансий} \quad H_v^f \equiv U_v^f + PV_v^f = G_v^f + TS_v^f \quad (39)$$

$$\text{- теплоемкость образования} \quad (C_v^f)_p \equiv \left(\frac{\partial H_v^f}{\partial T} \right)_p \quad (40)$$

$$\text{- коэффициент теплового расширения} \quad \alpha_v^f \equiv \frac{1}{V_v^f} \cdot \left(\frac{\partial V_v^f}{\partial T} \right)_p \quad (41)$$

$$\text{- коэффициент сжимаемости} \quad \beta_v^f \equiv -\frac{1}{V_v^f} \cdot \left(\frac{\partial V_v^f}{\partial P} \right)_T \quad (42)$$

Для того, чтобы определить величины (28) – (35) используя для G выражения (26) необходимо определить производные от концентрации вакансий по давлению и температуре из формулы:

$$\frac{\tilde{N}_v}{N + N_v} = e^{-G_v^f / kT} \quad (43)$$

и определяя величины, характеризующие образование вакансий, получим:

$$\left(\frac{\partial N_v}{\partial T} \right)_p = \frac{N_v N_v^f}{kT^2} \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial N_v}{\partial P} \right)_T = -\frac{N_v V_v^f}{kT} \quad (45)$$

Используя выражение (26) в формулах (28) – (35), после некоторых алгебраических преобразований получаем выражения для следующих термодинамических характеристик кристалла:

$$\text{- энтропия} \quad S = S^0 + \frac{N_v}{T} \cdot [H_v^f + kT] \quad (46)$$

$$\text{или} \quad S = S^0 + S_v^c + N_v \cdot S_v^f \quad (47)$$

где S_v^c - конфигурационная энтропия вакансий, определяемая выражением (27), а индекс 0 означает, как обычно соответствующую характеристику для гипотетического кристалла без дефектов;

- объем
$$V = V^0 + N_v \cdot V_v^f \quad (48)$$

- внутренняя энергия
$$U = U^0 + N_v \cdot U_v^f \quad (49)$$

- энтальпия
$$H = H^0 + N_v \cdot H_v^f \quad (50)$$

- теплоемкость
$$C_p = C_p^0 + N \left[(C_v^f)_p + \frac{(N_v^f)^2}{kT^2} \right] \quad (51)$$

- коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \alpha^0 + \frac{N_v \cdot V_v^f}{V^0} \cdot \left[\alpha_v^f - \alpha^0 + \frac{H_v^f}{kT^2} \right] \quad (52)$$

- коэффициент сжимаемости
$$\beta = \beta^0 + \frac{N_v \cdot V_v^f}{V^0} \cdot \left[\beta_v^f - \beta^0 + \frac{V_v^f}{kT} \right] \quad (53)$$

При получении формул (52) и (53) пренебрегаем членами квадратичными по $N_v \cdot \frac{V_v^f}{V^0}$, и принимаем следующие приближения :

$$\left(1 + \frac{N_v \cdot V_v^f}{V^0} \right)^{-1} = 1 - \frac{N_v \cdot V_v^f}{V^0} \quad (54)$$

Используя выражения (51), (52) и (54) в формуле (33) и считая все вклады за счет вакансий малыми по сравнению с соответствующими величинами для кристалла в целом и сохраняя только члены первого порядка по концентрации вакансий, получим:

$$C_V = C_V^0 + N_v \left[(C_v^f)_p + \frac{(H_v^f)^2}{kT^2} \right] + \frac{N_v \cdot V_v^f}{V^0} (C_V^0 - C_p^0) \cdot \left[\frac{2\alpha_v^f}{\alpha^0} + \frac{2H_v^f}{\alpha^0 \cdot kT^2} - \frac{\beta_0^f}{\beta^0} - \frac{V_v^f}{\beta^0 \cdot kT} \right] \quad (55)$$

Заключение. Таким образом, при помощи данных выражений можно исследовать влияние вакансий на все термодинамические функции. Наличие вакансий предопределяет возможность диффузии, т.е. перемещение атомов в кристаллическом теле на расстояния, превышающие средние межатомные для данного металла, а также влияет на фазовые превращения в композициях. Появление неравновесных дефектных решеток в кристаллах композиции и эволюция их дефектной структуры определяется характером воздействия на кристаллы внешних источников энергии: механических, электрических, магнитных и т.д. Кристаллы аккумулирует энергию внешнего источника в виде кинетической энергии колебаний решеток и упругой энергии их искажений, вызванных появлением дефектов. Возникающая при внешнем воздействии дефектная структура зависит не только от этого воздействия, но и типа решетки, вида межатомного воздействия, а также от свойств дефектов и их комплексов.

Вакансии, междоузельные и внедренные атомы перемещаются диффузионно, т.е. происходят термоактивируемые скачки на межатомное расстояние.

Литература:

1. Дехтярь И.Я.- В кн.: Металлы, электроны, решетка. Киев: Наук. Думка, 1975. С. 228-252 .
2. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела, Пер. с англ. –М.: Мир, 1975.- 377 с.
3. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. – 664с.
4. Никитин Е.Е., Смирнов Б.М. Атомно-молекулярные процессы. М.: Наука, 1988. – 304 с.