
Р а з д е л ІІ

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

УДК 532.64:669.046

О. В. Сухова, Ю. В. Сироватко*

ОСОБЛИВОСТІ КОНТАКТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ КРИСТАЛІЧНИХ ТА КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ З РОЗПЛАВЛЕНИМИ МЕТАЛАМИ

Проаналізовано процеси контактної взаємодії квазікристалічних та кристалічних фаз сплавів Al—Co—Cu і Al—Co—Ni з розплавами на основі міді або алюмінію. Меншу швидкість розчинення квазікристалічної декагональної фази в розплавах порівняно з кристалічними пояснено з урахуванням формалізму теорії сильно анізотропних кристалів. За допомогою моделі Дебая знайдено вирази для вільної енергії, ентропії, внутрішньої енергії та теплоємності квазікристалічної і кристалічної фаз. Менша розчинність квазікристалічної фази зумовлена зі зменшенням середньої геометричної частоти коливань її атомів, оскільки надлишкова енергія цієї фази розподіляється між більшою кількістю ступенів вільності.

Ключові слова: контактна взаємодія, розчинення, кристалічна і квазікристалічна фази, розплавлені метали, теплоємність.

Вступ

Квазікристалічні сплави Al—Co—Cu і Al—Co—Ni мають унікальні механічні та експлуатаційні властивості, такі як висока твердість, стійкість до корозії та окиснення, зносостійкість, низький коефіцієнт тертя та інші. Однак через підвищену крихкість перспективним є практичне застосування цих сплавів як наповнювачів макрогетерогенних

* О. В. Сухова — доктор технічних наук, професор кафедри експериментальної фізики та фізики металів Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара; Ю. В. Сироватко — кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець лабораторії екологічної безпеки та якості продукції Інституту охорони ґрунтів України цієї ж установи.

© О. В. Сухова, Ю. В. Сироватко, 2018

композиційних матеріалів, отриманих методом пічного просочення [1, 2]. Під час отримання композиційних матеріалів квазікристалічні фази наповнювача розчиняються в розплавлених металевих зв'язках на основі міді або алюмінію з меншою швидкістю, ніж кристалічні. На границях поділу між наповнювачем та затверділою зв'язкою утворюються зони контактної взаємодії розчинно-дифузійного типу.

Як відомо, якщо процес розчинення визначається швидкістю переходу атомів через міжфазну границю поділу розчинно-дифузійного типу, вплив структури твердої фази на характер і швидкість процесів розчинення в розплавлених металах зумовлен зменшенням середньої геометричної частоти коливань атомів $\bar{\omega}$ твердої фази [3—5]. У свою чергу, від $\bar{\omega}$ залежить вільна енергія фази. А це означає, що середня геометрична частота коливань, а отже, й інтенсивність процесів контактної взаємодії твердих фаз із розплавами будуть залежати від їх теплоємності. Тому в роботі із залученням моделі сильно анізотропних кристалів проаналізовано процеси контактної взаємодії між кристалічними або квазікристалічними фазами та розплавленими металами з метою пояснення різної швидкості розчинення цих фаз у розплавах.

Результати та їх обговорення

Середню геометричну частоту $\bar{\omega}$ коливань атомів твердої фази, що розчиняється в розплавленому металі, для температур, набагато більших за температуру Дебая θ , можна визначити з виразу [6]

$$\bar{\omega} = \bar{\omega}_0 e^{\frac{\lambda V_0 P}{NC}}, \quad (1)$$

де λ — коефіцієнт теплового розширення; V_0 — об'єм фази; P — тиск; C — теплоємність на одну кристалічну або квазікристалічну комірку; N — кількість атомів.

Під час взаємодії твердої фази з розплавом немає значних варіацій тиску, а відтак можна зробити висновок про наявність лінійної залежності між теплоємністю і коефіцієнтом теплового розширення [6]. Виходячи з цих припущень, можна оцінити середню геометричну частоту коливань атомів у виразі (1).

Кристалічну та квазікристалічну фази можна розглядати як шаруваті структури, між шарами яких існує взаємодія. У таких структурах наявні як коливання у самих шарах з частотами $\omega_{1,2}$ (основна компонента коливальних процесів атомів), так і коливання шарів один відносно одного з частотою ω_3 . Також наявні коливання вигинів самих шарів з груповою швидкістю γ . Відповідно до цих уявлень дисперсію частот у трьох гілках спектра звукових хвиль можна виразити наступними формулами [5, 6]:

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}^2 \chi^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3^2 \chi^2 + u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4; \quad (2)$$

де χ — коефіцієнт жорсткості у площині ($\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$); k_x , k_y , k_z — відповідні хвильові вектори; U_1 , U_2 , u_3 , u_4 — швидкості звукових хвиль,

зумовлених коливаннями атомів, а саме U_1, U_2 — коливаннями у площині шарів, u_3 — коливаннями зсуву шарів один відносно одного, а також вигинів шарів, u_4 — коливаннями відносної відстані між шарами. Причому $U_1, U_2 \gg u_3, u_4$.

