

П.І. Мельник<sup>1</sup>, І.Я. Петрик<sup>1</sup>, В.М. Крамар<sup>2</sup>, І.Й. Перкатюк<sup>1</sup>

## Наближена оцінка взаємозв'язку енергії твердофазного перетворення в металах з прихованою теплою процесу

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна  
E-mail [ivan.petryk@rambler.ru](mailto:ivan.petryk@rambler.ru), тел.: +(03422) 59-60-80

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, 58001, Україна

Розглянута можливість, в певному наближенні, енергію твердофазного перетворення в металах оцінити через приховану теплоту перетворення, використовуючи характеристичні частоти коливань атомів кристалічної ґратки.

**Ключові слова:** прихована теплота, поліморфне перетворення, ентропія, характеристична частота коливання.

Стаття постуила до редакції 28.09.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

### Вступ

Дифузія в кристалічних тілах оцінюється, найперше, енергією активації, тобто тими енергетичними затратами, які забезпечують просування будь-якого атому в сформованій кристалічній системі. Особливий інтерес в цьому питанні проявляється при дослідженні технологічних схем хіміко-термічної обробки та спікання порошкових матеріалів, пов'язаних з переміщенням атомів з поверхні зерна в його глибину.

В монографії [1] узагальнені результати досліджень дифузійних процесів багатьма авторами, які показали, що будь-які твердофазні перетворення (упорядкування чи розупорядкування твердих розчинів, електронних чи хімічних сполук, протікання природних поліморфних перетворень та ін.) інтенсифікують дифузійні процеси в кристалічних системах. Це слід пов'язати зі спонтанними змінами енергії в мікрооб'ємах в яких протікають твердофазні переходи. Цю енергію можна оцінювати через приховану теплоту перетворення.

В даній роботі на основі теорії нормальних коливань кристалічної ґратки розглядається процес поліморфного перетворення у взаємозв'язку з характером коливного руху атомів в момент перебудови ґратки твердого тіла. Використовуючи модель Дебая, зроблена спроба оцінити вклад в приховану теплоту перетворення при зміні коливного характеру руху атомів твердого тіла в процесі перебудови кристалічної ґратки.

### I. Методика і результат дослідження

Розглянемо кристалічну ґратку, утворену  $N$  атомами, коливання якої описується гамільтоніаном [2]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \right), \quad (1)$$

де сумування проводиться по всіх  $3N$  нормальних коливаннях, а  $\omega_1, \omega_2, \dots$  – набір частот, що визначаються характером міжатомних взаємодій і типом кристалічної ґратки.

Згідно праці [3], вільна енергія, яка відповідає коливному руху ґратки, що розглядається як сукупність  $3N$  незалежних ліній гармонійних осциляторів, має вигляд:

$$F = \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha} + kT \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right) \right), \quad (2)$$

а коливна частина ентропії визначається з виразу (2) диференціюванням по температурі при постійному об'ємі:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \sum_{\alpha=1}^{3N} \left[ \frac{-\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT}}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right) - 1} - \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right) \right) \right]. \quad (3)$$

При одержанні формули (3) всі величини  $\omega_{\alpha}$  вважаються постійними. Але в загальному випадку частоти коливань змінюються з температурою, тобто можна вважати, що для всіх значень  $\alpha$ :

$$\omega_{\alpha} = \omega_{\alpha}(T). \quad (4)$$

З врахуванням (4), одержимо наступний вираз

для ентропії:

$$S = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} - k \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right) \right) - kT \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{\exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right) - 1} \left[ \frac{\hbar}{kT} \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} - \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT^2} \right] \quad (5)$$

Поліморфне перетворення полягає у переході від однієї кристалічної модифікації до іншої при певному критичному значенні температури  $T_{кр}$ .

Якщо через  $\left[ \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{-0}} \right]$  – позначити похідну, взяту

зліва від критичної точки, і через  $\left[ \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{+0}} \right]$  –

похідну, взяту справа, а відповідні значення самих функцій  $\omega_{\alpha}^{-}$  та  $\omega_{\alpha}^{+}$ , то коливна частина ентропії низькотемпературної модифікації при критичній температурі запишеться:

$$S_1 = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{-0}} - k \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}^{-}}{kT_{кр}} \right) \right) - kT_{кр} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}^{-}}{kT_{кр}} \right) - 1} \left[ \frac{\hbar}{kT_{кр}} \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{-0}} - \frac{\hbar \omega_{\alpha}^{-}}{kT_{кр}^2} \right] \quad (5a)$$

а коливна частина ентропії високотемпературної модифікації при критичній температурі прийме вигляд:

$$S_2 = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{+0}} - k \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}^{+}}{kT_{кр}} \right) \right) - kT_{кр} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}^{+}}{kT_{кр}} \right) - 1} \left[ \frac{\hbar}{kT_{кр}} \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{+0}} - \frac{\hbar \omega_{\alpha}^{+}}{kT_{кр}^2} \right] \quad (5b)$$

Оскільки для більшості випадків температура поліморфного перетворення висока, то

$$\hbar \omega_{\alpha} \ll kT_{кр} \quad (6)$$

Крім того, це перетворення належить до фазових переходів I-го роду, і, отже, має місце рівність вільних енергій при критичній температурі:

$$F_1(T_{кр}) = F_2(T_{кр}) \quad (7)$$

З виразів (5a) і (5b), враховуючи додаткові умови (6) та (7), знаходимо зміну коливальної частини ентропії, що зумовлена поліморфним перетворенням, виключивши при цьому ангармонізм коливань, який виникає при перебудові кристалічної ґратки:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\hbar}{2T_{кр}} \sum_{\alpha=1}^{3N} (\omega_{\alpha}^{+} - \omega_{\alpha}^{-}) + \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}^{-}}{kT_{кр}} \right) + 1}{\exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}^{-}}{kT_{кр}} \right) - 1} \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{-0}} - \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}^{+}}{kT_{кр}} \right) + 1}{\exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\alpha}^{+}}{kT_{кр}} \right) - 1} \left( \frac{\partial \omega_{\alpha}}{\partial T} \right)_{T_{кр}^{+0}} \quad (8)$$

Одержаний вираз для приросту ентропії при поліморфному перетворенні характеризує вклад в приховану теплоту переходу ( $Q = T_{кр} \Delta S$ ), що зумовлений зміною характеру коливань атомів.

