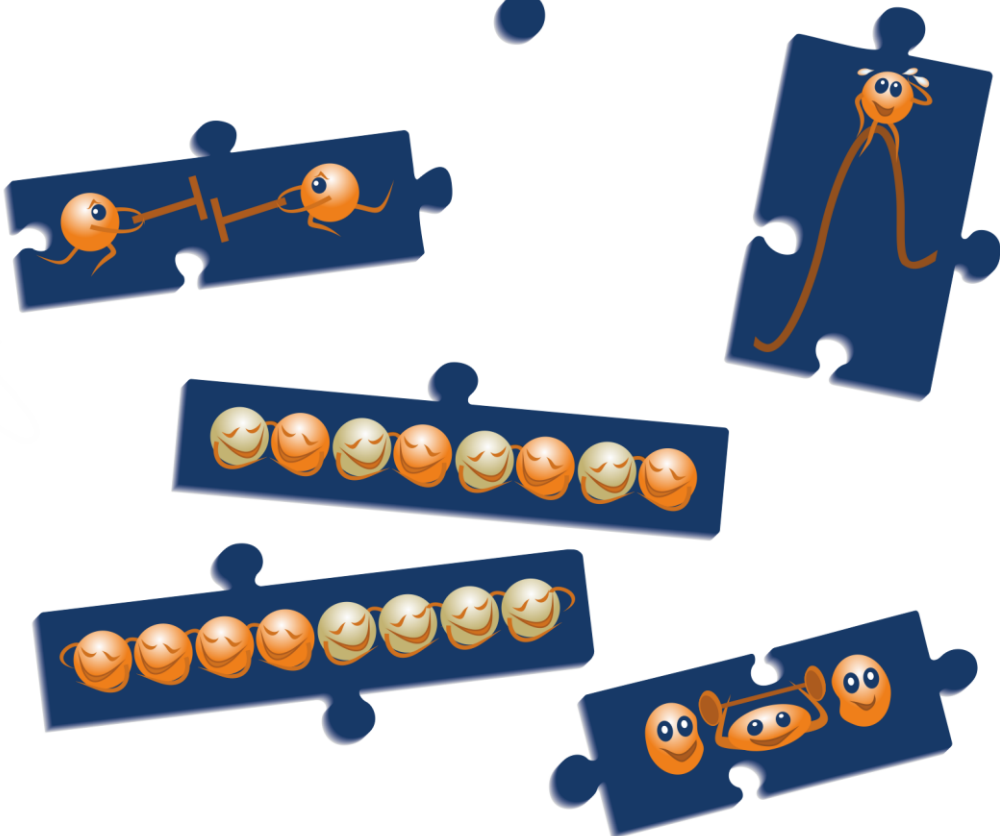


АНДРІЙ ГУСАК
ТЕТЯНА ЗАПОРОЖЕЦЬ
НАДІЯ СТОРОЖУК



ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

базові моделі



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

Андрій Гусак
Тетяна Запорожець
Надія Сторожук

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ – БАЗОВІ МОДЕЛІ

навчальний посібник
для магістрантів спеціальності «фізика та астрономія»

Черкаси – 2021

УДК 538.9
ББК 22.37
С 82

Рецензенти:

доктор технічних наук Ващенко В. А.
доктор фізико-математичних наук Ляшенко Ю. О.

Коректура:

Нерушак-Гітова Анастасія

Гусак А. М., Запорожець Т. В., Сторожук Н. В.

Фізика матеріалів – базові моделі.

Навчальний посібник для магістрантів спеціальності «фізика та астрономія». –

Черкаси: видавець ФОП Гордієнко Є. І., 2021. – 157 с.

ISBN 978-966-9730-60-2

Посібник задуманий як теоретичний «лікнеп» для студентів, які починають вивчати фізику матеріалів на базі вже вивченого курсу термодинаміки і статистичної фізики. Історично він виник на базі попереднього посібника тих же авторів, до якого додано розділ про твердофазні реакції і в якому знайдені і скориговані методичні і технічні огріхи.

Посібник містить основні теоретичні відомості про фізику сплавів, які далі будуть необхідні для вивчення наноматеріалів. Найбільш детально висвітлені питання фазових перетворень у матеріалах, зокрема всіх стадій розпаду (від зародкоутворення до коалесценції), спінодального розпаду, впорядкування сплавів, реакційної дифузії та конкуренції проміжних фаз. Більш конспективно аналізуються основи теорії пружності та дефектів у твердих тілах.

Посібник розрахований на студентів старших курсів, у першу чергу магістрантів, які спеціалізуються в галузі матеріалознавства та фізики твердого тіла.

УДК 538.9
ББК 22.37
С 82

Рекомендовано до друку вченою радою
Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького
(протокол № 3 від 22.12.20 року)

ISBN 978-966-9730-60-2

© А. М. Гусак, Т. В. Запорожець, Н. В. Сторожук, 2021

Кілька слів про посібник, фізику і життя

Шановний читачу! Фізика – надзвичайно цікава наука, для розуміння якої потрібно не лише володіти фактами, а й мати сміливість уявляти та міркувати. Без конкретних знань дослідження перетворюється в демагогію, без уяви важко вникнути в суть процесу чи явища, а без власних міркувань і аналізу (спочатку можливо навіть помилкових) неможливо вплести нові знання в систему особистого світогляду. Тому ми спробували детально, на рисунках, схемах, іноді на простих побутових прикладах (сподіваємося, у нетрях формул Ти їх знайдеш), розтлумачити основи фундаментальних законів і явищ фізики матеріалів. Вони є не лише базою сучасного матеріалознавства – вони відтворюють взаємодії у живій природі, суспільстві, економіці. Вони матеріалізують філософські закони. Вони провають замислюватися як побудований Всесвіт...

Ми хочемо познайомити Тебе з тим, що самі відчували і пережили. Це не високі слова – це реальність, яка дозволила нам не боятися (аж до метеликів у животі), а полюбити та *почати* розуміти фізику, а відтак і основи нашого буття.

У посібнику зібрано основні моделі фізики матеріалів. При першому читанні формули і виведення можна пропускати, щоб не тонути в деталях, але вдруге потрібно обов'язково звертати на них увагу, щоб не перетворити навчання на поверхневе стрибання по термінах та означеннях.

Важливо усвідомлювати, що кожна модель – це певна «карикатура» реального явища, яка відображає лише частину його особливостей. Кожна модель має межі свого застосування, які теж потрібно розуміти. Тому ця книжка може бути лише кроком із вивчення величезного і цікавого світу матеріалів, вона дає певні загальні ідеї, методи, інструменти для такого вивчення, але не може його замінити.

Нам пощастило мати уважного і вдумливого першого читача рукопису цього посібника. Магістрантка Анастасія Нерушак–Тітова перевивела всі формули і перевірила на собі кожне пояснення, за що автори їй щиро вдячні.

Саме увага до деталей відкриває таємниці та дозволяє робити правильні висновки. З нашою допомогою можна навчитися знаходити важливі деталі й складати з окремих моделей цілісну картину матеріалознавства. А пізніше вміння аналізувати, помічати деталі, збирати в єдину мозаїку життєві моделі допоможе розв'язувати ребуси і в інших сферах 😊

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ БІНАРНИХ СПЛАВІВ

§ 1.1. Фазові діаграми	7
§ 1.2. Умова рівноваги фаз. Правило спільних дотичних	8
§ 1.3. Правило важеля	13
§ 1.4. Принципи побудови фазових діаграм	15
§ 1.5. Базові типи фазових діаграм бінарних систем	18
§ 1.6. Приклади фазових діаграм для реальних бінарних систем.....	25
§ 1.7. Правило фаз Гіббса	28

РОЗДІЛ 2

РОЗПАД СПЛАВІВ

§ 2.1. Модель регулярного твердого розчину.....	30
§ 2.2. Діаграма стану твердого розчину – купол розпаду (бінодаль).....	34
§ 2.3. Зародкоутворення в пересиченому твердому розчині.....	36
§ 2.4. Термодинаміка зародкоутворення для нової фази зі змінним складом....	40
§ 2.5. Кінетика зародкоутворення.....	43
§ 2.6. Стадія росту зародків	49
§ 2.7. Стадія коалесценції	53
§ 2.8. Спінодальний розпад	64
§ 2.9. Уявлення про комірковий розпад	78
§ 2.10. Уявлення про ДІММ	82

РОЗДІЛ 3

УПОРЯДКУВАННЯ СПЛАВІВ

§ 3.1. Загальні закономірності упорядкування	84
§ 3.2. Впорядкування сплаву типу бета-латунь.....	88
§ 3.3. Впорядкування сплаву з решіткою типу Au_1Cu_3	90
§ 3.4. Модель Вагнера–Шоткі для сильно впорядкованих сплавів	94

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ПРУЖНОСТІ

§ 4.1. Тензор деформації.....	97
§ 4.2. Тензор напруг	100
§ 4.3. Закон Гука	102
§ 4.4. Рівняння пружної рівноваги	111
§ 4.5. Приклад застосування рівняння рівноваги. Дослід Блеха.....	114
§ 4.6. Дифузійна повзучість.....	117

РОЗДІЛ 5

ДИСЛОКАЦІЇ ТА ПЛАСТИЧНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ

§ 5.1. Теоретична оцінка міцності за Френкелем	120
§ 5.2. Вектор Бюргерса. Класифікація дислокацій.....	122
§ 5.3. Модель Френкеля–Конторової.....	130

РОЗДІЛ 6

ТВЕРДОФАЗНІ РЕАКЦІЇ ТА ДИФУЗІЙНА КОНКУРЕНЦІЯ ФАЗ

§ 6.1. Стандартна модель і проблема аномалій	139
§ 6.2. Критерії пригнічення і росту фаз (наближення нелімітованого зародкоутворення)	147
§ 6.3. Інкубаційний час	149
§ 6.4. Труднощі зародкоутворення. Концепція метаквазірівноваги.....	150
§ 6.5. Пригнічення проміжної фази твердими розчинами.....	153

Предметний покажчик.....	156
--------------------------	-----

РОЗДІЛ 1

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

БІНАРНИХ СПЛАВІВ

§ 1.1. Фазові діаграми

Більшість твердих матеріалів, які використовуються людством, є сплавами. Деякі з цих сплавів знаходяться в нерівноважному стані, тобто з плином часу їх стан (просторовий розподіл температури, напруг, концентрацій різних компонентів) мусить змінюватись. Зокрема, у них можуть відбуватися фазові перетворення.

Фазові перетворення сплавів поділяють на дифузійні (в першу чергу, розпад та упорядкування) і бездифузійні (мартенситні, магнітні тощо) перетворення. Часто окремо виділяють твердофазні реакції типу $A+B \rightarrow A_mB_n$, однак, з точки зору фізики, такі реакції є тим самим упорядкуванням і/або розпадом у різко неоднорідних системах (у різкому градієнті концентрацій контактної зони).

Представником нерівноважних сплавів є так звані старіючі сплави (вони, зокрема, використовуються в аерокосмічній галузі завдяки високій стійкості до поширення мікротріщин і водночас зручності обробки). *Старіння* – розтягнутий у часі розпад сплаву, у результаті якого в «надрах» старої фази з'являються і ростуть мікроскопічні включення нової фази. Ці включення (поки вони достатньо малі) слугують ефективними стопорами для затримки поширення мікротріщин. Однак, коли включення стають великими, то на них самих можуть зароджуватися тріщини, наприклад, внаслідок термонапруг. Таким чином, властивості сплаву визначаються не лише термодинамікою, але й кінетикою процесу.

У даному курсі ми будемо вивчати як термодинаміку, так і кінетику перетворень. У свою чергу кінетика фазового перетворення пов'язана із морфологією (структурою) системи. Будь-яке фазове перетворення є проявом прямування системи до термодинамічної рівноваги. Стимули такого перетворення визначаються ступенем відхилення від рівноваги, тому природно почати опис фазових перетворень із умов рівноваги різних фаз сплаву.

§ 1.2. Умова рівноваги фаз. Правило спільних дотичних

Рівновага фаз

Згідно з означенням у стандартних підручниках, фаза – це фізично однорідна частина системи, яка відділена від інших частин (фаз) міжфазними межами. Таке означення, на наш погляд, є не зовсім конструктивним. З точки зору теоретичного аналізу фазових перетворень, фаза – це певна залежність потенціалу Гіббса (на один атом) від термодинамічних параметрів $g^\alpha(T, p, C_1, \dots, C_{n-1})$, явний вигляд якої залежить від структури фази α . Кількість аргументів (параметрів системи) рівна $n+1$. У випадку багатокомпонентної системи аргументами згаданої функції, крім звичних температури і тиску середовища (термостату), є атомні частки компонентів, які часто називають концентраціями. (Іноді це веде до непорозумінь, оскільки зазвичай у молекулярній фізиці під концентрацією розуміють кількість молекул в одиниці об'єму.) Означення атомної частки i -го компонента системи, $C_i = N_i/N^{tot}$, автоматично узгоджується з умовою нормування: $\sum_{i=1}^n C_i = 1$.

Внаслідок цієї умови із загальної кількості n компонентів системи незалежними атомними частками (концентраціями) є лише $n-1$. Зокрема, концентрація (частка) n -го компонента виражається через концентрації (частки) інших компонентів:

$$C_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} C_i. \quad (1.1)$$

При цьому n -й компонент (вибір якого довільний, але, зазвичай, це компонент із найбільшою концентрацією) називають *розчинником* (solvent), а інші – *розчиненими компонентами* (solutes). Часто концентрації подаються в процентах, і тоді в умові (1.1) замість одиниці слід ставити 100.

Атомні частки ще називають мольними частками: кількість речовини вимірюють не штуками атомів, а молями (один моль – це число Авогадро). Очевидно, що відношення кількості атомів рівне відношенню кількості молів (після скорочення на число Авогадро).

Отже, з точки зору геометричної термодинаміки (введеної ще Гіббсом), **фаза** – це поверхня (часто кажуть – гіперповерхня) у $(n+2)$ -вимірному просторі, який містить вісь функції g і $(n+1)$ осей аргументів цієї функції, тобто параметрів системи (температуру, тиск і $(n-1)$ незалежних атомних концентрацій). Навіть для бінарної системи термодинамічний потенціал $g^\alpha(T, p, C)$ має три аргументи й описується поверхнею в чотиривимірному просторі. У багатьох випадках нас цікавить поведінка системи при фіксованих тиску і температурі. Тоді термодинамічний потенціал для бінарної системи перетворюється у функцію лише

однієї концентрації (рис. 1.1а), а для потрійної – двох незалежних концентрацій (рис. 1.1б).

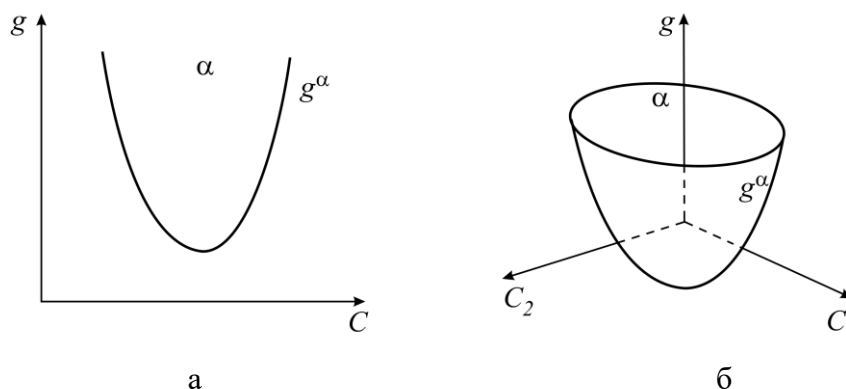


Рис. 1.1. Типові криві концентраційних залежностей термодинамічного потенціалу при фіксованих тиску і температурі для бінарної $g^\alpha(C)$ (а) і потрійної $g^\alpha(C_1, C_2)$ (б) систем

Після завершення фазового перетворення в умовах фіксованих температури і тиску система досягає рівноваги або у вигляді однієї фази, або у вигляді суміші двох чи більше фаз, які перебувають у рівновазі між собою і з зовнішнім середовищем. Фази, які перебувають у рівновазі, зазвичай відрізняються між собою як структурою, так і хімічним складом (тобто величинами рівноважних концентрацій). Сукупність таких рівноваг при різних температурах часто описують за допомогою діаграми рівноваги фаз – **фазової діаграми**. Як правило, її будують для незмінного тиску (найчастіше атмосферного).

Повна фазова діаграма складається з **конод** – ліній, які сполучають точки на діаграмі, що відповідають фазам у рівновазі між собою. У випадку бінарного сплаву при фіксованій температурі кінці коноди визначають концентрації двох фаз у рівновазі (рис. 1.2).

Однак для зручності, як правило, коноди не позначають, а залишають лише пари точок, які з'єднані цими конодами. Типовий вид фазової діаграми, що використовують на практиці, зображено на рис. 1.3 – у системі координат $T-C$ фазові криві утворюють кінці конод, які відповідають концентраціям фаз у рівновазі при кожній фіксованій температурі. Таким чином, на діаграмі рис. 1.3 маємо три фазові рівноваги (з відповідними парами кривих): при низьких температурах (нижче температури евтектики T^{eut}) – між кристалічними фазами α і β , при вищих температурах – одночасно рівноваги між фазою α і та рідким розчином L та між рідким розчином L і фазою β .

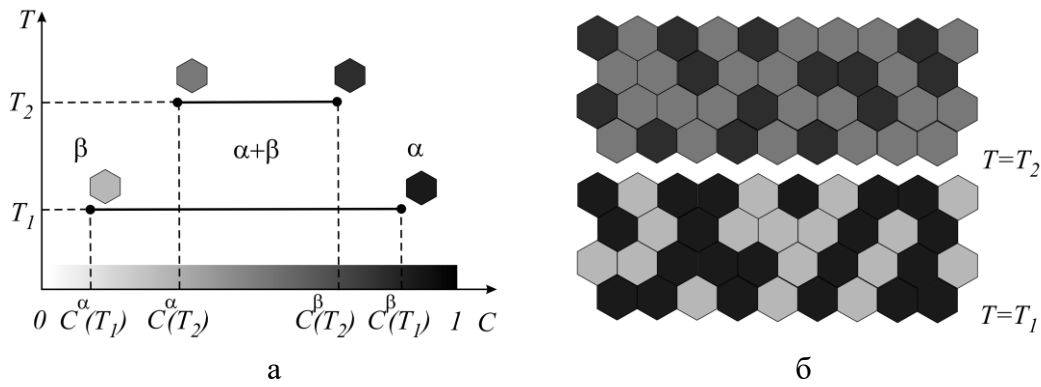


Рис. 1.2. Коноди на фазовій діаграмі бінарного сплаву для фаз α і β при температурах T_1 і T_2 (а) і схематична ілюстрація сплавів з відповідними концентраціями фаз, які знаходяться в рівновазі між собою (б).

