

ЭНТРОПИЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**А.М. Минаев, Л.Н. Тялина, В.А. Пручкин***Кафедра «Материалы и технология», ТГТУ**Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

Ключевые слова и фразы: гомогенная смесь; дисперсная система; конфигурационная энтропия; расслой; свободная энергия; сегрегация.

Аннотация: С энергетических позиций рассматриваются вопросы формирования структуры дисперсной многокомпонентной порошковой системы при смешивании. Показано, что гомогенное состояние порошковой смеси энергетически выгоднее, чем состояние расслоя, так как обладает меньшим запасом свободной энергии и большим значением конфигурационной энтропии. В зависимости от условий более устойчивым может оказаться смесь гомогенных областей с разной концентрацией компонентов.

В порошковой металлургии важными технологическими операциями являются подготовка порошковых шихтовых материалов, смешивание и формование изделий. Качество многокомпонентной смеси определяется не только соблюдением технологических режимов, но и свойствами самих порошковых компонентов: гранулометрическим составом, формой частиц, насыпной плотностью, удельной поверхностью, поверхностной энергией. От этих физических свойств зависят такие технологические свойства как текучесть, гомогенность многокомпонентной системы, склонность к сегрегациям и расслоениям.

Для описания технологических свойств используются различные научные подходы, математические модели и эмпирические формулы. С этой целью представляет интерес попытка воспользоваться методами статистической механики (термодинамики), которые широко применяются в физике твердого тела и теории фазовых равновесий сплавов.

Сначала рассмотрим энергетическое состояние простейшей однокомпонентной системы одинаковых сферических частиц свободно насыпанного порошка. Идеально плотная укладка с гексагональным расположением частиц является чрезмерно упорядоченной системой, где конфигурационная энтропия стремится к нулю. С энергетической точки зрения это не самое выгодное состояние. Более выгодным (и более вероятным) будет расположение частиц с нарушением порядка, когда имеются незаполненные закономерные места - вакансии (по аналогии со структурой твердого тела). С увеличением количества пустых мест (вакансий) возрастает число способов, которыми можно разместить вакансии в той же массе частиц или, выражаясь терминами статистической механики, увеличивается число микросостояний данного макросостояния. Чем больше вариантов (микросостояний) данной системы, тем больше ее вероятность. В известной формуле Больцмана (1) фигурирует именно эта вероятность. Она названа термодинамической вероятностью и имеет иной смысл по сравнению с математическим понятием вероятности. Формула Больцмана определяет энтропию системы как величину пропорциональную логарифму термодинамической вероятности или числу способов, которыми можно осуществить состояние с заданной энергией:

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

где S – энтропия (степень разупорядоченности системы); k – коэффициент пропорциональности (постоянная Больцмана); W – статистическая (термодинамическая) вероятность.

Применительно к свободно насыпанному порошку можно сказать, что бездефектная плотная укладка частиц наименее вероятное состояние, так как ее термодинамическая вероятность (W) равна единице, а $\ln W$ и конфигурационная энтропия (S) равны нулю. В термодинамике наряду с энтропией оперируют понятием свободной энергии, которая отличается от просто энергии тем, что учитывает число способов, которыми можно создать данное макроскопическое состояние с заданной энергией. Наиболее устойчивым будет то состояние, которое реализуется максимальным числом способов. Свободная энергия определяется как

$$F = E - TS, \quad (2)$$

где F – свободная энергия (Гельмгольца); E – полная энергия системы; S – энтропия, T – абсолютная температура.

Найдем геометрический (конфигурационный) образ-аналог параметра T . С этой целью выясним физическое содержание температуры (T), анализируя распределение Больцмана для атомов кристаллической решетки твердого тела:

$$\bar{\eta}_n = e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \quad (3)$$

где $\bar{\eta}$ – среднее число частиц-атомов, имеющих энергию ε_n ; k – коэффициент – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Представим выражение (3) в виде:

$$\ln \bar{\eta}_n = -\frac{\varepsilon_n}{kT} \text{ и } T = -\frac{\varepsilon_n}{k \ln \bar{\eta}_n}.$$

Из этих соотношений видно, что параметр T определяется тангенсом угла ($\operatorname{tg} \alpha$) наклона прямой к оси абсцисс ($\ln \bar{\eta}_n$). Другими словами, температура определяет распределение частиц по энергиям или это всего лишь параметр, который характеризует статистическую "заселенность" частицами энергетических уровней.