Будемо вважати, що $U_1 \sim U_2, u_3 \sim u_4$, і введемо позначення для малого відношення $\eta \sim u/U$, яке характеризує відносну величину енергії зв'язку між атомами в одному шарі. Крім того, введемо до розгляду найбільшу з дебаєвських температур $\theta = \hbar\omega_m$, де $\omega_m \approx U/a$ — гранична частота жорстких коливань (a — стала ґратки). Гранична частота хвиль вигину буде того ж самого порядку, що і ω_m . Це означає, що коефіцієнт γ пов'язаний із поперечною жорсткістю шарів: $\gamma \approx \omega_m a$.

З урахуванням внеску від звукових коливань за умови, характерної для високих температур $\hbar\gamma\chi^2 \ll T$, де $\chi_{\max}^2 = \omega_{3\max}$, вільна енергія F кристалічної фази визначається за формулою [6]

$$F = 4\pi T \chi_{\max}^2 \ln \frac{\hbar\omega_{3\max}}{T} - \pi T \chi_{\max}^2 = 4\pi T \chi_{\max}^2 \left[\ln \frac{\hbar\omega_{3\max}}{e} - \ln T \right]. \quad (3)$$

Для ентропії $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ можна записати

$$S = -4\pi\chi_{\max}^2 \ln \hbar\omega_{3\max} + 8\pi\chi_{\max}^2 + 4\pi\chi_{\max}^2 \ln T, \quad (4)$$

а для внутрішньої енергії —

$$E = F + TS = 4\pi T \chi_{\max}^2. \quad (5)$$

Тоді для теплоємності кристалічної фази отримаємо вираз

$$C = \frac{\pi\omega_{3\max}}{\hbar\gamma} = 4\pi\chi_{\max}^2, \quad (6)$$

що нагадує наближення Дюлонга і Пті. Це дозволяє припустити, що теплоємність кристалічної фази не залежить від температури і визначається тільки коефіцієнтами жорсткості у площині $dxdy$, тобто χ . Такий висновок справедливий у разі значного послаблення зв'язків між шарами кристалічної фази під дією розплавленого металу, що зумовлює прояв залежностей відповідно до закону Дюлонга і Пті та досягнення граничних частот ω , за яких відбувається розчинення.

Анізотропія квазікристалічної декагональної фази, присутньої у структурі сплавів Al—Co—Cu і Al—Co—Ni, проявляється у відмінності дисперсійних законів у площині xu і в напрямку z . У площині xu дисперсійний закон представлений квадратичною залежністю ($\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$), а у напрямку z має лінійну залежність ($\approx \text{const } k_z$). Для гілки ω_3 можна записати

$$\omega_3^2 = u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4. \quad (7)$$

У цьому випадку для вільної енергії F можна отримати вираз [7]

$$F = \frac{VL^2}{2\pi^2\gamma u} \left[T \ln \hbar L - T \ln T - \frac{3}{2}T + \frac{1}{6}\hbar L - \frac{1}{24} \frac{\hbar^2 L^2}{T} + \frac{1}{80} \frac{\hbar^3 L^3}{T^2} \right]. \quad (8)$$

Ентропія системи має вигляд

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{VL^2}{2\pi^2\gamma\mu} \left[-\ln \hbar L + \ln T + \frac{5}{2} - \frac{1}{48} \frac{\hbar^2 L^2}{T^2} + \frac{2}{80} \frac{\hbar^3 L^3}{T^3} \right]. \quad (9)$$

Відповідно для внутрішньої енергії можна записати

$$E = F + TS = \frac{VL^2}{2\pi^2\gamma\mu} \left[T + \frac{1}{6} \hbar L - \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 L^2}{T} + \frac{3}{80} \frac{\hbar^3 L^3}{T^2} \right]. \quad (10)$$

Тоді для теплоємності отримаємо

$$C_v = 3R \left[1 + \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\theta^3}{T^3} \right]. \quad (11)$$

Вираз (11) складається з трьох членів, два з яких залежать від температури і мають різні знаки. Це можна пояснити “надлишковою” теплоємністю квазікристалів у певному інтервалі температур [7], наявність якої підтверджують експериментальні дослідження [8]. Причому ця характеристика суттєво залежить від узагальненої температури Дебая. Таким чином, для теплоємності квазікристалічних фаз можна прогнозувати відхилення від величини $3R$ — закону Дюлонга і Пті. Теплоємність у діапазоні температури взаємодії з розплавами складає $\sim 28,4$ Дж/моль·К, що перебільшує рівень Дюлонга і Пті ~ 25 Дж/моль·К.