Колір включень фаз визначається концентрацією

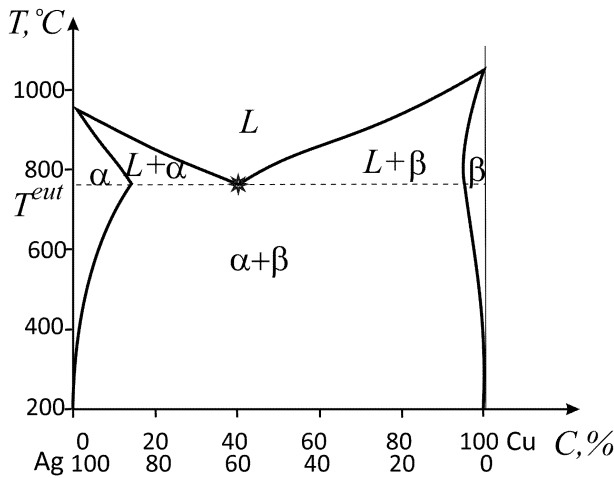


Рис. 1.3. Фазова діаграма типу «евтектика» для бінарної системи Cu–Ag (на діаграмі концентрації обох компонентів подані в процентах)

Фазові діаграми будують на основі правила спільної дотичної, якщо відомі концентраційні залежності термодинамічних потенціалів Гіббса для усіх можливих фаз.

Правило спільної дотичної: рівноважні концентрації, що описують стан рівноваги між двома фазами, визначаються умовами дотику гіперплощини (у випадку бінарного сплаву – лінії), яка одночасно дотикається до фазових поверхонь $g(C_1, \dots, C_{n-1})$ (рис. 1.1). Фазова рівновага означає мінімізацію потенціалу Гіббса дво- або багатофазної системи. При цьому потенціал Гіббса кожної з фаз визначається формулою

$$G^\alpha = \sum_{i=1}^n N_i^\alpha \mu_i^\alpha, \quad (1.2)$$

а потенціал Гіббса на один атом (питомий):

$$g^\alpha = \frac{G^\alpha}{N} = \sum_{i=1}^n C_i^\alpha \mu_i^\alpha. \quad (1.3)$$

Зі стандартного курсу термодинаміки відомі вирази для диференціалів повного і питомого потенціалів Гіббса довільної фази:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i, \quad (1.4)$$

$$dg = -sdT + \Omega dp + \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i = -sdT + \Omega dp + \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dC_i. \quad (1.5)$$

Наголошуємо на відмінності між похідними повного потенціалу Гіббса по кількості частинок даного сорту (1.6) і по концентрації даного сорту (1.7):

$$\frac{\partial G(T, p, N_1, \dots, N_n)}{\partial N_i} = \mu_i, \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial g(T, p, C_1, \dots, C_{n-1})}{\partial C_i} = \mu_i - \mu_n. \quad (1.7)$$

Останню характеристику, рівну різниці між хімічними потенціалами даного компонента і компонента, вибраного за розчинник, називають **приведеним хімічним потенціалом**. Хімічний потенціал показує зміну потенціалу Гіббса при додаванні до системи атома (або моля, у залежності від означення хімпотенціалу), а **приведений хімічний потенціал** показує зміну потенціалу Гіббса при заміні атома розчинника за атом даного сорту.

Далі обмежимося випадком фазових рівноваг бінарного сплаву ($n=2$). У цьому випадку питомий потенціал Гіббса кожної фази залежить лише від однієї незалежної атомної концентрації C (для визначеності будемо вважати, що $C = C_2$, тоді $C_1 = 1 - C$). Для спрощення позначимо $g(T, p, C)$ як g .

$$\text{Тоді} \quad \begin{cases} g = (1-C)\mu_1 + C\mu_2 & (1) \\ \frac{\partial g}{\partial C} = \mu_2 - \mu_1 & (2) \end{cases} \quad (1.8)$$

Виразимо хімічні потенціали через питомий потенціал Гіббса та його похідну. Спочатку в системі (1.8) домножимо рівняння (2) на C і віднімемо рівняння (1):

$$\begin{cases} C \frac{\partial g}{\partial C} = C\mu_2 - C\mu_1 \\ g = (1-C)\mu_1 + C\mu_2 \end{cases} \Rightarrow C \frac{\partial g}{\partial C} - g = -\mu_1 \Rightarrow \mu_1 = g - C \frac{\partial g}{\partial C}. \quad (1.8')$$

Потім домножимо рівняння (2) на $(1 - C)$ і додамо рівняння (1):

$$\begin{cases} (1-C) \frac{\partial g}{\partial C} = (1-C)(\mu_2 - \mu_1) \\ g = (1-C)\mu_1 + C\mu_2 \end{cases} \Rightarrow \mu_2 = g + (1-C) \frac{\partial g}{\partial C}. \quad (1.8'')$$

Як відомо з курсу термодинаміки, рівновага двох фаз (α і β) означає вирівнювання хімічних потенціалів по кожному компоненту окремо:

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha(C^\alpha) = \mu_1^\beta(C^\beta) \\ \mu_2^\alpha(C^\alpha) = \mu_2^\beta(C^\beta) \end{cases} \quad (1.9)$$

Використовуючи щойно виведені зв'язки (1.8) хімічних потенціалів із питомим потенціалом Гіббса, маємо:

$$g^\alpha(C^\alpha) - C^\alpha \frac{\partial g^\alpha}{\partial C} = g^\beta(C^\beta) - C^\beta \frac{\partial g^\beta}{\partial C}, \quad (1.10)$$

$$g^\alpha(C^\alpha) + (1-C^\alpha) \frac{\partial g^\alpha}{\partial C} = g^\beta(C^\beta) + (1-C^\beta) \frac{\partial g^\beta}{\partial C}. \quad (1.11)$$

Віднімемо (1.11) від (1.10):

$$\left. \frac{\partial g^\alpha}{\partial C} \right|_{C^\alpha} = \left. \frac{\partial g^\beta}{\partial C} \right|_{C^\beta} = g'. \quad (1.12)$$

Сама по собі рівність похідних (1.12) означає не спільну дотичну, а лише паралельні дотичні – правило паралельних дотичних ми ще зустрінемо при розгляді зародкоутворення у сплаві. Однак, якщо підставити рівність (1.12) у рівняння (1.10) або (1.11), то переконаємося, що у випадку фазової рівноваги дотичні мусять бути не лише паралельними, але й співпадати:

$$g^\beta(C^\beta) - g^\alpha(C^\alpha) = (C^\beta - C^\alpha) g'. \quad (1.13)$$

Отриманий зв'язок (1.13) і є алгебраїчною формою правила спільної дотичної. Якщо згадати, що похідна рівна тангенсу кута нахилу дотичної, то рівність (1.13) інтерпретується як тригонометричне співвідношення для трикутника, гіпотенузою якого є відрізок спільної дотичної між точками дотику, а одним із катетів – відрізок між концентраціями сплавів, що знаходяться в рівновазі: $b = a \cdot \operatorname{tg} \varphi = a \cdot g'$, де $b = g^\beta(C^\beta) - g^\alpha(C^\alpha)$, $a = C^\beta - C^\alpha$ (рис. 1.4). Отже, правило спільної дотичної для бінарного сплаву доведено.

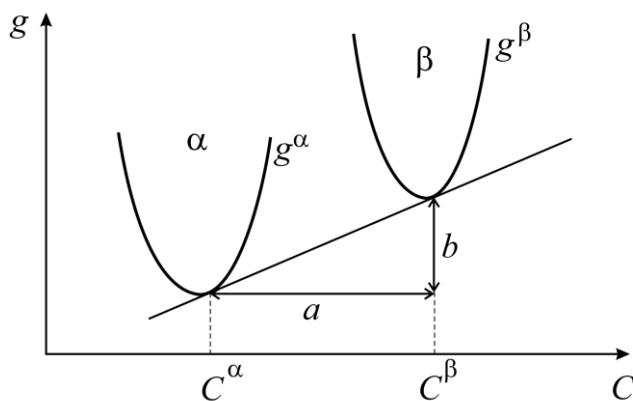


Рис. 1.4. Визначення рівноважних концентрацій для фаз α і β у бінарній системі за правилом спільної дотичної

Якщо сплав потрійний, то спільною дотичною буде вже не пряма, а площина, причому таких площин буде безліч (потужність континууму). Кожна спільна площина фіксує дві точки дотику, зв'язані конодою. Повна фазова рівновага між двома фазами в потрійній системі описується сімейством таких конод (рис. 1.5).

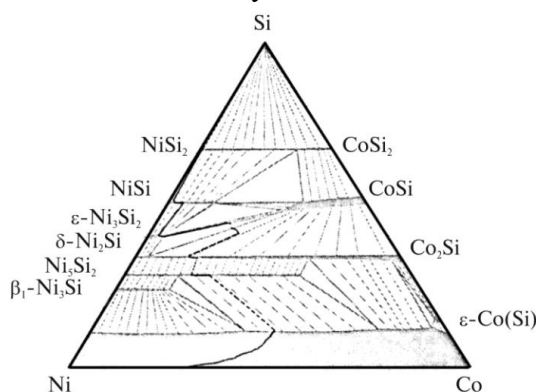


Рис. 1.5. Ізотермічний зріз діаграми стану системи Co–Ni–Si при 800 С. Пунктиром показано коноди у відповідних двофазних зонах, суцільною лінією – можливий дифузійний шлях (при дифузійному контролі процесу цей шлях проходить у двофазних областях вздовж конод)

§ 1.3. Правило важеля

Фазові діаграми є робочим інструментом матеріалознавців. Для їх правильного «читання» використовують правило важеля (правило відрізків), яке застосовують до точок діаграми, що попадають у двофазні області. Правило важеля ґрунтується на законі збереження речовини як по загальній кількості атомів (чи молів), так і по кількості атомів (чи молів) кожного з компонентів.

Нехай для конкретності фазова діаграма має тип «сигара» (див. § 1.5) і описує можливе співіснування рідкого α та твердого β бінарних розчинів. Кожна точка (\bar{C}, T) у двофазній області $\alpha + \beta$ (всередині «сигари», рис. 1.6) обов'язково попадає на коноду (горизонтальний відрізок на T–C діаграмі), яка з'єднує дві точки на границях співіснуючих фазових областей $\alpha / \beta - C^\alpha / C^\beta$. Ця точка ділить коноду на відрізки («плечі важеля») $\bar{C} - C^\alpha$ і $C^\beta - \bar{C}$. Позначимо через N^α , N^β кількість атомів (обох сортів) у α і β -фазах відповідно. Тоді **правило важеля** стверджує:

$$(\bar{C} - C^\alpha) N^\alpha = (C^\beta - \bar{C}) N^\beta . \quad (1.14)$$

Воно формально аналогічно реальному правилу важеля в механіці, відомому з часів Архімеда – добуток плеча на вагу ліворуч і праворуч від точки опори в рівновазі мусять бути однакові. У механіці це правило є умовою рівноваги моментів сил, а у випадку фазових діаграм – наслідком збереження речовини.

Виведемо правило важеля. Повна кількість атомів (або молів) другого компонента в системі, з одного боку, визначається як добуток повної кількості атомів на середню концентрацію, а з іншого – як сума атомів цього компоненту в кожній з фаз:

$$N_2 \equiv \bar{C}N = C^\alpha N^\alpha + C^\beta N^\beta . \quad (1.15a)$$

Аналогічно для повної кількості атомів обох сортів:

$$N = N^\alpha + N^\beta . \quad (1.15b)$$

Комбінація цих двох рівнянь (1.15) і дає правило важеля (1.14).

Уточнимо особливості еволюції системи в процесі повільного охолодження. Нехай рідка фаза α має концентрацію \bar{C} (показано стрілкою на рис. 1.6). Повільне охолодження відповідає на рис. 1.6 повільному руху зверху вниз у напрямі стрілки. До перетину з верхньою кривою (l , ліквідус) ніяких структурних змін у системі не відбувається (рис. 1.6, *a*). Відразу після перетину кривої ліквідусу в системі зароджуються перші кристалики твердої фази β (рис. 1.6, *b*), але їх склад суттєво відрізняється від складу рідини – він визначається абсцисою точки, у якій нижню криву (s , солідус) перетинає конода (горизонтальний відрізок). Оскільки зародків твердої фази мало, то (за законом збереження речовини) вони слабо збіднюють рідку фазу α – абсциса перетину коноди з кривою ліквідусу. При зниженні температури кількість і розмір включень твердої фази β збільшується, а їх склад наближається до початкового складу рідини (рис. 1.6, *в*). При цьому об'єм рідкої фази α зменшується, а її склад все більше збіднюється і віддаляється від початкового складу (рис. 1.6, *г*). Після перетину кривої солідусу система

складається з твердої фази β з концентрацією, яка відповідає початковій \bar{C} (рис. 1.6, δ).

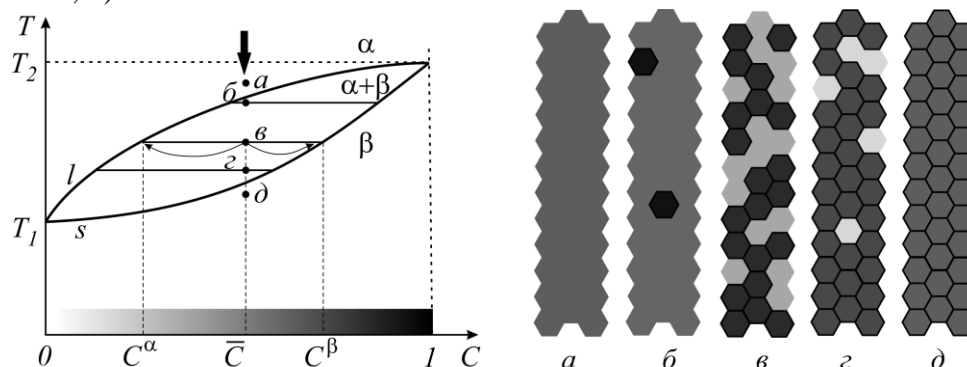


Рис. 1.6. Геометричне трактування правила важеля для фаз (1.14). Праворуч схематично зображено концентраційне співвідношення сортів частинок у різних фазах при зміні температури від a до δ (частинки твердої фази мають темний колір з чорним контуром). T_1 і T_2 відповідають температурам плавлення чистих компонентів

§ 1.4. Принципи побудови фазових діаграм

Діаграми стану (діаграми фазової рівноваги) у зручній графічній формі показують фазовий склад системи в залежності від температури і концентрації. Діаграми стану будують для умов рівноваги (рівноважний стан).

Рівноважний стан відповідає мінімальному значенню вільної енергії. Цей стан може бути досягнуто тільки при дуже малих швидкостях охолодження або нагрівання. Проте справжня рівновага досягається рідко, найчастіше система знаходиться в метастабільному (відносно стійкому) стані і під впливом зовнішніх факторів може переходити в інші більш стійкі стани. (У математиці відносно стійкі стани відповідають локальним мінімумам, а стійкий стан – абсолютному мінімуму.) Саме метастабільні стани нерідко обумовлюють високі механічні та інші властивості сплавів.

У сучасному матеріалознавстві побудова діаграм станів є результатом комбінації експериментальних методів, термодинамічних моделей та комп'ютерних розрахунків, включаючи першопринципне моделювання.

Первісні діаграми станів будують на основі експериментальних даних, які отримують термічним аналізом. Термічний аналіз дозволяє визначити залежності температур солідусу чи ліквідусу сплаву від складу. Також вивчають рівноваги рідина–пара і рідина–рідина. Широко використовують рентгенівський фазовий аналіз, дані про мікроструктури твердих розплавів та зміни фізичних властивостей фаз. Отже, вивчення діаграм станів входить у зміст фізико-хімічного аналізу.

Головними параметрами експериментального вимірювання є температури фазових переходів, граничні концентрації розчинності. Отримані експериментальні дані заносять у базу даних типу CALPHAD для підгонки параметрів термодинамічних потенціалів.

Для побудови діаграм станів розрахунковим шляхом необхідно знати залежності хімічних потенціалів всіх компонентів системи або потенціалів Гіббса від температури, тиску і складу фаз. Далі використовується правило спільних дотичних.

Продемонструємо принципи побудови діаграми станів на прикладі. Розглянемо бінарну систему без проміжних кристалічних фаз, яка може перебувати лише в трьох станах: рідкий бінарний розчин L , тверді розчини другого компонента B у першому компоненті A (α -фаза) і A в B (β -фаза). Прикладом такої моделі може бути реальна бінарна система $Cu-Ag$ (рис. 1.3).

Звертаємо увагу, що в літературі зустрічаються різні позначення. Зокрема для позначення атомів певного сорту (хімічного компонента) можуть використовуватися числа (1, 2 ...), як зроблено в попередніх параграфах, або літери (A, B, ...). Для діаграм стану і моделей, що будуть представлені нижче, більш усталеними є позначення літерами. Тому надалі будемо позначати перший компонент як A, а другий – B.

Ми розглядаємо випадок, коли в чистому вигляді тверді фази обох компонентів A і B мають однакову кристалічну структуру і тому могли би необмежено перемішуватись, але енергетично це не вигідно (додатна енергія змішування у твердому стані). При цьому обираємо типовий випадок повної взаємної розчинності компонентів у рідкому стані, тобто цей рідкий розчин при будь-якій фіксованій температурі описується увігнутою кривою (так званою U-подібною кривою) – рис. 1.7а. Твердий розчин при високих температурах описується U-подібною кривою, а при низьких – W-подібною кривою, ліва частина якої відповідає твердому розчину B в A , ліва – A в B , а центральна – нестабільному розчину $\alpha + \beta$ (абсолютно нестабільному в спінодальній області між точками перегину і метастабільному у двох підобластях між відповідними точками перегину і точками дотику спільної дотичної) – рис. 1.7б.

Взаємне розташування кривих термодинамічного потенціалу Гіббса для рідкого і твердих розчинів залежить від температури. А саме, при високих температурах крива рідкого розчину (суцільна лінія на рис. 1.8а) знаходиться нижче кривої твердих розчинів (точкова лінія) при будь-яких концентраціях і це відповідає однофазній області рідкої фази L . При зниженні температури, починаючи з температури кристалізації більш тугоплавкого компонента, з'являється перетин термодинамічних кривих (рис. 1.8б), що дозволяє за правилом спільної дотичної

визначити концентраційний інтервал фазової рівноваги між рідиною L і твердим β -розчином (рис. 1.8в).