Если свободно насыпанный порошок находится в покое с идеальной укладкой частиц, то можно сказать, что система находится в наиболее упорядоченном состоянии и $\operatorname{tg} \alpha$ будет стремиться к нулю. Так как в этом случае все частицы занимают самый низкий энергетический уровень, то и вся система будет иметь минимальный запас свободной энергии. В связи с тем, что $S \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$, то свободная энергия будет равна полной энергии системы. Когда дисперсная система приходит в возбужденное состояние, например, при смешивании, размоле в барабанных, вибрационных и других агрегатах, то $T > 0$, и определенное количество частиц переходит на наиболее высокие энергетические уровни. Энергия системы возрастает. "Защитной" реакцией против внешнего воздействия станет рост энтропии, приводящий к уменьшению свободной энергии за счет различного рода разупорядочений системы.

Изменение энтропии в системе, выведенной из равновесия, связано не только с изменением конфигурационного порядка, но и с изменением амплитуды и частоты колебаний частиц. Например, если частота колебаний возрастает с f_1 до f_2 , то

$$dS = k \ln \frac{f_1}{f_2}. \quad (4)$$

Энергию колеблющейся частицы можно определить как

$$\varepsilon = 2\pi\rho f^2 A^2, \quad (5)$$

где ρ – плотность материала; f – частота; A – амплитуда.

В осциллирующей системе все частицы не могут иметь одинаковую энергию, даже если они ничем не отличаются друг от друга, и распределение по энергиям должно подчиняться статистике Больцмана. Колебательную энтропию, как и конфигурационную, также можно оценить статистическим методом по известному выражению (1). Статистическая (термодинамическая) вероятность состояния выразится как

$$W = \frac{N!}{\eta_1! \eta_2! \dots \eta_n!}, \quad (6)$$

где N – число частиц в дисперсной системе; η_1 – число частиц, имеющих минимальную энергию; η_n – число частиц, имеющих максимальную энергию. Тогда колебательная энтропия

$$S_{\text{кол}} = k \ln \frac{N!}{\eta_1! \eta_2! \dots \eta_n!} \quad (7)$$

Энтропию можно выразить через энергию возбужденных частиц. Результат будет таким же.

Теперь рассмотрим систему, состоящую из частиц одного и того же материала, но двух разных размеров. Такую систему можно считать двухкомпонентной. С энергетической точки зрения наиболее выгодным состоянием будет однородная межчастичная смесь как обладающая наибольшей конфигурационной энтропией и наименьшим запасом свободной энергии. Изменение свободной энергии в зависимости от концентрации второй фракции показано на схеме, рис. 1 (по аналогии с образованием твердых растворов – межатомных смесей в кристаллических телах).

Из схемы видно, что гомогенное состояние порошковой смеси энергетически выгоднее, чем состояние расслоя. Очевидно, что зависимость (рис. 1) будет иметь место, если разница в диаметрах частиц невелика. С увеличением разницы в размерах зависимость свободной энергии (и энтропии) будет видоизменяться, рис. 2.

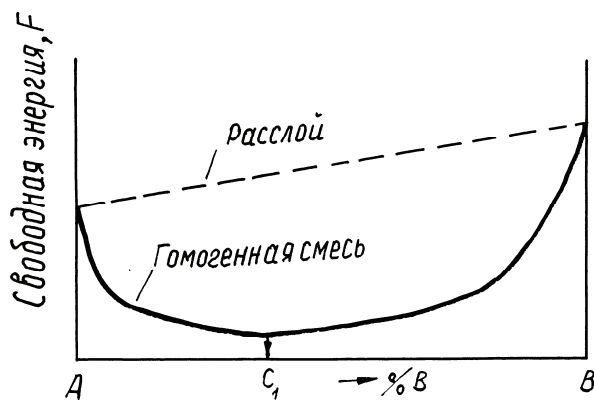


Рис. 1 Зависимость свободной энергии (F) порошковой смеси от концентрации размерных фракций A и B (схема): размер $A \neq B$; C_1 – концентрация смеси с минимальной свободной энергией

