

**Расчет энтропии эвтектических фаз WC и W₂C в сплаве W–C
методом статистической обработки фотоизображений***Ю. В. Сыроватко*

Расчет энтропии как одной из основных термодинамических характеристик позволяет изучать условия равновесия системы, в частности, исследовать процессы контактного взаимодействия при пропитке композиционных материалов. В работе предложен метод вычисления энтропии фаз в сплавах с использованием сканирования их оцифрованных фотоизображений с помощью программы TLC_Manager_4_0_15VA и дальнейшей статистической обработки. При сканировании формировалась матрица значений, выраженных через коэффициенты поглощения света от поверхности шлифа сплава. Статистические данные многокомпонентной структуры разделяли на отдельные гауссианы, соответствующие определенным фазам. При этом аппроксимировали квадратичной функцией в логарифмическом представлении участки кривой суммарного распределения плотности вероятности коэффициентов поглощения света. Параметры гауссиан вычисляли исходя из того, что зависимость логарифмического представления функции нормального распределения имеет вид квадратичной функции. Это позволило вычислить среднеквадратичные отклонения гауссиан, необходимые для расчета энтропии фаз. Полученные значения энтропии фаз карбидов вольфрама WC и W₂C удовлетворительно совпадают со справочными данными.

Ключевые слова: энтропия, сканирование, коэффициент поглощения света, распределение плотности вероятности, гауссиана, фазы сплава.

Ссылка: Сыроватко Ю. В. // Прикладная физика. 2020. № 4. С. 79.

Reference: Yu. V. Syrovatko, Prikl. Fiz., No. 4, 79 (2020).

Введение

Определение термодинамических характеристик необходимо для изучения условий равновесия системы, что позволяет установить, находится ли данная система в равновесии или же физико-химические процессы будут протекать и дальше. Например, при пропитке композиционных материалов интен-

сивность физико-химических процессов, происходящих на границах раздела расплавленного металла с поверхностью твердой более тугоплавкой фазы, отражает стабильность структуры и свойств функциональных материалов [1, 2].

Важной термодинамической характеристикой является энтропия. По имеющимся данным [3], зная энтропию фаз, можно определить такие термодинамические характеристики фаз, как внутренняя и свободная энергия, теплоемкость, количество и среднегеометрическая частота колебаний осцилляторов. Расчет данных характеристик позволяет оценивать интенсивность процессов контактного взаимодействия, происходящих на границах раздела между наполнителем и связкой при пропитке композиционных материалов [1].

Сыроватко Юлия Владимировна, специалист-спектрометрист, к.ф.-м.н.
Днепропетровский филиал Института охраны почв Украины.
Украина, 52071, Днепропетровская обл., пос. Опытный, ул. Научная, 65А.
E-mail: yu.syrovatko@gmail.com

Статья поступила в редакцию 06 июля 2020 г.

© Сыроватко Ю. В., 2020

Сплав W–C обладает необходимыми свойствами для того, чтобы использовать его в качестве наполнителя в композиционных материалах со связками на основе железа [4]. Поэтому вычисление энтропии фаз сплава W–C является интересным с точки зрения оценки их стабильности при пропитке композиционных материалов.

Энтропия структуры представляет собой сумму конфигурационной [5, 6] и тепловой энтропий [7]. Тепловую энтропию определяют с использованием калориметрических методов, для которых необходимы экспериментальные измерения теплоемкости и теплоты фазовых превращений [8]. При этом экстраполяция теплоемкости к 0 К вносит существенную ошибку, за исключением экстраполяции при самых низких температурах, когда теплоемкость подчиняется закону Дебая [7]. В случае сложных структур при экстраполяции преимущественно используют графические методы расчета [9]. Однако при определении энтропии не учитывалась конфигурационная энтропия структур. Анализ приближенных методов оценки энтропии структур по имеющимся в литературе эмпирическим формулам показал, что расхождение между рассчитанными и действительными величинами может быть значительным.

Расчет относительного содержания фаз в структуре сплавов можно производить с помощью статистической обработки их оцифрованных фотоизображений, полученных в отраженном свете на оптическом металлографическом микроскопе. Принцип метода основан на разделении статистических данных многокомпонентной структуры на отдельные гауссианы. Гауссианы, выделенные из суммарного распределения плотности вероятности коэффициентов поглощения света, соответствуют структурным компонентам, а именно, фазам сплава [3]. Преимуществом данного метода является повышение точности вычислений и уменьшение трудоемкости измерений. Практика статистической обработки оцифрованных фотоизображений металлических сплавов дает основания предположить, что, помимо относительного содержания фаз, данным методом также возможно рассчитать общую энтропию фаз, в том числе учитывающую конфигурационную.