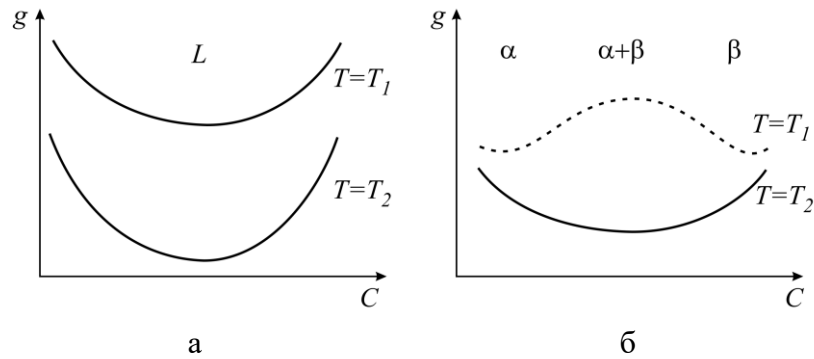


Рис. 1.7. Вплив температури на форму термодинамічного потенціалу Гіббса ($T_1 < T_2$) при додатній енергії змішування для рідкого (а) і твердих (б) розчинів

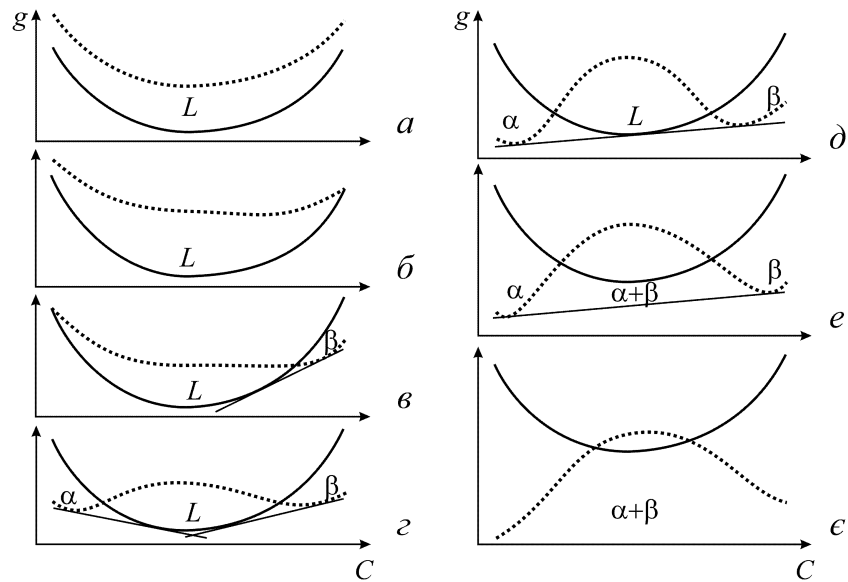


Рис. 1.8. Вплив зниження температури на взаємне розташування кривих термодинамічного потенціалу Гіббса для рідкого (суцільна лінія) і твердих (точкова лінія) розчинів

Нижче температури кристалізації більш легкоплавкого компонента існує вже два перетини, які дають одночасно дві рівноваги – між твердим α -розчином і рідиною L та рідиною L і твердим β -розчином (рис. 1.8г). При певній температурі, яка називається *евтектичною*, чотири точки дотику двох дотичних зливаються в три точки дотику однієї дотичної – виникає рівновага трьох фаз α ,

L , β (рис. 1.8d). При подальшому зниженні температури крива рідини піднімається вище і вже не приймає участі в рівновагах – дотична будується лише для кривої твердої фази і рівновага встановлюється між двома твердими розчинами α , β (на рис. 1.8e). Звертаємо увагу, що при зниженні температури розчинність компонентів А в В і В в А зменшується, однак не є нульовою, тобто інтервали однофазних розчинів, близьких до чистих компонентів, звужуються, але завжди існують (на рис. 1.8e вони непомітні якраз внаслідок дискретності побудови графіка).

Нагадуємо, що представлена на рис. 1.8 схема взаємного розташування термодинамічних потенціалів та побудови дотичних, які визначають коноди фазової діаграми, характерна для евтектичної системи з необмеженою розчинністю компонентів. Отримані точки дотику формують фазові рівноваги за формою подібні до системи на рис. 1.3 (температура на рис. 1.8b відповідає температурі кристалізації міді, а на рис. 1.8в – срібла; температура на рис. 1.8d – температурі потрійної точки співіснування трьох фаз).

§ 1.5. Базові типи фазових діаграм бінарних систем

На сьогоднішній день побудовано діаграми станів практично для всіх бінарних систем (див. наприклад, Massalski phase diagram [Okamoto H. et al. Binary alloy phase diagrams //ASM International, Materials Park, OH, USA. – 1990]). Відомо також досить багато трикомпонентних фазових діаграм (наприклад, Okamoto ternary phase diagram [Villars, P., Prince, A., & Okamoto, H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. – Materials Park, OH : ASM international, 1995. – Vol. 5. – P. 5645]). Діаграми багатьох систем є дуже складними і можуть включати десятки різних фаз і фазових переходів, однак навіть у найскладнішій діаграмі завжди можна виокремити базові частини (елементи), список яких проаналізовано нижче.

Для ілюстрації процесу побудови використано оригінальну авторську програму побудови діаграм станів бінарних систем у моделі регулярних розчинів (див. нижче § 2.1). На рисунках для кожного базового типу приводяться фазова діаграма і праворуч чотири знімки взаємного розташування термодинамічних кривих у проміжних температурних точках, позначених a , b , v , z .

Необмежена взаємна розчинність компонентів у рідкому і твердому станах, найнижча температура плавлення відповідає чистому компоненту

Це найпростіший випадок рівноваги двох фаз. Він реалізується, коли компоненти в обох фазах (рідкій L і кристалічній S) змішуються в довільній пропорції – діаграма стану такої системи зовні схожа на «сигару» (рис. 1.9).

На відміну від кристалізації (плавлення) у чистій речовині при незмінній температурі, у випадку бінарного сплаву можна говорити лише про інтервал

кристалізації (плавлення), верхня точка якого називається ліквідус l , а нижня – солідус s . При зміні температури в межах цього інтервалу (від ліквідуса до солідуса) система лишається двофазною, але змінює об'ємну частку і хімічний склад обох фаз при збереженні середньої концентрації (див. детально на рис. 1.6).

Базовий тип «сигара» мають діаграми станів системи, у яких компоненти мають необмежену розчинність як у рідкій, так і у твердій фазах. Наприклад, системи Cu–Ni; Ag–Au; Bi–Sb, Ge–Si; Si–Ni; AgCl–NaCl.

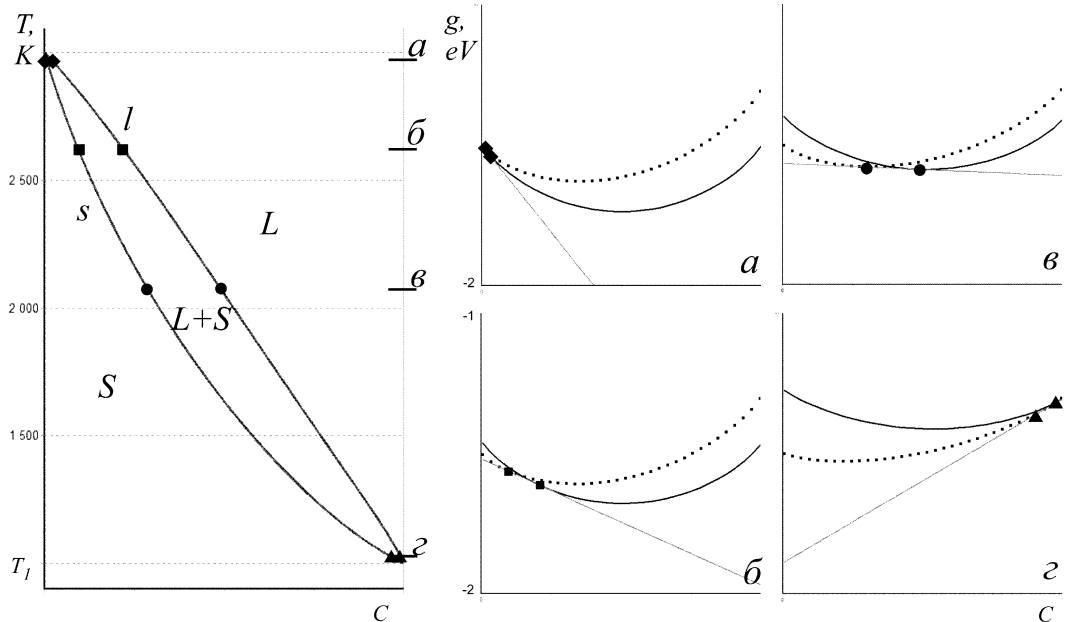


Рис. 1.9. Базовий тип діаграми станів «сигара».

Праворуч представлено побудову термодинамічних рівноваг за правилом спільної дотичної до кривих термодинамічного потенціалу Гіббса (рідкому розчину відповідає суцільна лінія, твердому – точкова) при чотирьох проміжних температурах, позначених a, b, v, z

Необмежена взаємна розчинність компонентів у рідкому і твердому станах, найнижча температура плавлення відповідає твердому розчину (азеотропній суміші)

Цей випадок рівноваги двох фаз реалізується, коли компоненти в обох фазах (рідкій і кристалічній) так само, як і у випадку «Сигара», змішуються в довільному співвідношенні, однак найнижчою температурою плавлення є температура плавлення не одного з чистих компонентів (T_1 на рис. 1.9), а суміші компонентів (T^* на рис. 1.10) – так званій *азеотропній суміші*.

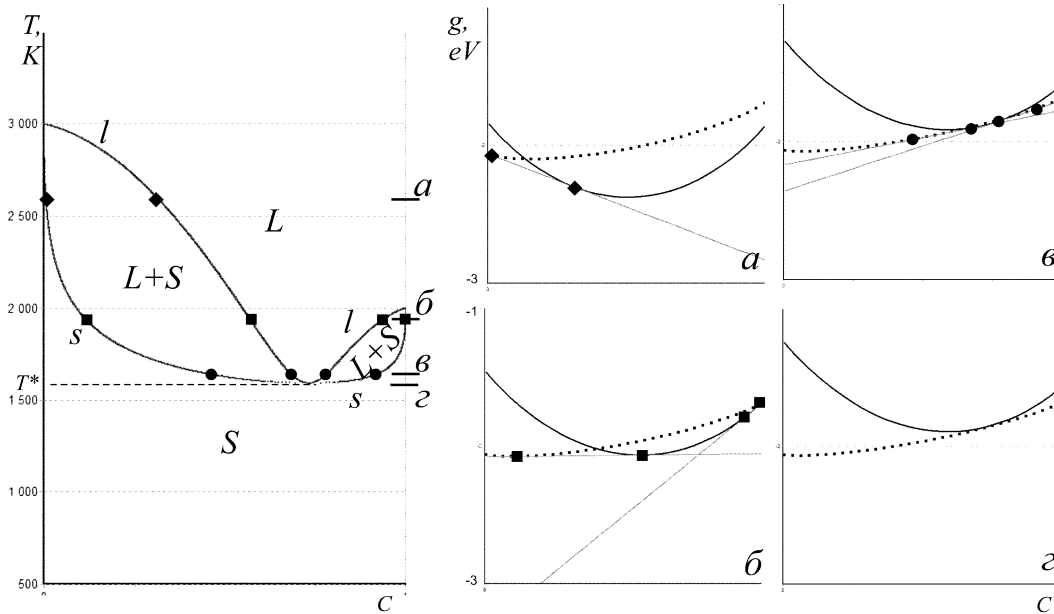


Рис. 1.10. Базовий тип діаграми станів

з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах, для азеотропних сумішей («зім'ята сигара»).

Температурою T^* позначено найнижчу температуру кристалізації

У результаті того, що температури плавлення чистих компонентів вище температури плавлення сплаву на «сигарі» виникає перетяжка (рис. 1.10), тому в літературі цей тип діаграм для азеотропних сумішей іноді порівнюють із зім'ятою сигарою. Температура плавлення суміші може бути як нижчою, так і вищою кожного з компонентів (див. рис. 1.14).

Евтектика з відсутністю розчинності компонентів у твердому стані

Якщо взаємна розчинність компонентів у твердому стані практично відсутня, то замість утворення твердого розчину (S на рис. 1.10) буде утворюватися суміш компонентів А і В на всьому концентраційному інтервалі – рис. 1.11. Важливо, особливо в технологічному аспекті, що в таких системах при додаванні одного компонента до іншого спостерігається пониження температури кристалізації рідкої фази (L на рис. 1.10).

Концентраційний склад рідкого розчину компонентів з найбільш низькою температурою кристалізації, яка одночасно рівна температурі плавлення механічної суміші з цим самим процентним співвідношенням компонентів, називають **точкою евтектики** (eutectic, з грец. *легкоплавкий*), а температуру і співвідношення компонентів у цій точці – **евтектичними**. У цій нонваріантній

точці (при постійному тиску) знаходяться в рівновазі рідка фаза L і тверді фази α й β (або чисті компоненти А і В у кристалічному стані).

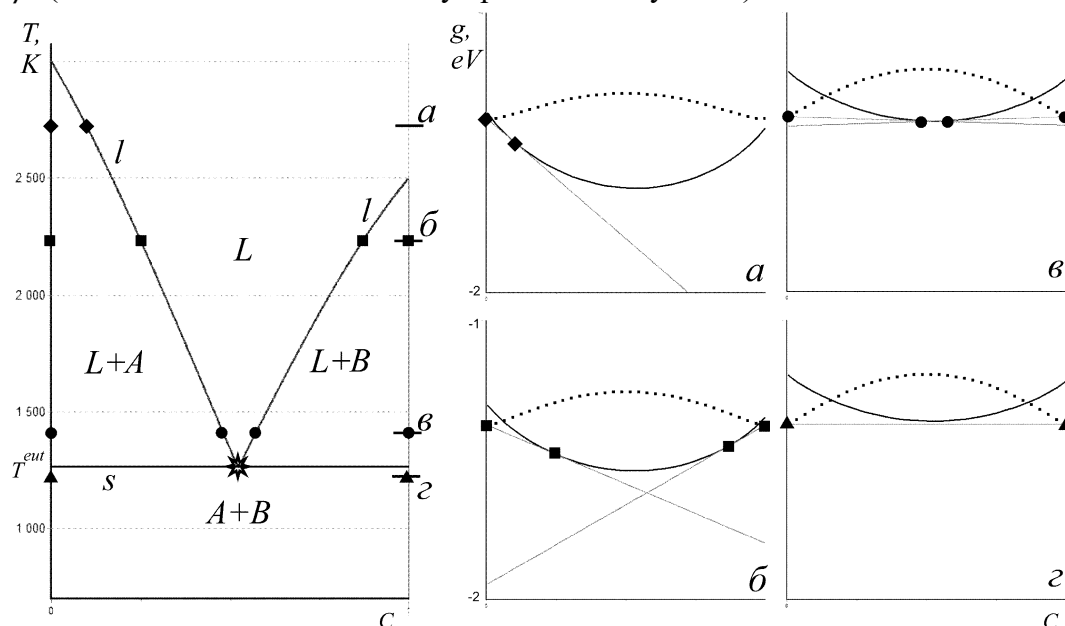


Рис. 1.11. Базовий тип діаграми станів

з евтектикою з відсутністю розчинності компонентів у твердому стані.

Точка евтектики позначена зірочкою, лінія евтектики співпадає з лінією солідусу s

Горизонтальну лінію, що проходить через точку евтектики, називають **лінією евтектики** – вона визначає температуру T^{eut} , нижче якої існують лише тверді компоненти чи їх фази.

Додаючи або відводячи тепло, можна змінити пропорцію між кристалічними фазами і розплавом в евтектичній точці без зміни температури. Після кристалізації евтектика стає сумішшю кристалітів фаз. Одночасне утворення декількох кристалічних фаз у ході евтектичної кристалізації обумовлює можливість їх кооперативного росту. У результаті останнього утворюються евтектичні бікристали, що виглядають у перерізі як дрібнодисперсна суміш.

Якщо при збереженні евтектичної температури підводиться тепло в достатній кількості, то суміш фаз, що відповідає евтектичному складу, у рівноважних умовах повністю розплавиться. На цій особливості ґрунтується технологія пайки – якщо два вихідних твердих матеріали приводяться в контакт при температурі вище евтектичної, але нижче температур плавлення компонентів, то відбувається **контактне плавлення**.

Евтектика з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Якщо, на відміну від базового типу з евтектикою з відсутністю розчинності компонентів у твердому стані, між компонентами у твердому стані існує обмежена розчинність одного в одному, то нижче відповідної температури кристалізації безпосередньо біля чистих компонентів будуть формуватися однофазні області α і β . При цьому нижче лінії евтектики виникнуть три області: α -фаза, β -фаза та їх суміш $\alpha + \beta$ – рис. 1.12.

Характерною особливістю евтектики з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані є дві двофазні області з фіксацією точок плавлення чистих компонентів та наявністю однофазних областей поблизу чистих компонентів.

Цей базовий тип мають діаграми станів систем Ag–Cu, Pb–Sn, Cr–Ni, Al–Si тощо. Такі системи при евтектичному складі використовуються в якості припойних (лютевих) матеріалів.

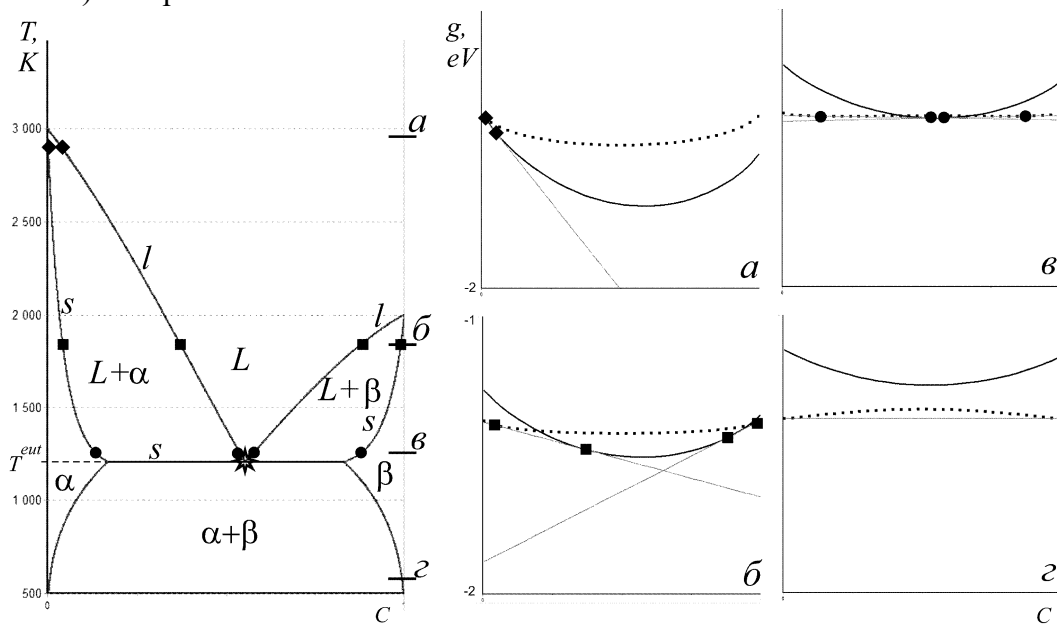


Рис. 1.12. Базовий тип діаграми станів з евтектикою з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.

Точка евтектики позначена зірочкою, а лінія евтектики пунктиром (вона є частиною лінії солідуса s)

Перитектика

Якщо температури плавлення чистих компонентів суттєво відмінні, то точка трифазної рівноваги між рідкою і твердими фазами може потрапити між ними, тобто вище і нижче точки трифазної рівноваги існуватиме двофазна область з рідиною, а одна з твердих фаз при підвищенні температури зникне. У цьому випадку говорять, що точка рівноваги є **точкою перитектики** (peritectic, з грец.

плавлю). Як і в точці евтектики, у точці перитектики знаходяться в рівновазі рідка фаза L і тверді фази α і β , кількість яких відповідає кількості компонент (див. рис. 1.13).