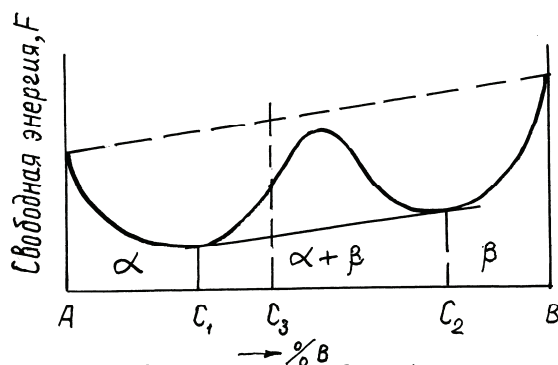


Рис. 2 Зависимость свободной энергии (F) порошковой смеси от концентрации размерных фракций A и B : размер $A \gg B$

Обозначим гомогенную смесь на основе фракции A (до концентрации C_1) α -фазой, а гомогенную смесь на основе фракции B (с концентрацией $> C_2$) – β -фазой. Из схемы видно, что для концентраций, расположенных между составами C_1 и C_2 , энергетически выгоднее не гомогенная смесь, а смесь двух фаз, у которых $\frac{\partial F}{\partial C}$ ¹ равны. Равенством $\partial F/\partial C$ обладают лишь α и β концентраций C_1 и C_2 . Другими словами, получить однородную (гомогенную) смесь с концентрацией между C_1 и C_2 невозможно в принципе: составы, лежащие между C_1 и C_2 , всегда будут иметь тенденцию к образованию сегрегационных гомогенных фазовых областей α и β .

Например, если смешивать фракции с концентрацией A и B равной C_3 , то наиболее вероятным состоянием будет смесь двух гомогенных α - и β - фаз с концентрацией C_1 и C_2 соответственно. Количественное соотношение их определится как

$$\frac{Q_\alpha}{Q_\beta} = \frac{C_3 C_2}{C_1 C_3}. \quad (8)$$

Чем больше разница в размерах частиц, тем больше склонность дисперсной системы к образованию сегрегационных областей.

Если смешивать три размерные фракции (A , B и C), то концентрации смесей необходимо изображать концентрационным треугольником, а зависимость свободной энергии от состава – поверхностями в пространстве, рис. 3.

В трехфракционной системе в зависимости от концентрации могут быть смеси гомогенные (однофазные области α , β , γ), двухфазные ($\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$, $\gamma + \beta$) и трехфазные ($\alpha + \beta + \gamma$).

В рассмотренных дисперсных системах частицы различались лишь размерами. Однако подобные закономерности можно получить и в тех случаях, когда компонентами системы являются частицы разных материалов (разной плотности).

Зависимость свободной энергии от концентрации компонентов может меняться с изменением величины энергии внешнего воздействия (E). Такие зависимости изображены на рис. 4, из которого видно, что с ростом энергии внешнего воздействия области концентраций однофазных гомогенных областей расширяются. Перед началом смешивания, когда система находится в покое, все ее составляющие занимают самый низкий энергетический уровень и поэтому система максимально упорядочена. При

¹ Назовем $\frac{\partial F}{\partial C}$ статистическим (термодинамическим) потенциалом.

внешнем воздействии энергия смеси возрастает и все большее количество частиц переходит на высокие энергетические уровни в соответствии с (3), т.е. идет процесс разупорядочения.

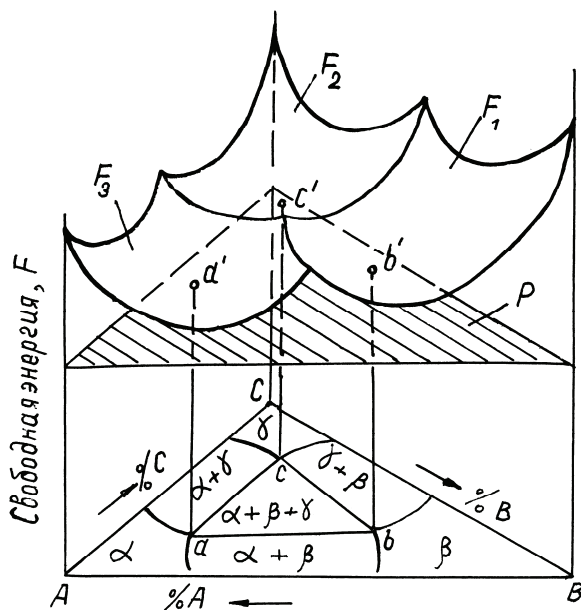


Рис. 3 Расположение гомогенных областей в трехфракционной системе $A+B+C$ после смешивания:

F – поверхности свободных энергий; P – плоскость касания к поверхностям F_1, F_2, F_3 ; a' и c' и b' – точки касания, где $\partial F/\partial c$ равны; α – гомогенная смесь на основе фракции A ; β – гомогенная смесь на основе фракции B ; γ – гомогенная смесь на основе фракции C

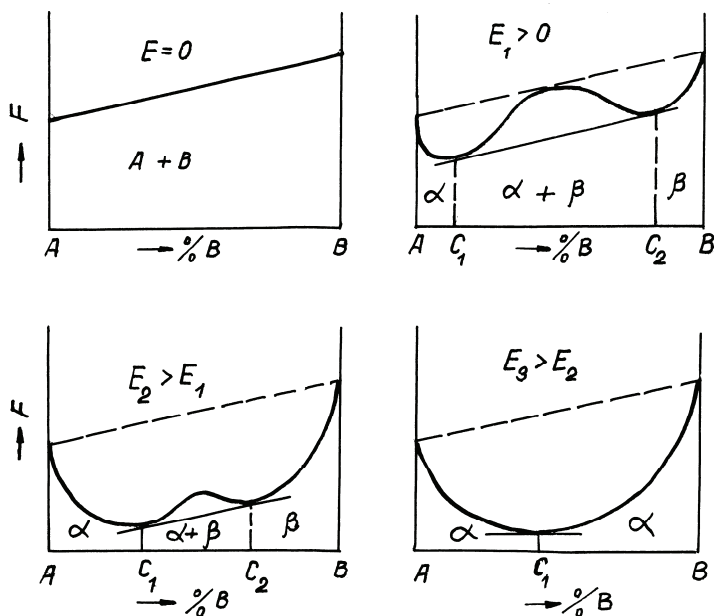


Рис. 4 Влияние величины внешней энергии (E) при смешивании на фазовый состав двухкомпонентных смесей

Максимальный энергетический беспорядок будет достигнут, когда частицы дисперсной смеси распределятся по всем энергетическим уровням равномерно:

$$\bar{\eta}_1 = \bar{\eta}_T = \bar{\eta}_n, \text{ а } \sum_n \bar{\eta}_n = N \text{ и } \sum_n \bar{\eta}_n \cdot \varepsilon_n$$

равна полной энергии системы.

При дальнейшем росте величины подводимой энергии число частиц на верхних энергетических уровнях может стать больше, чем на нижних, что приведет к отрицательному изменению энтропии и росту свободной энергии. Фактически это означает упорядочение и начало процесса обратного гомогенизации, т.е. появление тенденции к образованию сегрегационных областей и расслоений.

Entropy Processes in Disperse Systems

A.M. Minayev, L.N. Tyalina, V.A. Pruchkin

Department "Materials and Technology", TSTU

Key words and phrases: homogeneous mixture; disperse system; configuration entropy; free energy; segregation.

Abstract: The questions of forming disperse multi component powder system while mixing are considered from energy positions. It is shown that homogeneous condition of powder mixture is energetically more efficient than the condition of stratified material, as it possesses less free energy potential and greater value of configuration entropy. Depending on conditions the mixture of halogen space with different concentration of components can turn out to be more stable.

Entropielle Prozesse in Dispersionssystemen

Zusammenfassung: Von energetischen Hinsicht werden die Fragen der Formierung der Struktur des dispersiven mehrkomponenten Pulversystems bei der Mischung betrachtet. Es ist gezeigt, daß die Homogenzustand der Pulvermischung energetisch vorteilhafter ist, als die Zustand der Schichtung, da sie den wenigeren Vorrat der freien Energie und höhere Bedeutung der konfigurationsförmige Entropie hat. Entsprechend der Bedingungen kann die Mischung der Halogenbereichen mit den verschiedenen Komponentenkonzentration mehr widerstandsfähig sein.

Processus d'entropie dans les systèmes de dispersion

Résumé: Du point de vue énergétique sont envisagés les problèmes de la formation de la structure du système pulvérilent de dispersion à plusieurs composants. On a montré que l'état homogène du mélange pulvérilent est plus avantageux du point de vue énergétique que l'état de stratification, parce qu'il possède les réserves plus petits de l'énergie libre et l'importance plus grande de l'entropie de configuration. Le mélange des parties hlogènes avec la différente concentration de composants peut devenir plus stable du fait des conditions.