Целью данной работы является определение энтропии эвтектических фаз WC и W₂C

в структуре сплава W–C с использованием метода, основанного на компьютерном анализе оцифрованных фотоизображений шлифа сплава.

Методика сканирования фотоизображений

Цифровые микрофотографии шлифа сплава W–C получали на оптическом металлографическом микроскопе «Неофот».

Структура сплава W–C [1] имеет две эвтектические фазы WC и W₂C (рис. 1). Анализ изображения структуры проводили с помощью специальной оригинальной компьютерной программы TLC_Manager_4_0_15VA. Сканирование оцифрованных изображений фаз выполняли в формате jpg. В программе формировалась соответствующая матрица, число значений которой равнялось количеству пикселей, отображающих соответствующий снимок. При сканировании пиксель выражался через коэффициент поглощения света поверхностью образца. В тех случаях, когда возникала необходимость уменьшить матрицы интенсивности светового отражения, программа предлагала соответствующее усреднение. Элементы полученной цифровой матрицы отображали пространственную конфигурацию фаз в сплавах. Следовательно, распределение коэффициентов поглощения света микроскопа полированной поверхностью образца определялось распределением фаз в структуре. Во избежание ошибок, все значения матрицы нормировали к максимальным значениям. Таким образом, максимальное значение составляло 1, а минимальное – 0.

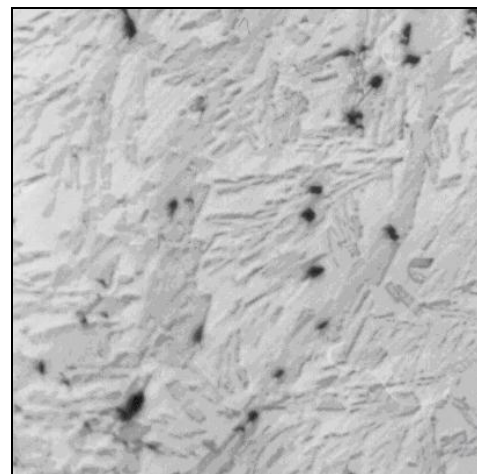


Рис. 1. Микроструктура эвтектического сплава W–C, x300.

Цифровая матрица, полученная в результате сканирования, имела незначительные локальные пространственные флуктуации коэффициентов поглощения света. Поэтому производили ее сглаживание по всей плоскости с помощью программы «Гусеница» [10]. Программа раскладывает пространственные ряды на составляющие, такие как тренд, колебательные компоненты и шум. Эти составляющие упорядочиваются по величине их вклада в исходные ряды.

Для определения энтропии фаз в структуре сплавов строили распределение плотности вероятности коэффициентов поглощения света по полученным сглаженным характеристикам распределения. Далее распределение раскладывали на составляющие гауссианы, каждая из которых соответствовала определенной фазе. В данном случае – на три гауссианы. Две гауссианы соответствовали фазам WC и W₂C, а третья обусловлена дефектами структуры. Для этого сначала выделяли на кривой рас-

пределения явно выраженные участки, недеформированные соседней гауссианой. Данные участки находятся либо в начале, либо в конце суммарной кривой распределения.

В рассматриваемом случае первый участок находился в конце суммарной кривой и соответствовал максимальным коэффициентам поглощения, которые связаны с распределенными по плоскости шлифа дефектными структурами. Недеформированный участок всегда будет присутствовать в необходимом для начала разложения суммарной кривой размере, поскольку структурные компоненты на плоскости шлифа различимы визуально. Значения выделенного недеформированного участка логарифмировали и аппроксимировали квадратичной функцией, как показано на рис. 2. Далее по коэффициентам аппроксимации воспроизводили значения первой гауссианы, которые вычитали из кривой суммарного распределения, и процедура повторялась вновь до полного разложения суммарной кривой.