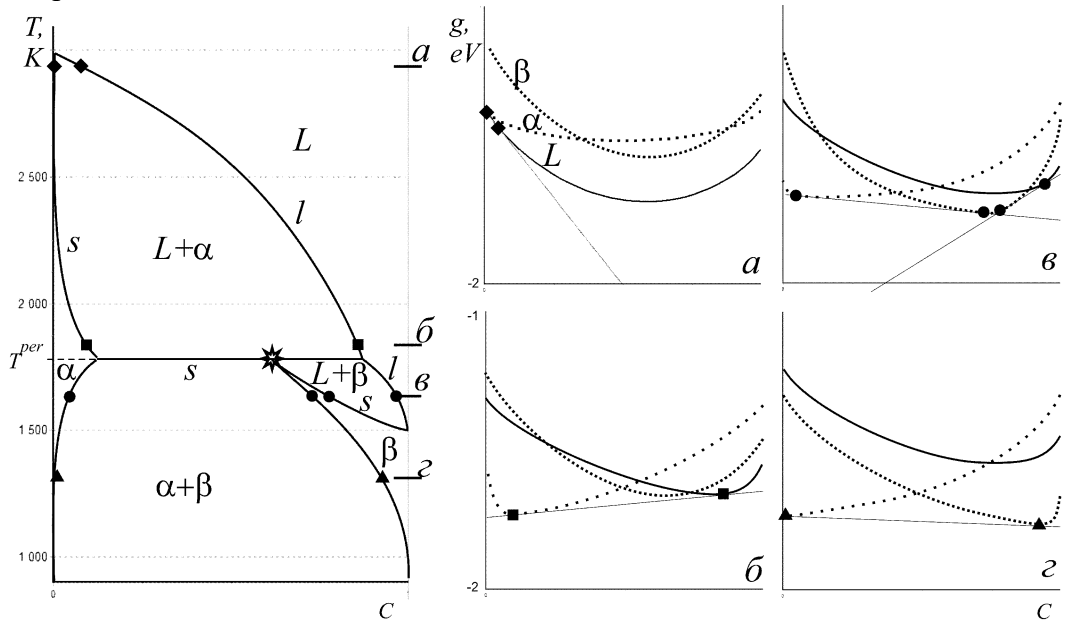


Рис. 1.13. Базовий тип діаграми станів з перитектикою.

Точка перитектики позначена зірочкою, а лінія перитектики пунктиром (вона є частиною лінії солідуса s)

Як і евтектичні системи, системи з перитектикою (наприклад, Hg–Cd, Pt–Ag, Fe–C, Cu–Zn) використовують у мікроелектроніці і галургії (переробці природних солей).

Купол розпаду

У ряді систем умови розчинності відрізняються від розглянутих вище: у твердому стані при низьких температурах компоненти мають обмежену взаємну розчинність, яка збільшується при підвищенні температури і для достатньо високих температур стає необмеженою.

На рис. 1.14 приведено два варіанти діаграм стану з куполом розпаду в залежності від наборів модельних параметрів програми побудови діаграм стану. Якщо порівняти криві рівноваги з базовими типами діаграм на рис. 1.10 і рис. 1.12, то можна зробити висновок, що при високих температурах в області необмеженої розчинності рідкої і твердої фаз формується базовий тип з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах, найнижча температура плавлення відповідає твердому розчину «зім'ята сигара» (криві термодинамічного потенціалу для рідкої і твердої фаз проходять шлях,

аналогічний до рис. 1.8б-г), а при низьких температурах купол розпаду визначається дотичною до термодинамічної W-подібної кривої твердої фази (як на рис. 1.8е).

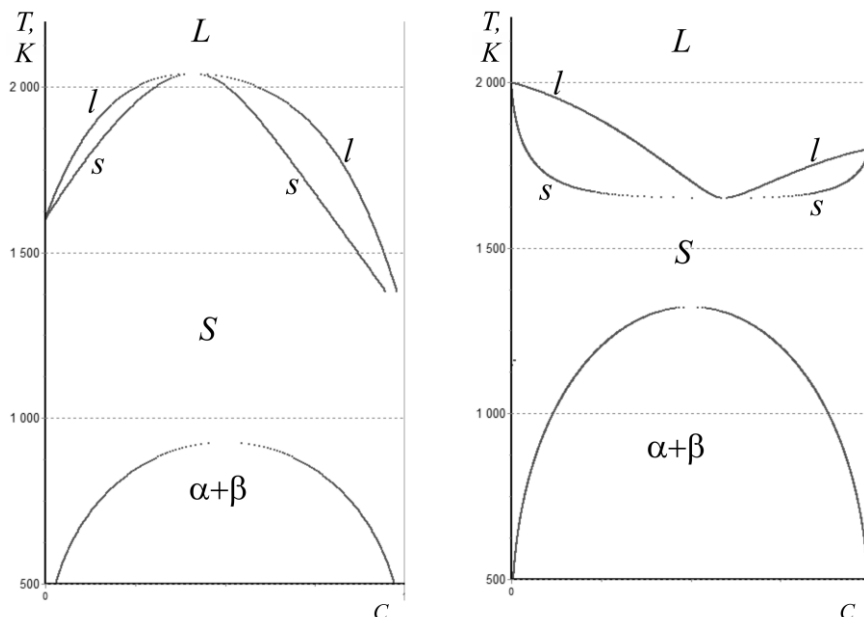


Рис. 1.14. Базовий тип діаграми станів з куполом розпаду при різних параметрах термодинамічних потенціалів

Криві рівноваг на фазовій діаграмі з куполом розпаду відсутні в температурному інтервалі переходу від U-подібної кривої твердої фази (при вищих температурах) до W-подібної кривої (при нижчих температурах).

Система з проміжною фазою

Проміжною називається фаза, область гомогенності якої не досягає чистих компонентів. Існує багато проміжних фаз, криві Гіббса для яких є дуже вузькими і гострими залежностями, що фізично означає значну термодинамічну не вигідність відхилення складу фази від того складу, який відповідає мінімуму термодинамічного потенціалу (і, як правило, є простим дробом типу $1/2$, $1/3$, $1/4$, $2/11$, $5/11$ тощо. Такі проміжні фази часто називають *сполуками* (compounds), а їх *склад стехіометричним* (stoichiometric composition). Якщо елементи сполуки – метали, то сполуку називають *інтерметалідною сполукою* (InterMetallic Compound, IMC) або просто *інтерметалідом* (intermetallide). При нагріванні (найчастіше при плавленні) сполука вона рано чи пізно перетворюється в щось інше. При цьому концентрація може як зберігатися, так і змінюватися. Проміжні фази, при плавленні яких склад утвореної рідкої фази не відрізняється від складу

твердої фази, називаються конгруентно плавкими (конгруентний – співпадаючий). У більшості випадків плавлення є інконгруентним, тобто одночасно з появою ще однієї, третьої фази.

Строго кажучи, тут треба говорити не просто про плавлення, а про розпад фази по реакції, зворотній до перитектичної.

Так, хімічна сполука A_mB_n (рис. 1.15а) стійка лише до температури перитектичної реакції, а потім розпадається по реакції $A_mB_n \rightarrow L_p + B$. Аналогічно для γ -фази (рис. 1.15б) можна записати $\gamma_m \rightarrow L_p + \beta_n$. Таким чином, при розпаді виділяється рідка фаза і утворюється нова тверда фаза. Утворення цих фаз відбувається за перитектичною реакцією.

Фази, що плавляться інконгруентно, називають також фазами з прихованим максимумом M (штрихові лінії на рис. 1.15). Прихований максимум відповідає складу хімічної сполуки A_mB_n (див. рис. 1.15а). Якщо ж фаза змінного складу, то прихований максимум M , може опинитися за межами області гомогенності (рис. 1.15б).

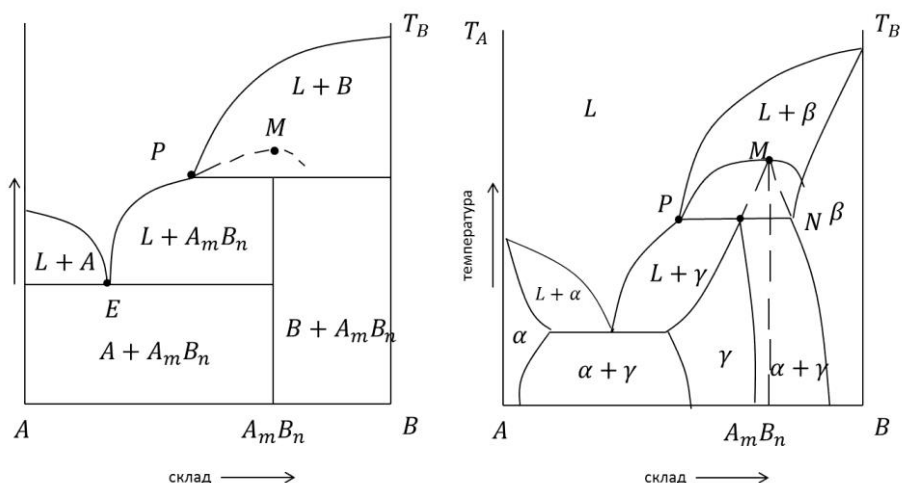


Рис. 1.15. Приклади систем з проміжними фазами:
з чистими компонентами і точковою сполукою (а);
з розчинами на основі чистих компонентів і проміжної сполуки (б)

§ 1.6. Приклади фазових діаграм для реальних бінарних систем

Як правило, реальні системи мають складні фазові діаграми станів, але кожну з них можна розкласти на базові елементи, представлені в попередньому параграфі.

Діаграма стану системи $Al - Ni$

На рис. 1.16 представлено діаграму сплаву $Al - Ni$. У сплавах системи утворюються п'ять стабільних сполук: $Al_3Ni(\beta)$, $Al_3Ni_2(\gamma)$, $AlNi(\delta)$, $AlNi_3(\varepsilon)$, а також Al_3Ni_5 (ця п'ята сполука не завжди зображується на діаграмах).

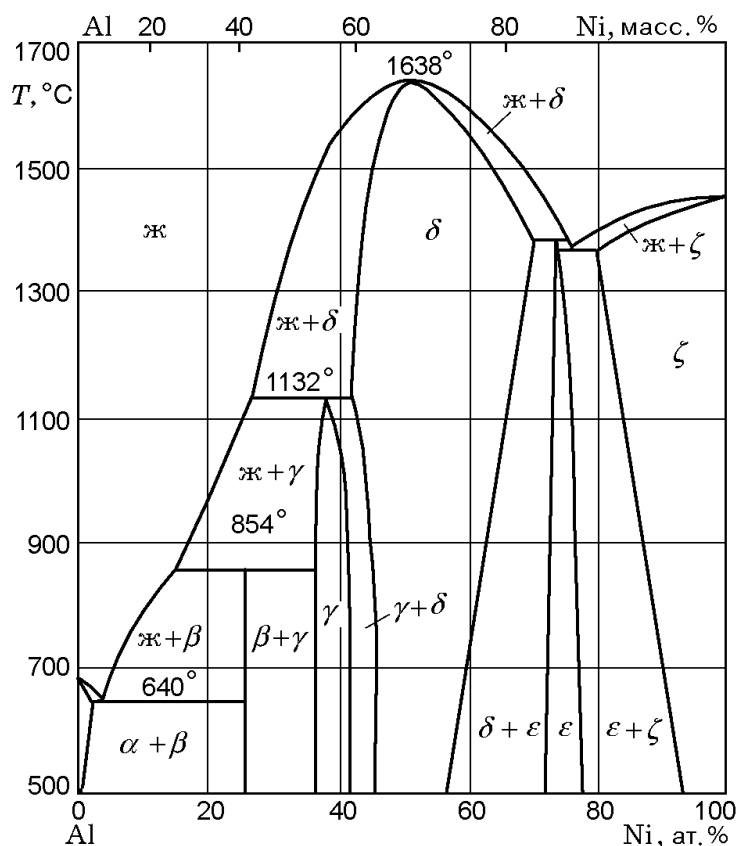


Рис. 1.16. Діаграма стану системи $Al - Ni$:

α – твердий розчин на основі Al , $\beta - Al_3Ni$, $\gamma - Al_3Ni_2$, $\delta - NiAl$, $\varepsilon - AlNi_3$,

ζ – твердий розчин на основі Ni

Сполука Al_3Ni має постійний склад (так звана точкова фаза), решта сполук – концентраційні області гомогенності (на діаграмі станів представляють певну область). Сполука $AlNi$ плавиться конгруентно. Al_3Ni_2 , $AlNi$, $AlNi_3$ – по перитектичних реакціях. Сполука Al_3Ni_5 утворюється при температурі $700^\circ C$ і має область гомогенності $\sim 32-36\%$ (ат.) Al . З боку Al в системі має місце евтектичне перетворення, температура якого за даними різних авторів коливається в межах $630-640^\circ C$, а концентрація евтектичної точки – у межах $2.5-3.06\%$ (ат.). Температура перитектичного перетворення, при якому утворюється з'єднання

Al_3Ni , визначена рівною $854^\circ C$, а концентрація рідкої фази, яка бере участь у цьому перетворенні, 15.1 і 15.3 % (ат.), 1–28 або 28.4 % (по масі) Ni . Сполука Al_3Ni утворюється при температурі $1133^\circ C$. Температура перитектичної реакції утворення фази Al_3Ni_2 за іншими джерелами складає $1132^\circ C$, а фази Al_3Ni – $842^\circ C$.

З боку Ni нонваріантне перетворення при $1385^\circ C$ є евтектичним, а при температурі $1395^\circ C$ – перитектичним. При останньому перетворенні утворюється сполука $AlNi_3$.

Діаграма стану системи $Ni - Si$

У системі $Ni - Si$ визначені наступні фази: $\beta_1, \beta_3, \gamma, \delta, \theta, \varepsilon', NiSi$ і $NiSi_2$.

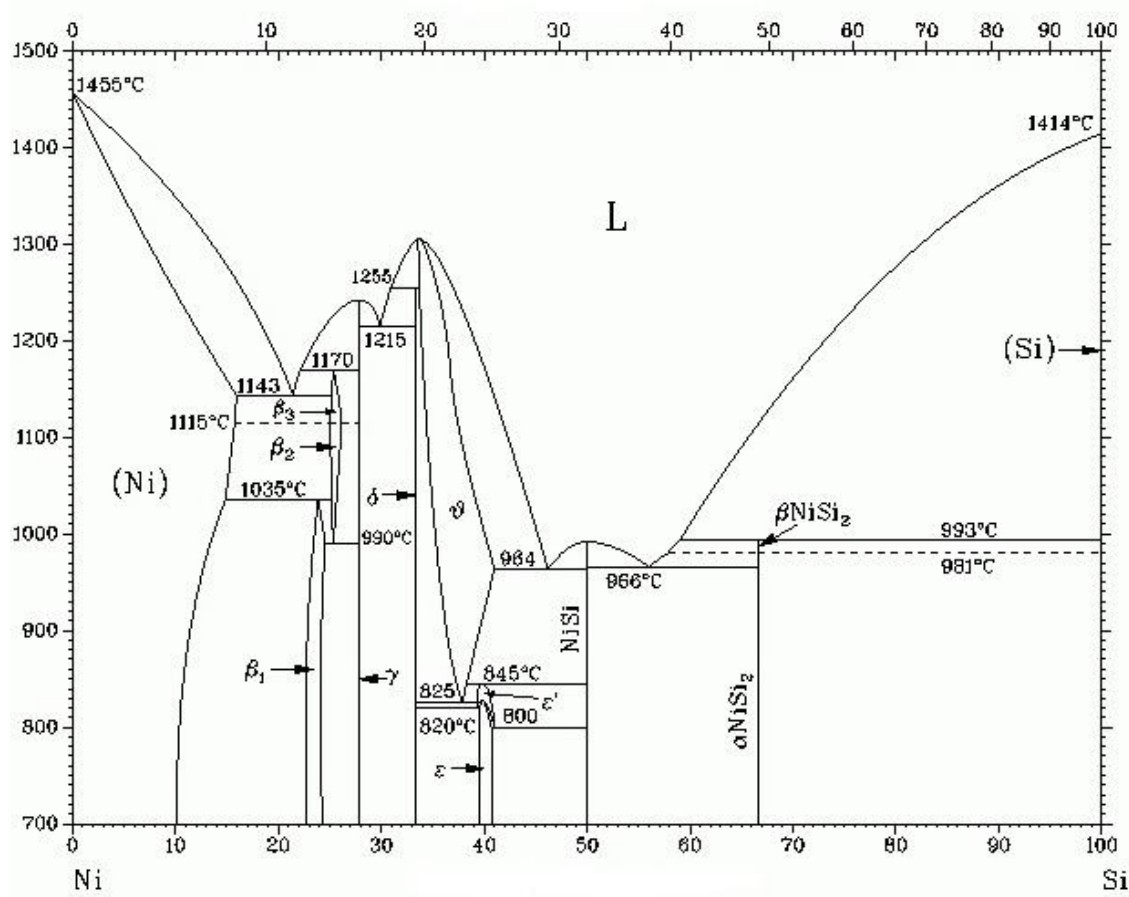


Рис. 1.17. Діаграма стану системи $Ni - Si$

З них три фази γ, θ і $NiSi$ плавляться конгруентно при $1242, 1306$ і $992^\circ C$, відповідно. Фази β_3, δ і $\beta NiSi_2$ утворюються по перитектичній реакції при $1170,$

1255 і 993 °С, відповідно. У твердому стані по перитектичній реакції утворюються фази β_1 (1035 °С) і ε' (845 °С). Три фази мають високо- і низькотемпературні модифікації: $\beta_3 \leftrightarrow \beta_2$ (1115 °С), $\varepsilon' \leftrightarrow \varepsilon$ (830 °С) і $\beta NiSi_2 \leftrightarrow \alpha NiSi_2$ (981 °С). Максимальна розчинність Si в Ni досягає 15.8 % (ат.) при 1143°С (евтектична температура).

§ 1.7. Правило фаз Гіббса

Досі ми аналізували в основному бінарні сплави в одно- або двофазному стані. У загальному випадку кількість компонентів може бути довільною. При фіксованій кількості компонентів є строгі обмеження на кількість фаз, які можуть перебувати в рівновазі між собою. Формулюється це в рамках правила фаз.

Правило фаз встановлює співвідношення між кількістю термодинамічних ступенів вільності, числом компонентів і числом фаз:

$$D = K - \Phi + 2, \quad (1.16)$$

D – кількість ступенів вільності системи (або варіантність), тобто кількість незалежних термодинамічних параметрів системи, які можна змінювати, не порушуючи при цьому фазову рівновагу;

K – кількість хімічних компонентів у системі;

Φ – кількість фаз, що одночасно знаходяться в рівновазі між собою;

2 – кількість зовнішніх факторів (температура T і тиск p).

Підкреслимо, що, строго кажучи, діаграми фазової рівноваги характеризують остаточний стан сплавів, тобто після того, як всі перетворення завершилися. Цей стан залежить від зовнішніх умов і характеризується кількістю і концентраціями компонентів у кожній із утворених фаз.

Доведемо правило фаз. Доведення ґрунтується на основній властивості фазової рівноваги між фазами – на вирівнюванні температури (за рахунок теплового контакту), тиску (внаслідок механічного контакту) і хімічних потенціалів усіх компонентів (внаслідок дифузійного контакту). Систему, що складається з Φ фаз, кожна з яких має K компонентів, за умови вирівнювання температури і тиску, повинні характеризувати $D = 2 + \Phi(K - 1)$ параметрів – тиск і температура (2) плюс по $(K - 1)$ незалежних концентрацій у кожній фазі.