У зв'язку з тим, що явний вигляд функції (4) невідомий, для оцінки прихованої теплоти  $Q$  застосуємо дещо інші міркування, використовуючи модель Дебая. Для цього у формулі (3) перейдемо від суми до інтегралу  $-\sum_{\alpha=1}^{3N} \dots \longrightarrow \int_0^{\omega_m} \dots f(\omega) d\omega$ , де

функція розподілу

$$f(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_m^3} \omega^2, & \text{для } \omega \leq \omega_m \\ 0, & \text{для } \omega > \omega_m, \end{cases} \quad (9)$$

а верхня межа інтегрування  $\omega_m$  визначається через температуру Дебая співвідношення  $\hbar \omega_m = k\Theta_D$ .

Нехай різні кристалічні модифікації, які ми позначимо умовно індексами «1» і «2», при критичному значенні температури описується набором частот  $\omega_{\alpha}^1(T_{кр})$  та  $\omega_{\alpha}^2(T_{кр})$ , тобто в моделі Дебая, розподілами  $f_1(\omega)$  та  $f_2(\omega)$  відповідно. Кожній кристалічній модифікації відповідають різні значення температури Дебая. Низькотемпературній модифікації відповідає значення  $\Theta_D^1$ , а високотемпературній –  $\Theta_D^2$ . Тоді коливна частина ентропії низькотемпературної модифікації запишеться наступним чином:

$$S_1 = k \int_0^{\omega_m^1} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega}{kT}}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right) - 1} - \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) \right] f_1(\omega) d\omega \quad (11)$$

а коливальна частина ентропії високотемпературної модифікації:

$$S_2 = k \int_0^{\omega_m^2} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega}{kT}}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right) - 1} - \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) \right] f_2(\omega) d\omega \quad (12)$$

Результати наближеного інтегрування перших доданків у підінтегральних виразах формул (11), (12) при  $T = T_{кр}$  ( $kT_{кр} \gg \hbar \omega$ ) однакові і при знаходженні приросту  $\Delta S$  вони скорочуються. Другі доданки, що

містять функцію  $\ln \dots$ , інтегруються по частинах. Для приросту коливної частини ентропії отримуємо:

$$\Delta S = 3Nk \ln \left( \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_D^1}{T_{kp}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_D^2}{T_{kp}}\right)} \right). \quad (13)$$

У таких випадках, коли  $\Theta_D$  помітно менша за температуру переходу  $T_{kp}$  у формулі (13) експоненту можна розкласти в ряд і обмежитися двома першими членами розкладу. Тоді:

$$\Delta S = 3Nk \ln \frac{\Theta_D^1}{\Theta_D^2}. \quad (14)$$

Використовуючи формулу Ліндемана:

$$\Theta_D \approx BT_M^{1/2} \bar{A}^{-5/6} D_0^{1/3}, \quad (15)$$

де  $T$  – температура плавлення;  $\bar{A}$  – середня атомна вага;  $D_0$  – середня густина речовини; приріст коливної частини ентропії можна визначити через відношення середньої густини речовини в обох кристалічних модифікаціях:

$$\Delta S = Nk \ln \frac{D_0^1}{D_0^2}. \quad (16)$$

Як і в попередньому випадку (формула (8)), величина  $\Delta S$ , яка тепер визначається формулами (13), (14) або (16), характеризує приховану теплоту переходу в зв'язку зі зміною характеру коливального руху.

Якщо по цій схемі розглянути, наприклад, впорядкування в бінарному сплаві, то, враховуючи при цьому стабільність параметрів ґратки та її структури, можна записати:  $\omega_\alpha^1 = \omega_\alpha^2$ , тобто:

$$\left( \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial T} \right)_{T_{kp}^0} = \left( \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial T} \right)_{T_{kp}^0}.$$

Отже,  $\Delta S = 0$ , як і повинно бути при фазовому переході I роду.

## Висновки

Використовуючи характеристичні частоти коливань атомів кристалічної ґратки, енергію фазового переходу в системі з достатньою надійністю можна оцінити через приховану теплоту перетворення.

**Мельник П.І.** – доктор технічних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Петрик І.Я.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Крамар В.М.** – докторант кафедри теоретичної фізики;

**Перкатюк І.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] П.И. Мельник. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. «Металлургия», М. 129с. (1993).  
 [2] Дж. Рейсленд. Физика фононов Изд-во «Мир», М. 286с. (1975).  
 [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Изд-во «Наука», М. 674с. (1964).

P.I. Melnyk, I.Ya. Petryk, V.M. Kramar, I.Yo. Perkatuk

## Approximate Evaluation of Correlation Between Solid State Transformation Energy and Process Latent Heat in Metals

*Precarpathion National University named after V. Stefanyk,  
 Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: ivan.petryk@rambler.ru,  
 phone: +(03422) 59-60-80*

The possibility of solid state transformation's energy evaluation in metals through process latent heat registration with using characteristic frequencies of crystal cell atoms's vibration are studied.