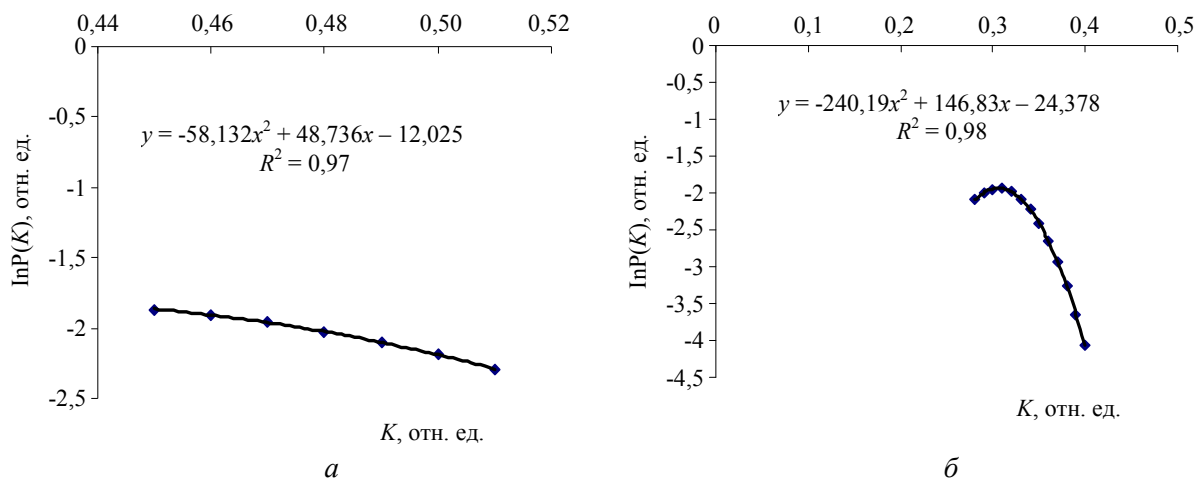


Рис. 2. Квадратичная аппроксимация логарифмированных участков плотности вероятности коэффициентов поглощения света для фаз: а) –WC; б) –W₂C.

Зависимость логарифмического представления функции нормального распределения имеет вид квадратичной функции

$$\ln f(K_i) = \ln A - \frac{1}{2\sigma^2} \left(K_i - \bar{K} \right)^2 = -\frac{1}{2\sigma^2} K_i^2 + \frac{\bar{K} K_i}{\sigma^2} + \left(\ln A - \frac{1}{2\sigma^2} \bar{K}^2 \right), \tag{1}$$

где K_i – текущее значение коэффициента поглощения света; \bar{K} – среднее арифметическое значение; σ – среднее квадратичное отклонение; A – амплитуда.

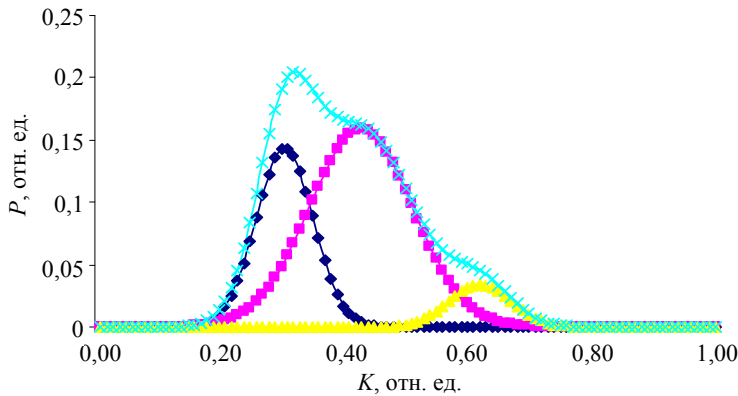
Коэффициент регрессии при аппроксимации выделенных значений близок к единице, что указывает на то, что выбранный участок суммарного распределения является функцией Гаусса. Далее учитывали, что

$$\ln f(K_i) = a_2 K_i^2 + a_1 K_i + a_0, \quad (2)$$

$$a_2 = -\frac{1}{2\sigma^2}, \quad a_1 = \frac{\bar{K}}{\sigma^2},$$

$$a_0 = \left(\ln A - \frac{1}{2\sigma^2} \bar{K}^2 \right), \quad (3)$$

где a_2 , a_1 , a_0 – коэффициенты квадратичной зависимости, приведенные на рис. 2.



Следовательно, по полученным коэффициентам можно найти параметры A , σ , \bar{K} и построить гауссиану. На рис. 3 показан пример выделенных гауссиан, составляющих суммарное распределение. Для идентификации гауссиан сравнивали средние значения полученных гауссиан со средними значениями эталонного распределения, построенного после анализа фотоизображений структуры с помощью микрорентгеноспектрального анализа.

Рис. 3. Выделение гауссиан из суммарного распределения плотности вероятности коэффициентов поглощения света для фаз: 1 – W_2C ; 2 – WC ; 3 – дефекты структуры; 4 – суммарное распределение.