Рівновага між будь-якими двома фазами вимагає (якщо температура і тиск уже вирівнялись) вирівнювання хімічних потенціалів по кожному компоненту ($\mu_i^{j1} = \mu_i^{j2}$, $i = 1, \dots, K$, $j1, j2 = 1, 2, \dots, \Phi$). Таких рівностей по кожному компоненту для кожної пари фаз буде K . Кількість незалежних фазових пар для Φ фаз становить $\Phi - 1$. Тому загальна кількість в'язей, накладених умовами рівноваги, рівна $K(\Phi - 1)$. Отже, кількість ступенів вільності D , які залишаються після

накладання $K(\Phi - 1)$ в'язей на $2 + \Phi(K - 1)$, визначається як $D = 2 + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2$, що і треба було довести. Зокрема, оскільки кількість ступенів вільності не може бути менше нуля, тобто завжди $D \geq 0$. Тому існує наступне обмеження на кількість фаз в одночасній рівновазі між собою:

$$\Phi \leq K + 2.$$

Крайній випадок $\Phi = K + 2$ відповідає так званій нуль-варіантній точці. Це значить, що в цьому випадку $K + 2$ фази можуть бути одночасно в рівновазі між собою лише при цілком конкретному значенні тиску, температури і цілком конкретному хімічному складі. Найменше відхилення температури, тиску чи хімічного складу порушує таку рівновагу.

У випадку бінарної системи ($K = 2$) з правила фаз Гіббса, зокрема, впливає, що максимальна кількість фаз бінарної системи, які одночасно можуть перебувати в рівновазі між собою, рівна 4. Якщо тиск фіксований, то в рівновазі можуть перебувати максимум три фази (при температурах евтектики, перитектики тощо) – три криві Гіббса лежать на одній спільній дотичній.

РОЗДІЛ 2

РОЗПАД СПЛАВІВ

Розпад – це реакція типу $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$, де α як вихідна фаза, так і продукти розпаду можуть бути як розчинами, так і сполуками. Найбільш детально ми вивчимо випадок, коли твердий розчин при зниженні температури розпадається на два інших твердих розчини, збагачених один на компонент А, а інший, відповідно, на компонент В. Ми проаналізуємо термодинамічні стимули, морфологію та кінетику різних типів розпаду – виділення (преципітації) з подальшою коалесценцією, спінодального розпаду, коміркового розпаду.

§ 2.1. Модель регулярного твердого розчину

Як впливає із правила спільних дотичних, для побудови фазових діаграм нам необхідно мати вирази для питомого термодинамічного потенціалу Гіббса різних фаз. Взагалі, проблема апроксимації залежностей потенціалу Гіббса від концентрації, температури і тиску є центральною задачею термодинаміки сплавів. Результати таких апроксимацій збираються в міжнародній базі даних CALPHAD, яка щорічно оновлюється на регулярних зустрічах міжнародних експертів. Як правило, апроксимація CALPHAD будується на моделях субрегулярних розчинів. Найпростішим випадком таких моделей є модель регулярного твердого розчину, яка, як правило, є достатньою для якісного аналізу термодинамічних властивостей сплавів.

Основні припущення моделі регулярного твердого розчину:

- 1) енергії взаємодії між найближчими сусідами задаються як числа φ_{AA} , φ_{AB} , φ_{BB} (як правило, від'ємні), які не залежать від температури, тиску і концентрації;
- 2) враховується взаємодія лише в межах першої координаційної сфери;
- 3) при обчисленні ентропії сплаву враховується конфігураційна складова (ентропія, пов'язана із можливостями різного розміщення атомів різного сорту по вузлах решітки), а вібраційна складова (ентропія, пов'язана із хаотичними коливаннями атомів біля вузлів) вважається незалежною від концентрації;
- 4) нехтують ближнім порядком, тобто кореляціями між розміщеннями атомів у сусідніх вузлах (наприклад, імовірність розміщення атома А в одному вузлі, а

атома В – у сусідньому, приймається рівною добутку ймовірностей концентрації C_A і C_B);

- 5) парціальні атомні об'єми компонентів Ω_A , Ω_B вважаються постійними, що означає наближення закону Вегарда для повного об'єму сплаву:

$$V = N_A \Omega_A + N_B \Omega_B . \quad (2.1)$$

Використовуючи вказані припущення, знайдемо потенціал Гіббса в моделі регулярного твердого розчину:

$$G = U - TS + pV . \quad (2.2)$$

Останній доданок (з урахуванням закону Вегарда) рівний:

$$pV = p(N_A \Omega_A + N_B \Omega_B) . \quad (2.3)$$

В ентропійному доданку $-TS$ ентропія вважається чисто конфігураційною розкладається за формулою Стірлінга (для макроскопічних зразків):

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} = k((N \ln N - N) - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B)) = \\ &= kN(\ln N - C_A \ln N_A - C_B \ln N_B) = kN(\ln N - C_A(\ln N + \ln C_A) - C_B(\ln N + \ln C_B)) = \\ &= -kN(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) . \end{aligned} \quad (2.4)$$

В енергетичному доданку внутрішня енергія атомних коливань $3NkT$ не залежить від концентрації, тому в явному вигляді не враховується. Статичну енергію, тобто енергію взаємодії між атомами сплаву, можна записати як кількість парних зв'язків помножену на середню енергію, яка припадає на один зв'язок. Кількість парних зв'язків рівна $ZN/2$, де Z – координаційне число. Двійка в знаменнику «компенсує» подвійне врахування парних зв'язків. Приведена формула справедлива лише для макрозразків, коли обірваними зв'язками на вільній поверхні системи можна знехтувати. Середня енергія одного зв'язку обчислюється як математичне сподівання, тобто сума добутків можливих значень енергії взаємодії (φ_{AA} , φ_{AB} , φ_{BB}) на відповідні парні імовірності. Згідно з припущенням відсутності кореляцій, парні імовірності розміщення найближчих атомів визначаються добутками відповідних концентрацій

$$p_{AA} = C_A C_A, \quad p_{BB} = C_B C_B, \quad p_{AB} = C_A C_B . \quad (2.5)$$

Отже, енергія всіх зв'язків сплаву рівна

$$\begin{aligned} \frac{NZ}{2} (C_A^2 \varphi_{AA} + 2C_A C_B \varphi_{AB} + C_B^2 \varphi_{BB}) &= \frac{NZ}{2} (C_A(1 - C_B) \varphi_{AA} + 2C_A C_B \varphi_{AB} + C_B(1 - C_A) \varphi_{BB}) = \\ &= \frac{NZ}{2} (C_A \varphi_{AA} + C_B \varphi_{BB} + 2C_A C_B E_{mix}) , \end{aligned} \quad (2.6)$$

де
$$E_{mix} = \varphi_{AB} - \frac{\varphi_{AA} + \varphi_{BB}}{2} - \text{енергія змішування.} \quad (2.7)$$

Підставивши всі доданки, отримаємо питомий потенціал Гіббса у вигляді:

$$g = \frac{Z}{2} (C_A \varphi_{AA} + C_B \varphi_{BB} + 2C_A C_B E_{mix}) + kT (C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) + p (C_A \Omega_A + C_B \Omega_B) \quad (2.8)$$

Для аналізу форми даної залежності необхідно обчислити першу і другу похідні термодинамічного потенціалу:

$$\frac{\partial g}{\partial C_B} = \frac{Z}{2} (-\varphi_{AA} + \varphi_{BB} + 2(C_A - C_B) E_{mix}) + kT \ln \frac{C_B}{C_A} + p (-\Omega_A + \Omega_B), \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial C_B^2} = -2ZE_{mix} + \frac{kT}{C_A C_B}. \quad (2.10)$$

Із формули для другої похідної (2.10) видно, що поведінка сплаву зі зміною температури визначається, у першу чергу, знаком енергії змішування. Якщо енергія змішування від'ємна, то друга похідна додатна при будь-яких температурах і концентраціях, тобто залежність потенціалу Гіббса від концентрації має так звану U-подібну форму при будь-якій температурі. Якщо ж енергія змішування додатна, то знак другої похідної може змінюватись, оскільки маємо конкуренцію від'ємного першого доданку і додатного другого доданку. Якщо температура достатньо висока, то додатній ентропійний доданок переважає при всіх концентраціях – тенденція до хаотизації (збільшення ентропійного доданку) при високих температурах перемагає тенденцію до розпаду (мінімізації енергії). При низькій температурі можна очікувати зміни знаку, тобто проходження другої похідної через 0. У цьому випадку концентраційна залежність потенціалу Гіббса стане W-подібною.

Розглянемо умову зміни знаку другої похідної $g''(C)$ при $E_{mix} > 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g}{\partial C_B^2} = 0 &\Rightarrow 2ZE_{mix} = \frac{kT}{C_A C_B} \Rightarrow 2ZE_{mix} (1 - C_B) C_B = kT \Rightarrow \\ C_{B1} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2kT}{ZE_{mix}}}, \quad C_{B2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2kT}{ZE_{mix}}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Розв'язки (2.11) можуть існувати, якщо $T < T_{cr}$, де $T_{cr} = ZE_{mix}/2k$ (рис. 2.1а).

Отже, лише при температурах $T < T_{cr}$ крива $g(C)$ має W-подібну форму (рис. 2.1б).

Концентраційний інтервал (C_{B1}, C_{B2}) , у межах якого $g'' < 0$, визначає **спінодальну область** – область, у якій система знаходиться в абсолютно нестабільному термодинамічному стані й у результаті швидкого фазового переходу (спінодального розпаду) обов'язково розділяється на окремі фази однорідно по

всьому об'єму системи. У системі координат $T-C$ область спінодального розпаду має форму куполу. Однак, слід зауважити, що це не той самий купол розпаду, який визначається за правилом спільної дотичної й описує коноду (наприклад, концентраційний інтервал (C^α, C^β) на рис. 1.4 чи купол на рис. 1.14) – цей (зовнішній) купол називають **бінодаллю**.

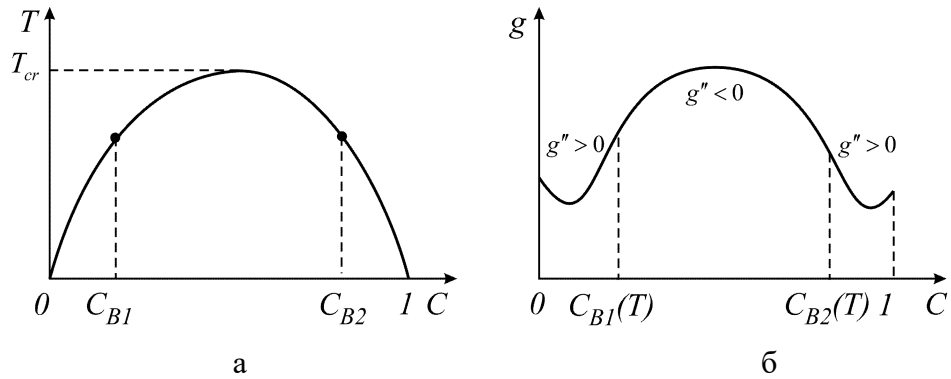


Рис. 2.1. Крива спінодалі з вершиною при температурі $T_{cr} = ZE_{mix}/2k$ (а) побудована з точок $C_{B1}(T)$ і $C_{B2}(T)$, у яких друга похідна кривої термодинамічного потенціалу Гіббса $g(C)$ змінює знак (б) (всі точки під кривою спінодалі відповідають нестабільним станам)

В області між бінодаллю і спінодаллю (рис. 2.2) однофазний твердий розчин може існувати лише певний час і, зрештою, обов'язково розпадеться. Такий стан називають метастабільним. Вихід із метастабільного стану може проходити двома шляхами. Перший шлях – **нуклеація**, тобто утворення зародків іншої фази (з концентрацією на іншій стороні куполу) і подальший ріст зародків до повного розпаду сплаву на дві фази – материнську і нову з концентраціями на різних вітках бінодалі. У такому процесі розпаду можна виділити три стадії: утворення зародків (преципітатів) → ріст зародків → дифузійна коалесценція (дозрівання). Другий шлях – **комірковий розпад**, який відбувається, зазвичай, при понижених температурах і проявляється у формі росту двофазних колоній з ламелярною структурою (див. § 2.9).

Тому на фазових діаграмах станів замість однієї кривої фазової рівноваги розпаду часто рисують дві – бінодаль (визначену інтервалом (C^α, C^β) за правилом спільної дотичної (1.13)) і спінодаль (визначену інтервалом (C_{B1}, C_{B2}) з (2.11) за умови $g''(C) < 0$) – рис. 2.2.

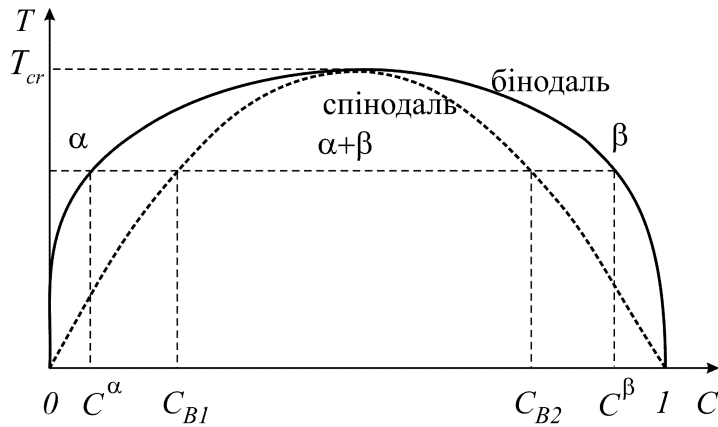


Рис. 2.2. Фазова діаграма розпаду сплаву з областями бінодального (між кривими бінодалі і спінодалі) і спінодального (під кривою спінодалі) розпаду

Проаналізуємо детальніше спінодальну область, тобто область абсолютної нестабільності сплаву. Для цього розглянемо особливості процесу взаємної дифузії в цій області.

Зі стандартного курсу дифузії у твердих тілах відомо, що коефіцієнт взаємної дифузії \tilde{D} у бінарній системі рівний добутку комбінації коефіцієнтів дифузії мічених атомів $C_A D_B^* + C_B D_A^*$ і так званого *термодинамічного множника* φ :

$$\tilde{D} = (C_A D_B^* + C_B D_A^*) \varphi, \quad (2.12)$$

$$\text{де } \varphi = \frac{C_A}{kT} \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} = \frac{C_B}{kT} \frac{\partial \mu_B}{\partial C_B} = \frac{C_A C_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial C_B^2}. \quad (2.13)$$

Як бачимо, знак термодинамічного множника визначається знаком другої похідної потенціалу Гіббса, тому в області спінодального розпаду термодинамічний множник від'ємний. Отже, коефіцієнт взаємної дифузії в спінодальній області теж є від'ємним. Це означає, що в спінодальній області повинна відбуватися *висхідна дифузія*, коли потік кожного компонента направлений не від більшої концентрації до меншої, а навпаки. Тому найменша флуктуація концентрацій у спінодальній області буде посилюватися, а не розсмоктуватися. Це і є *процес спінодального розпаду*.

§ 2.2. Діаграма стану твердого розчину – купол розпаду (бінодаль)

Застосуємо доведене в § 1.2 правило спільної дотичної для сплаву, що має тенденцію до розпаду при понижень температурі. При цьому термодинамічні

властивості сплаву будемо описувати за допомогою моделі регулярного твердого розчину (§ 2.1).

Нагадаємо, що фазова діаграма станів ϵ , насамперед, системою кривих фазової рівноваги і конод, які пов'язують точки на цих кривих.

Згідно з формулою (1.9), два сплави різного складу перебувають у рівновазі між собою, якщо хімічні потенціали кожного компонента однакові в обох фазах:

$$\begin{cases} \mu_A^\alpha(C^\alpha) = \mu_A^\beta(C^\beta) \\ \mu_B^\alpha(C^\alpha) = \mu_B^\beta(C^\beta) \end{cases} \quad (2.14)$$

Система (2.14) містить два невідомих – рівноважні концентрації одного з компонентів в обох фазах. Для її розв'язку потрібно знати явний вид концентраційної залежності хімічних потенціалів. Як відомо з доведення формули (1.8),

$$\begin{cases} \mu_A = g - C_B \frac{\partial g}{\partial C_B}, \\ \mu_B = g + C_A \frac{\partial g}{\partial C_B}. \end{cases} \quad (2.15)$$

Підставляючи вирази (2.8), (2.9) для питомого потенціалу Гіббса та його похідної у формули (2.15), можна пересвідчитися, що

$$\begin{cases} \mu_A = \frac{Z}{2} \varphi_{AA} + kT \ln C_A + p\Omega_A + C_B^2 Z E_{mix} \\ \mu_B = \frac{Z}{2} \varphi_{BB} + kT \ln C_B + p\Omega_B + C_A^2 Z E_{mix} \end{cases} \quad (2.16)$$

Підставивши (2.16) у (2.14), отримаємо:

$$\begin{cases} kT \ln(1 - C^\alpha) + (C^\alpha)^2 Z E_{mix} = kT \ln(1 - C^\beta) + (C^\beta)^2 Z E_{mix} \\ kT \ln(C^\alpha) + (1 - C^\alpha)^2 Z E_{mix} = kT \ln(C^\beta) + (1 - C^\beta)^2 Z E_{mix} \end{cases} \quad (2.17)$$

Після групування маємо:

$$\begin{cases} kT \ln \left(\frac{1 - C^\alpha}{1 - C^\beta} \right) = \left((C^\beta)^2 - (C^\alpha)^2 \right) Z E_{mix} \\ kT \ln \left(\frac{C^\beta}{C^\alpha} \right) = \left((1 - C^\alpha)^2 - (1 - C^\beta)^2 \right) Z E_{mix} \end{cases} \quad (2.18)$$

У рівняння (2.18) не входять (явно) φ_{AA} і φ_{BB} , а також Ω_A і Ω_B . Отже, будь-яка зміна парної енергії φ_{AA} і φ_{BB} , яка не змінює енергії змішування E_{mix} , дає ті ж самі значення C^α і C^β . Тоді ми можемо прийняти, що φ_{AA} і φ_{BB} , Ω_A і Ω_B є рівними між собою. У результаті мінімуми будуть на однаковій висоті (графік стає симетричним, $C^\beta = 1 - C^\alpha$) – рис. 2.2.

Отже

$$kT \ln \left(\frac{1-C^\alpha}{C^\alpha} \right) = (1-2C^\alpha) ZE_{mix}, \quad (2.19)$$

$$T = \frac{ZE_{mix}}{k} \frac{1-2C^\alpha}{\ln \frac{1-C^\alpha}{C^\alpha}} = 2T_{cr} \frac{1-2C^\alpha}{\ln \frac{1-C^\alpha}{C^\alpha}} \quad - \text{рівняння бінодали для } 0 < C^\alpha < \frac{1}{2}. \quad (2.20)$$

Ця формула призводить до невизначеності типу $0/0$, коли концентрація прямує до 50 %. Цю невизначеність легко розкрити за правилом Лопіталя, взявши похідні від чисельника і знаменника в точці $1/2$:

$$\frac{1-2C^\alpha}{\ln \frac{1-C^\alpha}{C^\alpha}} = \frac{(1-2C^\alpha)'}{(\ln(1-C^\alpha) - \ln(C^\alpha))'} = \frac{0-2}{-\frac{1}{1-1/2} - \frac{1}{1/2}} = \frac{1}{2} \quad (2.21)$$

Тоді вершина бінодали, згідно (2.20), (2.21) співпадає з вершиною спінодали – ці два куполи дотикаються у вершині $T_{cr} = ZE_{mix}/2k$ (рис. 2.2).