Значення теплоємності C_v для квазікристалічної фази більші, ніж для кристалічних фаз. Завдяки “надлишковій” теплоємності цієї фази її енергія розподіляється між більшою кількістю ступенів вільності, ніж у випадку кристалічних фаз. Тому середня геометрична частота коливань атомів цієї фази буде меншою. Це пояснює зменшення швидкості розчинення та стійкість квазікристалічної декагональної фази сплавів Al—Cu—Co і Al—Ni—Co порівняно з кристалічними фазами під час взаємодії з розплавленими металами. Крім того, для квазікристалічної фази характерні значно нижчі значення поверхневого натягу порівняно з кристалічними фазами. Це, у свою чергу, обумовлює низьку змочуваність цієї фази розплавами та збереження зв'язків між шарами анізотропної структури.

Висновки

Проведений аналіз дозволяє зробити висновок про те, що під дією розплавлених металів зв'язки між шарами анізотропної структури квазікристалічної декагональної фази в сплавах Al—Co—Cu і Al—Co—Ni порушуються неповністю. Цей результат пов'язаний з феноменом надлишкової теплоємності квазікристалічної фази. Надлишкова теплоємність у відповідності до закону рівнорозподілу енергії розподіляється між більшим числом ступенів вільності, ніж у випадку кристалічних фаз. Тим самим досягається зменшення середньої геометричної частоти коливань атомів квазікристалічної фази та зниження швидкості її розчинення в розплавах порівняно з кристалічними фазами.

РЕЗЮМЕ. Проанализированы процессы контактного взаимодействия квазикристаллических и кристаллических фаз сплавов Al—Co—Cu и Al—Co—Ni с расплавами на основе меди или алюминия. Более низкую скорость растворения квазикристаллической декагональной фазы по сравнению с кристаллическими фазами можно объяснить с учетом формализма теории сильно анизотропных кристаллов. С помощью модели Дебая получены выражения для свободной энергии, энтропии, внутренней энергии и теплоемкости квазикристаллической и кристаллической фаз. Меньшая растворимость квазикристаллической фазы обусловлена уменьшением средней геометрической частоты колебаний ее атомов в связи с тем, что избыточная энергия этой фазы распределяется между большим количеством степеней свободы.

Ключевые слова: *контактное взаимодействие, растворение, кристаллическая и квазикристаллическая фазы, расплавленные металлы, теплоемкость.*

1. *Сухова Е. В.* Структурообразование границ раздела в композиционных материалах, армированных квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al—Co—Cu / Е. В. Сухова, Ю. В. Сыроватко // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2014. — Вып. 47. — С. 58—65.
2. *Сухова Е. В.* Структурный подход к созданию износостойких композиционных материалов // Сверхтвердые материалы. — 2013. — № 5. — С. 29—38.
3. *Никитин В. И.* Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. — М. : Атомиздат, 1967. — 442 с.
4. *Найдич Ю. В.* Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / [Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, Г. А. Колесниченко, В. С. Журавлев]. — Киев : Наук. думка, 1991. — 280 с.
5. *Ландау Л. Д.* Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1976. — 584 с.
6. *Сыроватко Ю. В.* Структурообразование композиционных материалов, упрочненных квазикристаллами / Ю. В. Сыроватко, Е. В. Сухова // Вісник Дніпропетровського університету. Ракетно-космічна техніка. — 2013. — 21, № 4. — С. 113—121.
7. *Sukhova O. V.* Temperature dependence of decagonal quasicrystals heat capacity / O. V. Sukhova, Y. V. Syrovatko // J. Phys. Electronics. — 2018. — 26 (1). — P. 35—38.
8. *Прекул А. Ф.* Сравнительное исследование теплоемкости икосаэдрических квазикристаллов в твердом и жидком состояниях / [А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, А. Б. Гайдученко, К. И. Грушевский] // Физика тв. тела. — 2011. — 53, № 10. — С. 1885—1888.

Надійшла 12.10.18

Peculiarities in contact interaction of crystalline and quasicrystalline phases with molten metals

The contact interaction of quasicrystalline and crystalline phases of Al—Co—Cu and Al—Co—Ni alloys with copper- or aluminum-based melts was analyzed in this work. The lower dissolution rate of the quasicrystalline decagonal phase as compared to that of crystalline one is explained considering the formality of high anisotropic crystals theory. The expressions for free energy, entropy, internal energy, and heat capacity of the quasicrystalline and the crystalline phases are obtained based on the Debye model. The slower dissolution of the quasicrystalline phase relates to the reduction of an average geometric vibration frequency of its atoms due to the distribution of excess energy of the quasicrystals among the larger quantity of freedom degrees.

***Keywords:** contact interaction, dissolution, crystalline and quasicrystalline phases, molten metals, heat capacity.*