Для определения относительного содержания фаз необходимо найти отношение площади гауссианы соответствующей фазы к суммарной площади всех гауссиан [3].

Расчет энтропии фаз

Если рассматривать энтропию S как функцию от точных значений энергии подсистем, то функция e^S будет давать распределение вероятностей для этих энергий [11]. Поскольку при этом не используются какие-либо специфические свойства энергии, можно предположить, что вместо энергии могут быть другие характеристики. В нашем случае фактором распределения, определяющего энтропию, является коэффициент интенсивности поглощения света.

Согласно формуле Эйнштейна [11], плотность вероятности распределения равна значению:

$$f(K) = \text{const} \times e^{S'(K)}, \quad (4)$$

где $S'(K)$ – энтропия как функция реализации статистических состояний фаз в структуре сплава. Так как энтропия достигает своего максимума для средних значений \bar{K} , то

$\left. \frac{dS'}{dK} \right|_{K=\bar{K}} = 0$, $\left. \frac{d^2 S'}{dK^2} \right|_{K=\bar{K}} < 0$. Разлагая $S'(K)$ в ряд по степеням K и ограничиваясь членом второго порядка, получим

$$S'(K) = S'(\bar{K}) - \frac{\beta}{2} K^2, \quad (5)$$

где $\beta = \left. \frac{d^2 S'}{dK^2} \right|_{K=\bar{K}}$. Подставляя в (4), получим для плотности вероятности распределения

$$f(K) = \text{const} \times e^{S'(\bar{K})} e^{-\frac{\beta}{2}(K-\bar{K})^2}. \quad (6)$$

Если сравнить выражение для распределения Гаусса с формулой (6), получим

$$f(K) = \text{const} \times e^{S'(\bar{K})} e^{-\frac{\beta}{2}(K-\bar{K})^2} \approx$$

$$\approx \frac{C}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \times e^{-\frac{(K-\bar{K})^2}{2\sigma^2}}, \quad (7)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение; C – постоянная, определяющая процентное отношение площади данной гауссианы к площади суммарного распределения.

В нашем случае значение C в распределении Гаусса равно единице, поскольку мы рассматриваем каждую гауссиану отдельно, а не относительно одна другой. По тем же соображениям $\text{const} = 1$. Поэтому для энтропии каждой фазы при достижении равновесного состояния справедливо выражение

$$S'(\bar{K}) = -\ln \sqrt{2\pi\sigma^2}. \quad (8)$$

Предположим, что энтропия умножена на некоторый коэффициент α , учитывающий нормировку кривой плотности вероятности к площади. Распределение плотности вероятности, выраженное через этот коэффициент, умноженное на площадь под гауссианой равно единице, т. е. полной вероятности. Тогда

$$e^\alpha 6\sigma A = 1, \quad (9)$$

где $6\sigma A$ – площадь под кривой гауссианы. Отсюда

$$\alpha = \ln \left(\frac{1}{6\sigma A} \right). \quad (10)$$

Следовательно, энтропия фазы равна

$$S(\bar{K}) = \alpha S'(\bar{K}) = -\ln(6\sigma A) \times \left(-\ln \sqrt{2\pi\sigma^2} \right). \quad (11)$$

После вычисления энтропию (11) умножали на $R = 8,31$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ для получения нужной размерности. Таким образом, энтропия фазы WC составила 29,22 Дж моль⁻¹ К⁻¹, а фазы W₂C – 58,38 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Согласно справочным данным [12], энтропия этих фаз равна 32,21 и 56,28 Дж моль⁻¹ К⁻¹ соответственно. Следовательно, результаты расчета показывают, что значения энтропии эвтектических фаз WC и W₂C, полученные с помощью статистической обработки микрофотографий структуры, близки к справочным значениям.

Таким образом, используя результаты рассчитанных данным методом значений энтропии фаз в сплавах, можно эффективно управлять процессами контактного взаимодействия при пропитке композиционных материалов.

Заключение

Элементы полученной при сканировании цифровой матрицы значений коэффициентов поглощения света отображают пространственную конфигурацию фаз в сплавах. Разделение суммарного распределения плотности вероятности коэффициентов поглощения на отдельные гауссианы, соответствующие фазам, позволяет вычислить для каждой фазы среднее квадратичное отклонение. Используя найденные среднее квадратичные отклонения, вычисляли энтропию соответствующих фаз, причем фактором распределения, определяющим энтропию в формуле Эйнштейна, являлся коэффициент поглощения света.