§ 2.3. Зародкоутворення в пересиченому твердому розчині

Розглянемо розпад метастабільного твердого розчину, тобто сплаву, який у результаті зміни температури потрапляє в область між кривими бінодали і спінодали. У цьому випадку для ініціації розпаду потрібна теплова флуктуація або присутність дефекту, який забезпечить подолання енергетичного бар'єру, пов'язаного з існуванням додаткової поверхневої міжфазної енергії. Задача про зародкоутворення має два аспекти – *термодинамічний*, який дає висоту бар'єру, і *кінетичний*, який визначає швидкість його подолання.

Можливі два випадки:

- 1) коли нова фаза стехіометрична (найчастіше – це хімічна кристалічна сполука з фіксованим співвідношенням компонентів, як правило, простим раціональним числом);
- 2) коли нова фаза теж твердий розчин.

У першому випадку зміна і перерозподіл концентрацій по мірі росту зародків (преципітатів) відбуваються лише в материнській фазі. У другому випадку перерозподіл компонентів (дифузія) відбувається як у материнській, так і в новій фазах.

Термодинаміка зародкоутворення

Почнемо з термодинамічного аналізу гомогенної нуклеації стехіометричної сполуки, коли зародок нової фази виникає стохастично в результаті флуктуації в

об'ємі материнської фази. Сполуку надалі будемо позначати **IMC** (*InterMetallic Compound* або *InterMediate Compound*).

Будемо дотримуватись спрощеної гіпотези Гіббса і Френкеля, що флуктуація з самого початку є гетерофазною, тобто що при цьому зароджується відразу кластер із об'ємними характеристиками нової фази – при цьому всі відмінності нової фази в зародку від макроскопічного об'єму цієї ж фази приписуються наявності поверхневих енергій на міжфазних межах між новою і материнською фазами.

Розглянемо сплав об'ємом V^{tot} , який містить N^{tot} атомів і має початкову концентрацію C_0 компонента В. Різницю між фактичною C_0 і рівноважною C_{eq}^α концентраціями ($C_0 - C_{eq}^\alpha$) називають **пересиченням**. Ця величина характеризує рушійну силу розпаду. Метастабільність сплаву означає, що для розпаду необхідно подолати певний енергетичний бар'єр. Цей бар'єр пов'язаний із неминучим створенням додаткової міжфазної поверхні при зародженні нової фази в надрах старої. Об'єм нової фази пропорційний кубу її розміру, площа міжфазної поверхні пропорційна квадрату розміру. Отже, при зародкоутворенні енергетична вигідність об'єму нової фази конкурує із енергетичною невигідністю її міжфазної поверхні. Можна очікувати, що при зовсім малих розмірах переважатиме квадратична залежність (поверхнева енергія), а при великих – кубічна (об'ємна енергія).

Нехай у результаті гетерофазної флуктуації в сплаві виникає сферичний зародок нової фази радіусом R . Концентраційна залежність термодинамічного потенціалу материнської фази $g^\alpha(C)$ і мінімум g^{IMC} гострої концентраційної залежності $g^{IMC}(C)$ нової стехіометричної фази вважаються відомими (рис. 2.3).

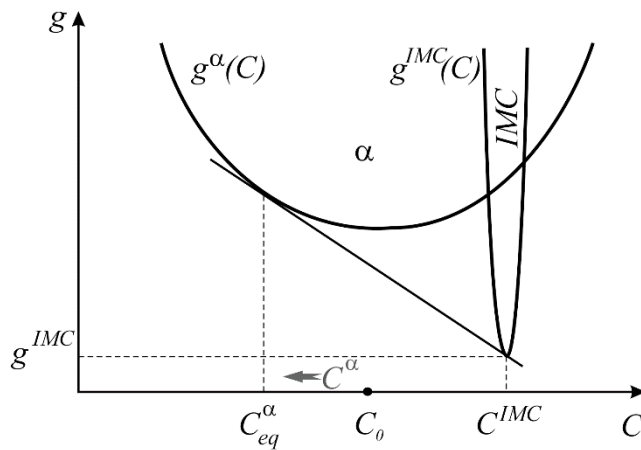


Рис. 2.3. Концентраційні залежності термодинамічного потенціалу материнської $g^\alpha(C)$ і нової стехіометричної $g^{IMC}(C)$ фаз

(рівноважні концентрації C_{eq}^α і C^{IMC} визначаються правилом спільної дотичної)

Запишемо залежність потенціалу Гіббса всієї системи від розміру зародку, враховуючи закон збереження речовини:

$$G = g^{IMC} \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{\Omega} + g^{\alpha} (C^{\alpha}) \left(N^{tot} - \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{\Omega} \right) + \gamma 4 \pi R^2. \quad (2.22)$$

При цьому необхідно врахувати, що віддаючи частину атомів В у зародок нової фази з концентрацією C^{IMC} решта материнської фази α збіднюється на компонент В до концентрації C^{α} . Дві згадані концентрації C^{IMC} і C^{α} зв'язані з початковою концентрацією умовою збереження:

$$N^{tot} C_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{\Omega} C^{IMC} + \left(N^{tot} - \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{\Omega} \right) C^{\alpha}. \quad (2.23)$$

Зміна потенціалу Гіббса всієї системи в результаті виникнення одного зародку рівна:

$$\Delta G = G - g^{\alpha} (C_0) N^{tot}. \quad (2.24)$$

Подальші міркування будемо проводити в наближенні, що об'єм материнської фази набагато більший об'єму зародка:

$$V^{IMC} = \frac{4}{3} \pi R^3 \ll V^{tot}. \quad (2.25)$$

(Вказаним наближенням ми виключаємо із розгляду розпад у наночастинках, який буде розглянуто пізніше в окремому параграфі.)

Отже,

$$\Delta G = \gamma 4 \pi R^2 + \frac{V^{IMC}}{\Omega} g^{IMC} + \frac{V^{tot} - V^{IMC}}{\Omega} g^{\alpha} (C^{\alpha}) - \frac{V^{tot}}{\Omega} g^{\alpha} (C_0), \quad (2.26)$$

$$C_0 V^{tot} = C^{\alpha} (V^{tot} - V^{IMC}) + C^{IMC} V^{IMC} \Rightarrow C^{\alpha} = \frac{C_0 V^{tot} - C^{IMC} V^{IMC}}{V^{tot} - V^{IMC}}, \quad (2.27)$$

$$C^{\alpha} - C_0 = - \frac{(C^{IMC} - C_0) V^{IMC}}{V^{tot} - V^{IMC}}. \quad (2.28)$$

Згідно з припущенням щодо великого об'єму материнської фази, концентрація після зародкоутворення відрізняється від концентрації материнської фази на малу величину, тобто достатньо врахувати лише нульовий і перший доданки в розкладі Тейлора:

$$\begin{aligned} g^{\alpha} (C^{\alpha}) &= g^{\alpha} (C_0 + (C^{\alpha} - C_0)) \approx g^{\alpha} (C_0) + (C^{\alpha} - C_0) g' = \\ &= g^{\alpha} (C_0) - \frac{(C^{IMC} - C_0) V^{IMC}}{V^{tot} - V^{IMC}} g' \end{aligned} \quad (2.29)$$

Тоді

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 + \frac{V^{IMC}}{\Omega} g^{IMC} + \frac{V^{tot} - V^{IMC}}{\Omega} g^\alpha(C_0) - \frac{V^{tot}}{\Omega} g^\alpha(C_0) - \frac{(C^{IMC} - C_0)V^{IMC}}{\Omega} g',$$

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 + \frac{V^{IMC}}{\Omega} (-g^{IMC} + g^\alpha(C_0) + (C^{IMC} - C_0)g'), \quad (2.30)$$

в якому $g^\alpha(C_0) + (C^{IMC} - C_0)g' - g^{IMC} = \Delta g^{IMC}$ (2.31)

називають **рушійною силою (стимулом) зародкоутворення на один атом зародка**.

Останні формули дозволяють інтерпретувати рушійну силу зародкоутворення, що припадає на один атом зародка (а не всієї системи!) у вигляді так званого **правила паралельних дотичних** (рис. 2.4).

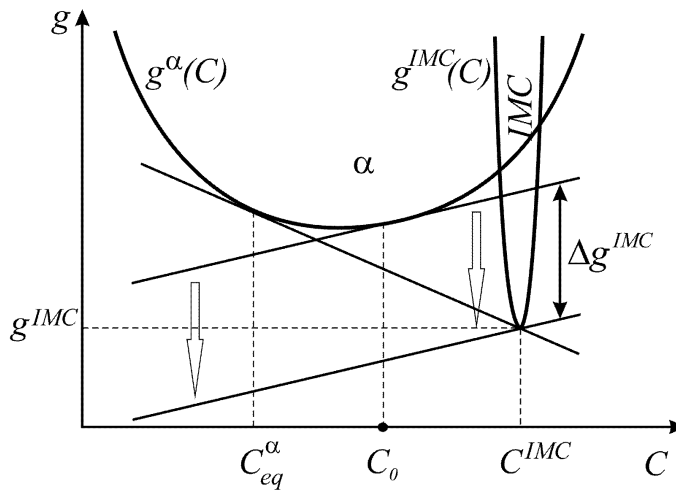


Рис. 2.4. Оцінка рушійної сили перетворення Δg^{IMC} на атом за правилом паралельних дотичних

Отже, залежність потенціалу Гіббса системи від розміру зародка в ній, після врахування перерозподілу концентрацій, набуває тієї ж форми, що і для стандартного поліморфного перетворення типу кристалізації простої речовини:

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 - \frac{4\pi R^3}{3\Omega} \Delta g^{IMC}. \quad (2.32)$$

Як і вказувалось вище, перший доданок у формулі (2.32) описує збільшення поверхневої енергії з ростом зародка, тобто виникнення бар'єру, а другий доданок – зниження енергії за рахунок вигідності об'єму нової фази. Конкуренція цих двох факторів призводить до немонотонної залежності $\Delta G(R)$ (рис. 2.5).

Максимум цієї залежності (у разі наявності інших параметрів стану – сідлова точка залежності) називається **нуклеаційним бар'єром**, сам зародок – **критичним зародком**, а його розмір – **критичним розміром**.

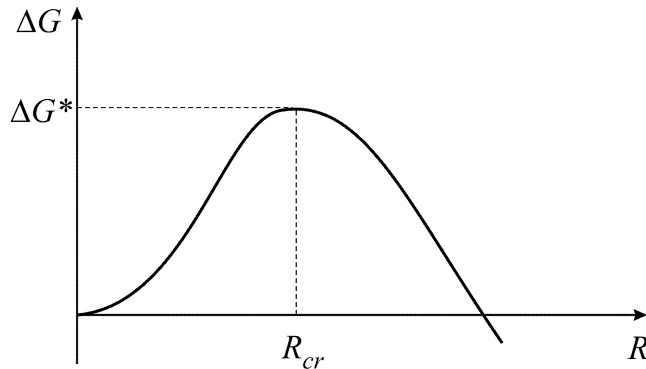


Рис. 2.5. Характерна залежність зміни ΔG потенціалу Гіббса системи від розміру зародка R

Схематичну залежність $\Delta G(R)$ (рис. 2.5) можна обґрунтувати *екстремальною властивістю потенціалу Гіббса* – кожна система при фіксованих температурі і тиску намагається прийти в стан з мінімальним потенціалом Гіббса. Тоді ясно, що «великі» зародки системі вигідно вирощувати далі, а «малі» – розсмоктувати. Із умови екстремальності ΔG можна отримати критичний розмір зародка R_{cr} і висоту бар'єру ΔG^* :

$$R_{cr} = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g^{IMC}}, \quad (2.33)$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}\gamma 4\pi R_{cr}^2. \quad (2.34)$$

§ 2.4. Термодинаміка зародкоутворення для нової фази зі змінним складом

У попередньому параграфі ми вважали, що концентрація компонента В у новій фазі строго фіксована (концентрація стехіометрична, а концентраційна залежність термодинамічного потенціалу $g^{IMC}(C)$ гостра). Це можливо лише в хімічних сполуках і при великій по модулю енергії змішування, коли випадає майже чистий компонент (тобто коли атоми В «дуже не люблять» атоми А, наприклад у системі залізо–мідь). У всіх інших випадках потрібно враховувати, що концентрація в зародках нової фази наперед невідома і повинна бути визначена із якоїсь додаткової умови.

Отже, у цьому параграфі розглянемо більш загальний випадок утворення з материнської фази $g^{old}(C)$ сферичних зародків радіусу R нової фази з широким концентраційним інтервалом, яка описується термодинамічним потенціалом $g^{new}(C)$. У цьому випадку початкова концентрація зародків нової фази не буде співпадати з рівноважною концентрацією, яка визначалася вище (рис. 2.3) правилом спільної дотичної. Оптимальний склад зародку нової фази визначатиметься точкою дотику до $g^{new}(C)$ прямої, яка паралельна дотичній до кривої $g^{old}(C)$ у точці C_0 , а термодинамічний стимул на один атом зародка – відстанню між цими паралельними дотичними (як на рис. 2.4).

Доведемо це.

Фазове перетворення супроводжується зміною потенціалу Гіббса системи $\Delta G(R, C_{new}, C(R, C_{new}))$. Далі ми повинні, варіюючи склад нової фази, мінімізувати потенціал Гіббса системи і знайти оптимальний склад нової фази:

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial C_{new}} \right| = 0 \Rightarrow C_{new}(R). \quad (2.35)$$

Запишемо зміну потенціалу Гіббса системи при зародкоутворенні як функцію не двох, а трьох аргументів C_{new} , C , R :

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 + g^{new}(C_{new}) \frac{V_{new}}{\Omega} + g^{old}(C) \frac{V^{tot} - V_{new}}{\Omega}. \quad (2.36)$$

Вказані три аргументи пов'язані законом збереження речовини

$$C_0 \frac{V^{tot}}{\Omega} = C_{new} \frac{V_{new}}{\Omega} + C \frac{V^{tot} - V_{new}}{\Omega}. \quad (2.37)$$

Отже,

$$C = \frac{C_0 V^{tot} - C_{new} V_{new}}{V^{tot} - V_{new}}. \quad (2.38)$$

Припустимо, що при кожному фіксованому розмірі зародку склад оточуючої фази встигає оптимізуватись.

При фіксованих C_{new} , C , R потенціал Гіббса системи ΔG змінюється, поки не стане мінімальним. Запишемо умову мінімуму ΔG по концентрації при фіксованому радіусі:

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial C_{new}} \right|_R = 0, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial C_{new}} \right|_R = -\frac{V_{new}}{V^{tot} - V_{new}}. \quad (2.39)$$

Знаходимо екстремум:

$$0 + \frac{\partial g^{new}}{\partial C_{new}} \frac{V_{new}}{\Omega} + \frac{\partial g^{old}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial C_{new}} \frac{V^{tot} - V_{new}}{\Omega} = 0, \quad \frac{V_{new}}{\Omega} \left(\frac{\partial g^{new}}{\partial C_{new}} - \frac{\partial g^{old}}{\partial C} \right) = 0,$$

$$\frac{\partial g^{new}(C_{new})}{\partial C_{new}} = \frac{\partial g^{old}(C)}{\partial C}.$$
 (2.40)

Формула (2.40) визначає правило паралельних дотичних. При цьому:

$$\Delta G = g^{new}(C_{new}) \frac{V_{new}}{\Omega} + \frac{V^{tot} - V_{new}}{\Omega} \left\{ g^{old}(C_0) + (C - C_0) \left. \frac{\partial g^{old}}{\partial C} \right|_{C_0} + \dots \right\} - \frac{V^{tot}}{\Omega} g^{old}(C_0),$$

$$C - C_0 = \frac{C_0 V^{tot} + C_{new} V_{new} - C_0 V^{tot} - C_0 V_{new}}{V^{tot} - V_{new}} = \frac{(C_{new} - C_0) V_{new}}{V^{tot} - V_{new}},$$

$$\Delta G = g^{new}(C_{new}) \frac{V_{new}}{\Omega} + \frac{V^{tot} - V_{new}}{\Omega} g^{old}(C_0) - \frac{(C_{new} - C_0) V_{new}}{V^{tot} - V_{new}} g \frac{V^{tot} - V_{new}}{\Omega} -$$

$$- g^{old}(C_0) \frac{V^{tot}}{\Omega} + \gamma 4\pi R^2.$$
 (2.41)

Отже, ми знову приходимо до стандартного виразу для кривої зародкоутворення

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 - \frac{V_{new}}{\Omega} \Delta g.$$
 (2.42)

При цьому *стимул перетворення* з урахуванням оптимального перерозподілу концентрацій визначається правилом паралельних дотичних (оптимальний склад зародку нової фази визначається точкою дотику прямої до $g^{new}(C)$, яка паралельна дотичній $g^{old}(C_0)$, рис. 2.6):

$$\Delta g = g^{old}(C_0) - g^{new}(C_{new}) + (C_{new} - C_0) g.$$
 (2.43)

Умова екстремальності залежності $\Delta G(R)$ дає:

$$\Delta G = \gamma 4\pi R^2 - \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{\Omega} \Delta g.$$
 (2.44)

Критичний розмір зародка визначається з умови $\partial \Delta G / \partial R = 0$:

$$R_{cr} = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g},$$
 (2.45)

нуклеаційний бар'єр –

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \gamma 4\pi R_{cr}^2,$$
 (2.46)

$$\Delta G^* = \frac{8\pi\gamma^2\Omega}{3\Delta g} \quad (2.47)$$

Якщо нуклеаційний бар'єр достатньо високий, а саме $\Delta G^* > 60kT$, то зародкоутворення практично неможливе, тобто час очікування вдалої гетерофазної флуктуації нереально великий (недосяжний).

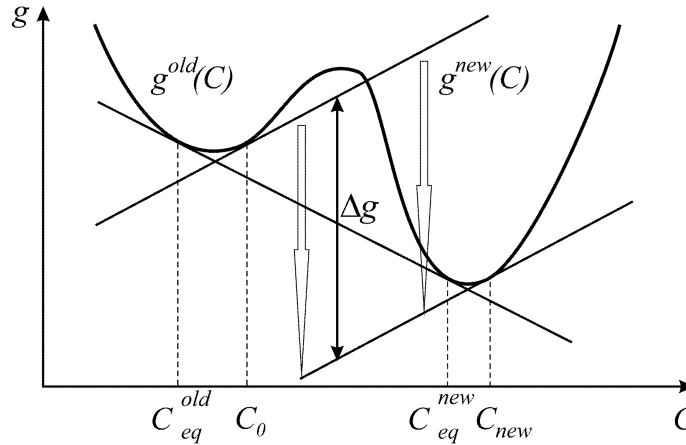


Рис. 2.6. Оцінка рушійної сили перетворення за правилом паралельних дотичних. У процесі розпаду пересичення в материнській фазі зменшується до нуля, тобто її концентрація C_0 прямує до C_{eq}^{old} , а паралельні дотичні, рухаючись вздовж відповідних термодинамічних кривих, змінюють нахил і, зрештою, зливаються зі спільною дотичною. При цьому стимул зародкоутворення прямує до нуля.

§ 2.5. Кінетика зародкоутворення

Як відомо, фазовий перехід відбувається, коли при зміні температури, тиску або концентрації компонентів потенціал Гіббса нової фази стає меншим його значення в старій фазі. При цьому різниця цих потенціалів (на одну частинку)

$$-\Delta g = \frac{G^{new} - G^{old}}{N} < 0 \quad (2.48)$$

є рушійною силою перетворення.

Якщо фазове перетворення є перетворенням першого роду, тобто супроводжується стрибком ентропії та об'єму, то для здійснення перетворення необхідно подолати нуклеаційний бар'єр.

Природно виникає питання: якщо докритичні зародки нестійкі (системі вигідно їх знищити), то яким чином вони зможуть досягти закритичних розмірів? Можливо, процес формування закритичних (стійких) зародків порушує другий закон термодинаміки? Інтуїтивна відповідь: так. Однак слід враховувати, що другий закон термодинаміки був сформульований саме для макросистем і саме для

середніх значень, а поведінкою флуктуацій, як відомо з часів флуктуаційної гіпотези Больцмана, другий закон не керує. Гетерофазні флуктуації, що приводять до утворення закритичних зародків, є локальним «чудом», тобто малоімовірною подією. Ймовірність, що довільний зародок досягне закритичних розмірів близька до нуля, але не нульова. Таким чином, після багатьох спроб (багатьох невдалих флуктуацій) рано чи пізно деякі зародки дійсно досягнуть закритичних розмірів і, розростаючись у нові макроскопічні фази, «отримають реванш» за всі попередні невдалі спроби. Ключовими тут є слова «рано чи пізно», тобто перетворення відбувається із затримкою. Ця затримка – *інкубаційний період* – визначає середній час очікування вдалої флуктуації, яка стане закритичною і розростеться. У класичній теорії зародкоутворення (Фольмер, Френкель, Бейкер–Дьорінг, Фаркаш, Зельдович) передбачається, що кожен зародок еволюціонує крок за кроком, шляхом приєднання та відриву так званих *мономерів* – одиниць нової фази (атомів або молекул).

Нехай N число мономерів у даному зародку. Воно змінюється з часом випадковим чином з елементарним кроком $\Delta N = \pm 1$, схожим на процес випадкових блукань (однак у даному випадку, блукання розглядають не в реальному просторі, а в просторі розмірів зародків). Основними параметрами задачі є приєднання і від'єднання з частотами ν_+ і ν_- . Наприклад, $\nu_+(N)dt$ – ймовірність того, що довільно вибраний зародок розміром N за час dt приєднає один мономер (атом або молекулу). Нехай $f(t, N)$ – число зародків у одиниці об'єму старої фази, які містять N мономерів у момент часу t . Впродовж малого часу dt кількість зародків $\nu_+(N)f(t, N)dt$ збільшиться на один мономер, $N \rightarrow N+1$, і вони перейдуть у сусідній клас $N+1$. За цей час $\nu_-(N)f(t, N)dt$ зародків одиниці об'єму із класу N перейдуть до класу $N-1$. Обидва процеси означають зменшення $f(N)$. З іншого боку, за цей час відбудуться деякі зворотні події (реакції): зародки з класів $N-1$ і $N+1$ перейдуть до класу N . Їх кількість рівна, відповідно, $\nu_+(N-1)f(t, N-1)dt$ і $\nu_-(N+1)f(t, N+1)dt$. Тоді рівняння балансу матиме вигляд:

$$f(t+dt, N) = f(t, N) + \{ \nu_+(N-1) \cdot f(t, N-1) + \nu_-(N+1) \cdot f(t, N+1) - (\nu_+(N) + \nu_-(N)) \cdot f(t, N) \} dt \quad (2.49)$$

Іншими словами, загальне рівняння для функції розподілу розміру зародків визначатиметься як

$$\frac{\partial f(t, N)}{\partial t} = \nu_+(N-1) \cdot f(N-1) - (\nu_+(N) + \nu_-(N)) \cdot f(N) + \nu_-(N+1) \cdot f(N+1). \quad (2.50)$$

Введемо позначення: $\bar{\nu} = (\nu_+ + \nu_-)/2$ – середня частота, $\Delta \nu = \nu_+ - \nu_-$ – дрейф.

Тоді

$$v_+ = \bar{v} + \frac{\Delta v}{2}, \quad v_- = \bar{v} - \frac{\Delta v}{2}. \quad (2.51)$$

Тоді функцію розподілу зародків (2.50) можна представити як

$$\frac{\partial f(t, N)}{\partial t} = [\bar{v} \cdot f(N-1) - 2\bar{v} \cdot f(N) + \bar{v} \cdot f(N+1)] - \frac{\Delta v \cdot f(N+1) - \Delta v \cdot f(N-1)}{2}. \quad (2.52)$$

Якщо число мономерів N у зародку обчислюється сотнями, то N можна апроксимувати як неперервну величину та трактувати $\Delta N = 1$ як диференціал $\Delta N/N \ll 1$. Тоді, як відомо з курсу чисельних методів,

$$\frac{\phi(N - \Delta N) - 2\phi(N) + \phi(N + \Delta N)}{\Delta N^2} \approx \frac{\partial^2 \phi}{\partial N^2}, \quad \frac{\psi(N + \Delta N) - \psi(N - \Delta N)}{2\Delta N} \approx \frac{\partial \psi}{\partial N}.$$

Отже,

$$\frac{\partial f(t, N)}{\partial t} \approx \frac{\partial^2 (\bar{v} \cdot f)}{\partial N^2} - \frac{\partial (\Delta v \cdot f)}{\partial N}. \quad (2.53)$$

Це наближене рівняння називається **рівнянням Фоккера–Планка** і може бути інтерпретоване як **рівняння дифузії з дрейфом зародків у просторі розмірів**.

Стаціонарне зародкоутворення. Теорія Зельдовича. Рівняння Фоккера–Планка

Запишемо рівняння Фоккера–Планка в наступному вигляді:

$$\frac{\partial f(t, N)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial N} \left(-\frac{\partial}{\partial N} (\bar{v} f) + \Delta v f \right). \quad (2.54)$$

Вираз (2.54) можна інтерпретувати як рівняння неперервності в просторі розмірів:

$$\frac{\partial f(t, N)}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial N}, \quad (2.55)$$

де j є потоком у просторі розмірів і складається із дифузійного (пропорційного градієнту концентрації в просторі розмірів зі знаком мінус) і дрейфового (пропорційного самій концентрації) внесків:

$$j = -\frac{\partial}{\partial N} (\bar{v} f) + \Delta v f = -\bar{v} \frac{\partial f}{\partial N} + \left(\Delta v - \frac{\partial \bar{v}}{\partial N} \right) \times f = -\bar{v} \frac{\partial f}{\partial N} + \Delta \tilde{v} \times f. \quad (2.56)$$

Тут швидкість дрейфу $\Delta \bar{v} = \Delta v - \partial v / \partial N$.

Внесок «дифузії» у потік пов'язаний з фактичним вкладом випадкових блукань у просторі розмірів: випадкові акти приєднання і від'єднання мономерів – це і є випадкові зсуви в просторі розмірів N на одиницю праворуч чи ліворуч. При цьому \bar{v} – коефіцієнт дифузії кластерів (зародків) у просторі розмірів. Це видно не лише з аналогії з першим законом Фіка в «нормальному» просторі.

Як відомо з теорії випадкових блукань (формула Ейнштейна), **коефіцієнт дифузії** – це добуток квадрату елементарного зміщення (рівного одиниці в нашому випадку) на частоту стрибків. Щодо швидкості дрейфу в просторі розмірів, то вона залежить від розміру – вона від’ємна для докритичних зародків, стає нульовою для критичних зародків і додатна для закритичних зародків. Саме дрейф описує тенденцію докритичних зародків до зменшення, а закритичних – до збільшення. При цьому критичний зародок відповідає нестійкій рівновазі. Якби не було випадкових блукань у просторі розмірів (випадкових приєднань і від’єднань мономерів з частотою $\bar{\nu}$), то докритичні зародки ніколи б не стали закритичними.

У 1942 році Я. Б. Зельдович знайшов стаціонарний розв’язок рівняння Фоккера–Планка і, зокрема, для потоку j – кількості зародків у одиниці об’єму, що стають закритичними (з можливістю подальшого росту) за одиницю часу.

Основні припущення Зельдовича:

1) у стані рівноваги відсутній потік $j = 0$ (тобто процеси формування і розчинення зародка перебувають у динамічній рівновазі):

$$\bar{\nu} \frac{\partial f}{\partial N} = \Delta \tilde{\nu} \times f, \text{ тобто } \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\bar{\nu}} = \frac{\partial \ln f}{\partial N}; \quad (2.57)$$

2) з іншого боку, у рівноважному стані функція розподілу $f(N)$ мусить мати форму розподілу Больцмана:

$$f^{eq}(N) = const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G(N)}{kT}\right), \text{ де } \Delta G(N) = -N(\Delta g) + \gamma N^{2/3}. \quad (2.58)$$

Отже,
$$\frac{\Delta \tilde{\nu}}{\bar{\nu}} = \frac{\partial \ln f^{eq}}{\partial N} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial N}. \quad (2.59)$$

Важливо, що критичний розмір N_{cr} , який відповідає умові максимуму, означає рівність частот приєднання і від’єднання мономерів. Для докритичних зародків похідна $\partial \Delta G / \partial N$ додатна, тобто швидкість дрейфу докритичних зародків $\Delta \bar{\nu}$ від’ємна. Якщо деякі з них і досягають закритичного значення, то лише наперекір дрейфу, за рахунок випадкових блукань у просторі розмірів. Відповідно, для закритичних зародків похідна є від’ємною, а швидкість дрейфу – додатною. На вершині бар’єру похідна рівна нулю, як і швидкість дрейфу (рис. 2.7).

Отже, поняття критичного зародка можна зв’язувати не лише з екстремумом потенціалу Гіббса, а й з рівністю частот приєднання і від’єднання.

Таким чином, у загальному випадку

$$j = -\bar{\nu} \left(\frac{\partial f}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial N} f \right). \quad (2.60)$$

Далі зручно ввести функцію $\phi = f(N)/f^{eq}(N)$, яка визначає ступінь відхилення від рівноважного розподілу: $f = f^{eq}\phi$. Тоді

$$j = -\bar{v} \left(f^{eq} \frac{\partial \phi}{\partial N} + \phi \left(\frac{\partial f^{eq}}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial N} f^{eq} \right) \right) = -\bar{v} f^{eq} \frac{\partial \phi}{\partial N} + \phi j^{eq}. \quad (2.61)$$

Оскільки рівноважному випадку ($\phi = 1$) відповідає нульовий потік, $j^{eq} = 0$, то:

$$j = -\bar{v} f^{eq} \frac{\partial \phi}{\partial N}. \quad (2.62)$$

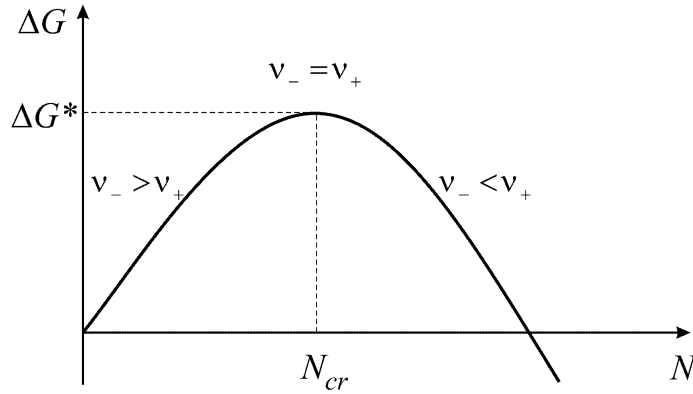


Рис. 2.7. Области від'ємного і додатного дрейфу зародків у просторі розмірів. Критичний зародок розміром N_{cr} відповідає нульовому дрейфу

Стационарність зародкоутворення (якщо вона досягнута) означає $\partial f / \partial t = 0$, тобто $\partial j / \partial N = 0 \Leftrightarrow j = const$.

Проінтегрувавши, ми отримаємо рівність:

$$d\phi = -\frac{j dN}{\bar{v} f^{eq}(N)}. \quad (2.63)$$

Вираз (2.63) проінтегруємо по N від нуля до нескінченності:

$$\phi(N \rightarrow \infty) - \phi(0) = -j \int_0^{\infty} \frac{dN}{\bar{v} f^{eq}(N)}. \quad (2.64)$$

Для дуже маленьких зародків завжди існує динамічна рівновага ($f \approx f^{eq}$), тобто $\phi(0) = 1$. І навпаки, $\phi \rightarrow 0$ для дуже великих зародків, тобто зародкам просто не вдається досягти рівноважних (дуже великих) значень концентрації в одиниці об'єму. Отже,

$$j = \frac{1}{\int_0^{\infty} \bar{v} f^{eq}(N) dN}. \quad (2.65)$$

Розкладемо функцію $\Delta G(N)$ у ряд Тейлора в околі максимуму (околі критичного зародка).

Залежність $1/f^{eq}(N)$ дуже гостра в безпосередній близькості екстремуму. У цій невеликій області функція $\bar{v}(N)$ майже постійна і дорівнює $\bar{v}(N_{cr})$. У даній області $f^{eq}(N)$ може бути замінена на $f^{eq}(N_{cr}) \cdot \exp\left(-\frac{G''}{2kT}(N - N_{cr})^2\right)$, де

$$G'' = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} \right|_{N_{cr}} < 0. \quad (2.66)$$

Оскільки гаусіан функції в інтегралі виразу (2.65) наближається до нуля дуже швидко, формально можна розглядати інтеграл як інтеграл Пуассона від $-\infty$ до $+\infty$. Таким чином, маємо рівняння для кількості зародків у одиниці об'єму, що стають закритичними за одиницю часу,

$$j = \sqrt{\frac{|G''|}{2\pi kT}} \bar{v}(N_{cr}) f^{eq}(N_{cr}) = z \bar{v}(N_{cr}) f^{eq}(N_{cr}), \quad (2.67)$$

де
$$z = \sqrt{\frac{|G''|}{2\pi kT}}. \quad (2.68)$$

Рівняння (2.67) є рівнянням Зельдовича. Коефіцієнт z називають *коефіцієнтом Зельдовича*. Він враховує «випадкові блукання» зародка в околі сідлової точки нуклеаційного бар'єру, що свідчить про існування імовірності зникнення зародка навіть після перетину точки перегину. Ця ймовірність залежить від гостроти нуклеаційного бар'єру, який визначається за абсолютним значенням другої похідної $|G''|$.

У більшості реальних систем рівняння Зельдовича не відповідає експериментальним даним, тому що зазвичай зародкоутворення є гетерогенним і відбувається на структурних дефектах або домішках, яких у реальних макросистем, як правило, вдосталь. Для спостереження гомогенного зародкоутворення потрібна дуже чиста і мала система, наприклад нанокраплинка переохолодженої рідини або нанодротинка в так званих точкових реакціях на контакті кремнію і нікелю або платини (гомогенне зародкоутворення наноострівців чергової атомної площини наростаючого силіциду внаслідок дифузійного збагачення нікелем або платиною кремнію через точковий контакт – див. Tu K. N., Gusak A. M. *Kinetics of Nanomaterials*, Chapter 7. Wiley, 2014).

§ 2.6. Стадія росту зародків

Якщо система має помірну ступінь нерівноважності (тобто бар'єр зародкоутворення не надто низький), то зародки нової фази виникають на значних відстанях один від одного. Тому впродовж певного часу взаємним впливом зародків можна знехтувати, вважаючи, що кожен зародок є практично ізольованим від інших і росте в практично нескінченній пересиченій матриці. Однак, *незалежний ріст зародків* перестає реалізовуватися навіть у випадках, коли середні розміри зародків набагато менші за відстані між ними.

Нехай пересичення сплаву становить 0.1 %, а середня відстань між зародками – 1 мкм. Половина цієї відстані – це радіус «сфери відповідальності» одного виділення або, як сказали б у Середні Віки, «феодального наділу, з якого збирається данина». Всередині цієї сфери на початку процесу знаходиться порядку 125 млн. атомів, з яких 125 тис. – це «зайві» атоми B , що прагнуть об'єднатися в частинку нової фази. Якщо навіть усі ці «зайві» атоми об'єднуються, вони утворять частинку об'ємом $1.25 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$, тобто з лінійним розміром порядку 10 нм, що набагато меншим 1 мкм. У той же час усі «зайві» атоми уже зібрані, і незалежний ріст зародків стає неможливим. Далі еволюція системи визначається конкуренцією між преципітатами за залишки пересичення і, відповідно, росту великих частинок за рахунок малих (*стадія коалесценції*).

Модель Хема

Стадію незалежного росту зародків описує модель Хема. Розглянемо розпад сплаву з концентрацією C_0 із виділенням майже чистого компонента або стехіометричної сполуки IMC (як на рис. 2.3).

Наближення моделі Хема:

- зародок має форму сфери з радіусом R , який змінюється з часом;
- концентрація нової фази всередині зародка постійна $C^{IMC} = const$;
- у процесі росту зародка концентрації на міжфазних межах вважаються квазірівноважними, тобто визначаються правилом спільної дотичної (фізично це означає, що атоми безперешкодно проходять міжфазну межу, а основний час затрачають на дифузійну міграцію, яка їх приводить до цієї межі – такий процес називають «дифузійно-контрольованим» на відміну від процесів, що контролюються реакціями на межі);
- режим квазістаціонарності (steady-state) дифузії навколо зародка ($\partial C / \partial t = \nabla(D\nabla C) \approx 0$);
- коефіцієнт дифузії в материнській фазі приймається сталим, $D = const$;
- дифузійний профіль (рис. 2.8) навколо кожного зародка вважається сферично симетричним.

Знайдемо закон росту зародка $R(t)$. Нехай r є радіус-вектором, вздовж якого змінюється концентраційний профіль материнської фази, тобто $R(t) < r < \infty$.