Полученные результаты оценки энтропии фаз WC и W₂C методом сканирования фотоизображений шлифов сплавов и дальнейшей статистической обработки близки к справочным значениям. Это показывает перспективность использования предложенной методики расчета энтропии фаз, что сокращает время исследований и не требует сложного экспериментального оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суховая Е. В., Сыроватко Ю. В. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2012. Вып. 45. С. 86.
2. Суховая Е. В., Карпенко Н. В., Лябах Н. С. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2015. Вып. 48. С. 74.
3. Суховая Е. В., Сыроватко Ю. В. // Металлофизика и новейшие технологии. 2019. Т. 41. № 9. С. 1171.
4. Суховая Е. В. // Сверхтвердые материалы. 2013. № 5. С. 29.
5. Zhang W., Liaw, P.K., Zhang, Y. // Sci. China Mater. 2017. Vol. 61. P. 2.
6. Miracle D. B., Senkov O. N. // Acta Mater. 2017. Vol. 122. P. 448.
7. Gaskell D. Introduction to the Thermodynamics of Materials. – New York: Taylor & Francis, 1995.
8. Haas S., Mosbacher M., Senkov O. N., Feuerbacher M., Freudenberg J., Gezgin S., Volkl R., Glatzel U. // Entropy. 2018. Vol. 20. P. 654.
9. Карпенция М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Либроком, 2013.
10. Голяндина Н. Э. Метод «Гусеница»-SSA: анализ временных рядов. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2004.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976.
12. Pankratz L. B. Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and other Selected Substances. – Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1994.

Calculation of the entropy of the eutectic phases WC and W₂C in alloy W – C by the method of statistical processing of photo-images

Yu. V. Syrovatko

Dnipropetrovsk Branch of the State Institution “Soil Protection Institute of Ukraine”
Nauchnaya st., Opytnyy set., Dnipropetrovsk reg., 52071, Ukraine

Received July 06, 2020

Calculation of entropy, as one of the main thermodynamic characteristics, allows us to study the equilibrium conditions of the system, in particular, to study the processes of contact interaction during the impregnation of composite materials. This paper introduces the method for calculating the entropy of phases in the alloys by means of scanning of their digitized photo-images by using the TLC_Manager_4_0_15VA program and further statistical processing. During scanning, the matrix of values, expressed through the coefficients of light absorption from the micro-section surface, was formed. Statistical data of the multicomponent structure was divided into the separate gaussianas corresponding to the definite phases. Besides, parts of the curve of the combined probability density which were transformed into a logarithmic representation distribution of light absorption coefficients were approximated by the quadratic function. Parameters of gaussianas were calculated based on the fact that the dependence of logarithmic representation of the normal distribution function takes the form of the quadratic function. It allowed calculating the root mean square deviations of gaussianas, which were necessary for the calculation of the entropy of phases. The obtained values of the entropy of phases of tungsten carbides WC and W₂C agree satisfactorily with the reference data.

Keywords: entropy, scanning, light absorption coefficient, probability density distribution, gaussianas, phases of the alloy.

REFERENCES

1. O. V. Sukhova and Yu. V. Syrovatko, *Adgeziya rasplavov i payka materialov* **45**, 86 (2012).
2. O. V. Sukhova, N. V. Karpenko, and N. S. Lyabakh, *Adgeziya rasplavov i payka materialov* **48**, 74 (2015).
3. O. V. Sukhova and Yu. V. Syrovatko, *Metallophysics and Advanced Technologies* **41** (9), 1171 (2019). DOI: 10.15407/mfint.41.09.1171.
4. E. V. Sukhovaya, *Journal of Superhard Materials* **5**, 29 (2013).
5. W. Zhang, P.K. Liaw, and Y. Zhang, *Sci. China Mater.*, **61**, 2 (2017). DOI: 10.1007/s40843-017-9195-8.
6. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.* **122**, 448 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081
7. D. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials* (Taylor & Francis, New York, 1995).
8. S. Haas, M. Mosbacher, O. N. Senkov, M. Feuerbacher, J. Freudenberger, S. Gezgin, R. Volkl, and U. Glatzel, *Entropy* **20**, 654 (2018). DOI: 10.3390/e20090654
9. M. Kh. Karapetianz, *Chemical Thermodynamics* (Librocom, Moscow, 2013) [in Russian].
10. N. E. Goliandina, “*Caterpillar*” – *SSA Method: Time Series Analysis* (Publishing House of St. Petersburg State University, Saint Petersburg, 2004) [in Russian].
11. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Nauka, Moscow, 1976) [in Russian].
12. L. B. Pankratz, *Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and other Selected Substances* (U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, 1994).