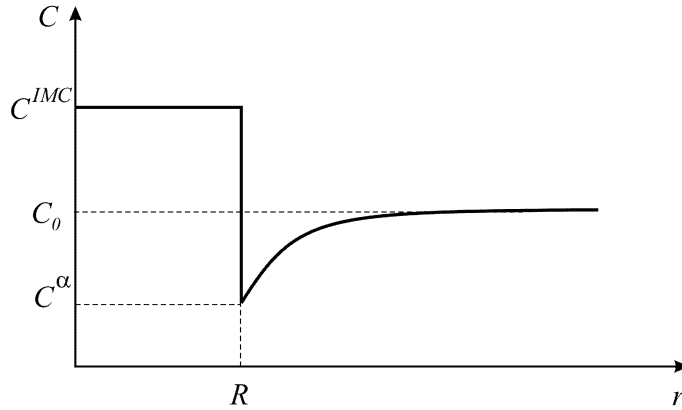


Рис. 2.8. Дифузійний профіль навколо ІМС- зародка радіусом R з концентрацією $C^{ІМС}$ при рості в материнській фазі з пересиченням $C_0 - C^\alpha$

Тоді з умови $div(DgradC) = 0$ або $D\nabla^2 C = 0$ випливає

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0. \quad (2.69)$$

Із формули (2.69) слідує, що вираз під похідною в дужках є константою. Позначимо поки що невідому нам константу як a . Проведемо інтегрування, яке дасть ще одну константу b :

$$r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = a, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{a}{r^2} \Rightarrow C = -\frac{a}{r} + b. \quad (2.70)$$

Визначимо константи a , b з граничних умов:

$$\begin{cases} C(R) = C^\alpha \\ C(\infty) = C_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -a/R + b = C^\alpha \\ -0 + b = C_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} b = C_0 \\ a = (C_0 - C^\alpha)R \end{cases}. \quad (2.71)$$

Для знаходження швидкості росту виділення необхідно використати рівняння балансу потоків на рухомій міжфазній межі. Запишемо закон збереження речовини:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = -J4\pi R^2, \quad (2.72)$$

де N_B – кількість атомів В у виділенні, $N_B = C^{ІМС} N = C^{ІМС} 4/3\pi R^3 / \Omega$, а густина потоку J (у лабораторній системі відліку) визначається першим законом Фіка:

$$J = -D \frac{\partial n_B}{\partial r} = -nD \frac{\partial C_B}{\partial r} = -\frac{1}{\Omega} D \frac{\partial C}{\partial r}. \quad (2.73)$$

Прості перетворення

$$C^{IMC} \frac{4\pi}{3\Omega} 3R^2 \frac{\partial R}{\partial t} = -J4\pi R^2 \Rightarrow \frac{C^{IMC} dR}{\Omega dt} = -J = \frac{D}{\Omega} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R} \quad (2.74)$$

дозволяють отримати наближене рівняння росту зародка

$$\left| \frac{dR}{dt} \right| = \frac{1}{C^{IMC}} D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_R. \quad (2.75)$$

Насправді, це рівняння є нестрогим внаслідок двох причин. По перше, при виведенні ми використовували наближення стехіометричності зародка, коли концентрація в ньому підтримується всюди постійною і дифузійного перерозподілу всередині фази немає. По друге, ми нехтували тим, що зародок у процесі росту захоплює деяку частину атомів В із материнської фази не за рахунок потоку, а тому що вони вже розчинені в матриці материнської фази.

Виведемо строге рівняння балансу на (рухомій) межі фаз.

Нехай довільні фази δ і ε обмінюються речовиною вздовж напрямку x – рис. 2.9 і між ними є рухома межа, координата якої $x^{\delta|\varepsilon}(t)$ змінюється. (У випадку росту *IMC*-зародка з материнської фази α напрям x є радіальним напрямом, тому координата x визначає відстань до центру зародка.)

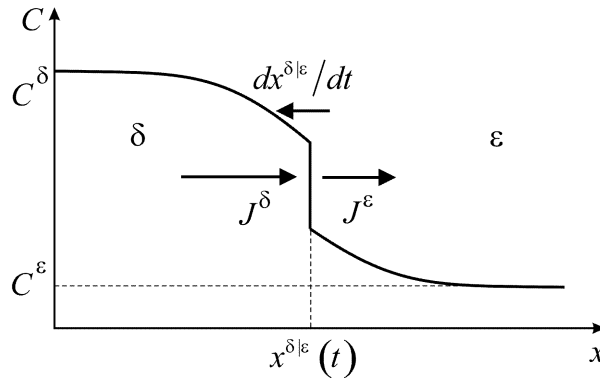


Рис. 2.9. Рух міжфазної межі $x^{\delta|\varepsilon}(t)$ у лабораторній системі відліку

Щоб визначити швидкість руху межі $x^{\delta|\varepsilon}(t)/dt$, виберемо зв'язану з нею систему відліку («сядемо» на рухому межу $x^{\delta|\varepsilon}(t)$). У цій системі відліку потік, який входить у межу із фази δ , повинен бути рівним потоку, що виходить із межі у фазу ε , оскільки межа просто не має місця для накопичення матеріалу:

$$J_{rel}^\delta (x^{\delta|\varepsilon} - 0) = J_{rel}^\varepsilon (x^{\delta|\varepsilon} + 0). \quad (2.76)$$

Для визначення швидкості руху межі $x^{\delta|\varepsilon}(t)/dt$ у лабораторній системі відліку використаємо перетворення Галілея (додавання швидкостей) для миттєвих

швидкостей атомів

$$v = v_{rel} + \frac{dx^{\delta|\varepsilon}(t)}{dt},$$

які усереднимо і помножимо на кількість атомів у одиниці об'єму (нагадаємо, що концентрації і потоки ми записуємо для компонента B):

$$n_B \bar{v} = n_B \bar{v}_{rel} + n_B \frac{dx^{\delta|\varepsilon}(t)}{dt}. \quad (2.77)$$

Добуток кількості атомів у одиниці об'єму на середню швидкість визначає густину потоку, тому

$$J_{rel} = J - n_B \frac{dx^{\delta|\varepsilon}(t)}{dt}. \quad (2.78)$$

Враховуючи (2.78), рівняння балансу потоків (2.76) у лабораторній системі відліку матиме вигляд

$$J^\delta - n_B^\delta \frac{dx^{\delta|\varepsilon}(t)}{dt} = J^\varepsilon - n_B^\varepsilon \frac{dx^{\delta|\varepsilon}(t)}{dt},$$

звідки

$$(n_B^\varepsilon - n_B^\delta) \frac{dx^{\delta|\varepsilon}(t)}{dt} = J^\varepsilon - J^\delta. \quad (2.79)$$

Повернемося до моделі Хема виділення IMC -зародків зі сплаву з концентрацією C_0 та використаємо вираз для швидкості руху міжфазної межі (2.79) для строгої аналітичної оцінки швидкості руху поверхні IMC -зародку, тобто рівняння його росту:

$$\frac{1}{\Omega} (C^{IMC} - C^\alpha) \frac{dR}{dt} = 0 + \frac{D}{\Omega} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{R+0},$$

тут $n_B = nC_B = C_B/\Omega$ за умови, що атомний об'єм компонентів Ω однаковий в обох фазах. Тоді

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{(C^{IMC} - C^\alpha)} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{R+0}. \quad (2.80)$$

Як бачимо, результат строгого виведення рівняння росту IMC -зародку майже не відрізняється від наближеної формули (2.75).

Гradient концентрації на межі можна знайти з умови квазістаціонарності:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_R = \left. \frac{a}{r^2} \right|_R = \frac{a}{R^2} = \frac{(C_0 - C^\alpha)R}{R^2}. \quad (2.81)$$

Величину $\Delta = C_0 - C^\alpha$ називають **пересиченням сплаву**.

Для кінетичного рівняння

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{(C^{IMC} - C^\alpha)} \frac{(C_0 - C^\alpha)}{R} \quad (2.82)$$

шляхом відокремлення змінних отримаємо розв'язок

$$2RdR = \frac{2D\Delta}{(C^{IMC} - C^\alpha)} dt, \\ R^2 - R_0^2 = \frac{2D\Delta}{(C^{IMC} - C^\alpha)} t. \quad (2.83)$$

Рівність (2.83) називають *законом Хема*.

При $R \gg R(t=0)$ дифузійно-контрольований ріст зародків відбувається за параболічним законом, швидкість якого визначається коефіцієнтом дифузії і пересиченням

$$R = \sqrt{\frac{2D\Delta}{(C^{IMC} - C^\alpha)} t}. \quad (2.84)$$

§ 2.7. Стадія коалесценції

Стадія коалесценції починається тоді, коли починають перекриватись дифузійні поля навколо кожного зародка, які на далеких стадіях росту прийнято називати *преципітатами*. При цьому виникає конкуренція між преципітатами.

Зазвичай, для ансамблю частинок експериментально і теоретично визначають

- середній радіус $\bar{R}(t)$,
- стандартне відхилення $s = \sqrt{\overline{(R - \bar{R})^2}}$,
- асиметрію розподілу $\frac{\overline{(R - \bar{R})^3}}{s^3}$,
- гостроту $\frac{\overline{(R - \bar{R})^4}}{s^4}$,
- розподіл за розмірами $f(t, R)$.

У більшості експериментальних і теоретичних робіт залежність середнього розміру преципітатів від часу співпадає з теоретичним передбаченням теорії Ліфшиця–Сльозова–Вагнера:

$$\bar{R}^3 - R_0^3 \sim t. \quad (2.85)$$

Що стосується розподілу за розмірами, то тут співпадіння теорії й експерименту гірше – практично усі теоретичні передбачення дають розподіл вужчий і гостріший, ніж той, що спостерігається в експерименті – рис. 2.10.

Основна причина коалесценції – це прагнення системи зменшити повну міжфазну енергію. Реалізується це зменшення через залежність рівноважної концентрації від кривизни міжфазної поверхні (**ефект Гіббса–Томсона**). Часто ефект Гіббса–Томсона трактують через Лапласовий тиск, який насправді є стрибком нормальних компонентів тензора напруг при переході через міжфазну викривлену поверхню із головними радіусами кривизни R_1 і R_2 :

$$p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \text{ (тиск Лапласа)}. \quad (2.86)$$

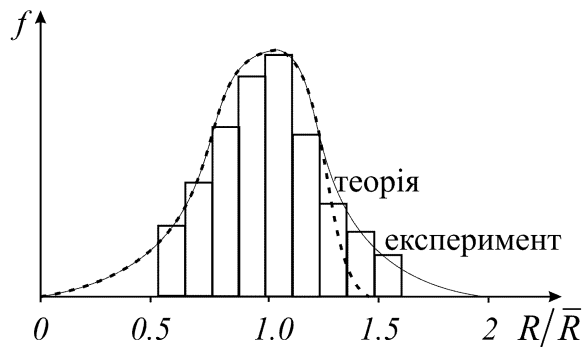


Рис. 2.10. Розбіжність експериментальних (гістограма) і теоретичних (пунктир) розподілів преципітатів за розмірами

Із курсу загальної фізики відомо, що поняття тиску Лапласа дозволяє описати піднімання рідини в капілярі (рівновага відповідає рівності Лапласового і гідростатичного тиску):

при повному змочуванні:

$$\frac{2\gamma}{r} = \rho gh, \quad h = \frac{2\gamma}{\rho gr}, \quad (2.87)$$

при неповному змочуванні:

$$R = \frac{r}{\cos \theta}, \quad \frac{2\gamma}{r/\cos \theta} = \rho gh \Rightarrow h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gr}. \quad (2.88)$$

Лапласів тиск і ефект Гіббса–Томсона

Насправді усі так звані капілярні ефекти можна описати без явного застосування поняття Лапласового тиску. Головне, потрібно враховувати

залежність поверхневої енергії від розміру частинок, яка змінює умови міжфазної рівноваги.

Правило спільної дотичної, що визначає рівноважні концентрації при двофазному дифузійному контакті, справедливе лише для випадку плоскої міжфазної межі. Якщо межа між α - і β -фазами викривлена, то правило спільної дотичної необхідно модифікувати. У випадку сферичної частинки β -фази всередині α -фази рівноважна концентрація $C^\alpha(R)$ α -фази на межі з β -фазою визначається як

$$C^\alpha(R) = C^\alpha(\infty) \left(1 + \frac{L_{GT}}{R} \right), \quad (2.89)$$

$C^\alpha(\infty)$ – концентрація біля плоскої межі, яку можна уявити як поверхню з нескінченним радіусом кривизни, а L_{GT} має розмірність метри, тому її називають характерною відстанню Гіббса–Томсона.

Можна показати, що

$$L_{GT} = \frac{2\gamma\Omega}{kT}, \quad (2.90)$$

де γ – поверхневий натяг. При цьому має виконуватися умова $R > L_{GT}$ (інакше залежність стає експоненційною – формула (2.93)).

Очевидно, що чим більша L_{GT} і чим менший R , тим сильнішим буде відхилення концентрації від рівноважної концентрації.

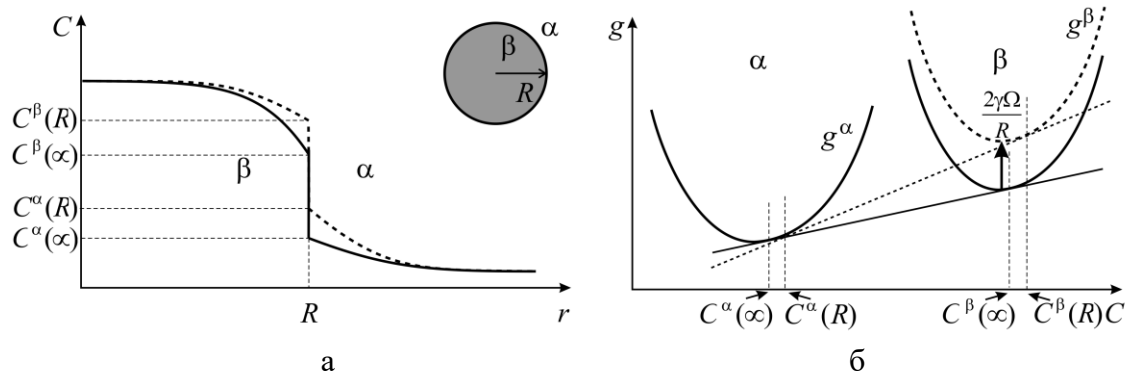


Рис. 2.11. Вплив кривизни поверхні на термодинамічний потенціал – у випадку додатної кривизни для фази β крива $g^\beta(C)$ піднімається на величину

$2\gamma\Omega/R$ (а), що призводить до зсуву рівноважних концентрацій між двома фазами з викривленим міжфазним інтерфейсом (б)

Геометричну інтерпретацію ефекту Гіббса–Томсона представлено на рис. 2.11: кривизна міжфазних меж призводить до зсуву граничних рівноважних концентрацій (а), які визначають за правилом спільної дотичної до кривих

термодинамічного потенціалу, піднятих чи опущених на величину енергії Гіббса–Томсон $E_{GT} = 2\gamma\Omega/R$ у залежності від опуклості чи вгнутості міжфазної межі (б). Наприклад, для випадку сферичної частинки β -фази всередині α -фази, описаної формулами (2.89), криву $g^\beta(C)$ для β -фази потрібно підняти на величину E_{GT} або криву $g^\alpha(C)$ для α -фази опустити. Нові точки дотику спільної дотичної дадуть рівноважні значення біля викривленої поверхні.

**Нестроге виведення співвідношення Гіббса–Томсона
(через принцип динамічної рівноваги)**

Розглянемо динамічну рівновагу на плоскій міжфазній межі α - і β -фаз. Обидві фази є твердими. Схематично зобразимо енергетичний рельєф для атомів компоненту В – рис. 2.12. Локальні мінімуми в областях α і β фаз відповідають рівноважним положенням атомів у вузлах відповідних ґраток. Локальні максимуми відповідають бар'ерам при міграції атома в межах однієї фази. Глобальний максимум E_S – це сідлова точка бар'єру між двома фазами. Термодинамічна рівновага між фазами при тепловому і дифузійному контакті описується як рівність температур і хімічних потенціалів та реалізується через вільний обмін енергією і частинками.

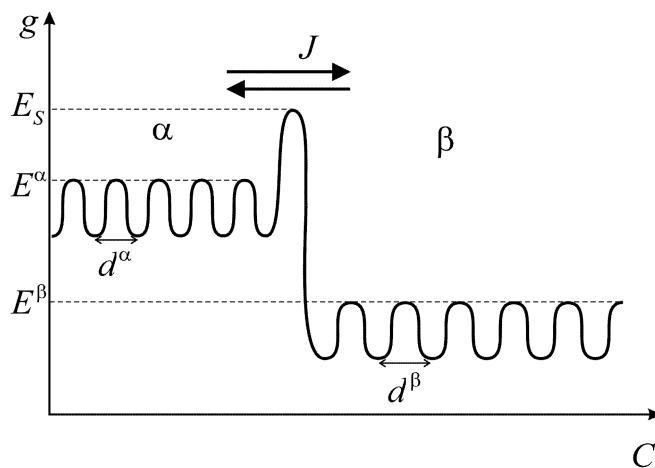


Рис. 2.12. Енергетичний рельєф для атомів компоненту В. Стрибки атомів через бар'єри всередині фази часто називають внутрішньою дифузією, а стрибки через міжфазний бар'єр α/β називають зовнішньою дифузією

Оскільки температуропровідність твердих тіл («коефіцієнт дифузії тепла»), як правило, значно вища за коефіцієнт дифузії («коефіцієнт дифузії атомів»), то рівність температур встановлюється значно швидше, ніж рівність хімічних потенціалів, яка вимагає дифузійної міграції атомів через міжфазну межу. Тому термодинамічна рівновага реалізується як динамічна рівновага, тобто через баланс потоків атомів обох сортів у обидва боки через міжфазну межу.

Запишемо умову динамічної рівноваги для потоків компонента В через межу зліва направо і справа наліво (при використанні розподілу Больцмана):

$$n^\alpha C_0^\alpha d^\alpha v_0^\alpha \exp\left(-\frac{E_s - E^\alpha}{kT}\right) = n^\beta C_0^\beta d^\beta v_0^\beta \exp\left(-\frac{E_s - E^\beta}{kT}\right). \quad (2.91)$$

У лівій частині виразу (2.91) записано кількість атомів В, які перетинають одиницю площі міжфазної межі з боку фази α за одиницю часу: $n^\alpha C_0^\alpha$ – це кількість атомів В в одиниці об'єму α -фази, $n^\alpha C_0^\alpha d^\alpha$ – це кількість атомів В у примежовому атомному прошарку одиничної площі з міжплощинною відстанню d^α , v_0^α – це кількість спроб в одиницю часу перетнути міжфазний бар'єр атомом В (величина порядку Дебаєвської частоти, тобто характерної частоти коливань атомів), $\exp\left(-\frac{E_s - E^\alpha}{kT}\right)$ – це імовірність вдалої спроби (за розподілом Больцмана).

Аналогічний вираз у правій частині (2.91) для потоку атомів В з боку β -фази. Далі потрібно розв'язувати систему двох рівнянь балансу для двох рівноважних концентрацій по обидва боки межі, записавши баланс і для іншого компонента А. Однак, якщо наперед відомо, що концентрація фази β близька до одиниці (випадає практично чистий компонент), $C_0^\beta \approx 1$, то написане рівняння (2.91) можна розв'язати незалежно, отримавши рівноважну концентрацію В у α -фазі:

$$C^\alpha = \frac{n^\beta v_0^\beta}{n^\alpha v_0^\alpha} \exp\left(-\frac{E^\alpha - E^\beta}{kT}\right). \quad (2.92)$$

Відзначимо, що гранична концентрація не містить характеристик міжфазної межі (енергія сідлової точки скоротилась), як і повинно бути в термодинаміці – це підтверджує валідність описаної вище грубої моделі для плоскої міжфазної межі.

Нехай тепер β -фаза має форму сферичної частинки, тобто міжфазна межа викривлена. Тоді можна очікувати, що усі атоми β -фази знаходяться під додатковим Лапласовим тиском. Отже, у формулі (2.92) ми повинні зробити заміну $E^\beta \rightarrow E^\beta + 2\gamma\Omega/R$. Після лінеаризації експоненти маємо

$$C^\alpha(R) = C^\alpha(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R}\right) \approx C^\alpha(\infty) + \frac{2\gamma\Omega}{kT} C^\alpha(\infty) \frac{1}{R}.$$

Враховуючи (2.90) і за умови $R \gg L_{GT}$, отримаємо **співвідношення Гіббса–Томсона**:

$$C^\alpha(R) = C^\alpha(\infty) \left(1 + \frac{L_{GT}}{R} \right). \quad (2.93)$$

Строге (термодинамічне) виведення співвідношення Гіббса–Томсона

Запишемо потенціал Гіббса системи, яка складається із материнської фази α з концентрацією C^α із сферичним включенням фази β з концентрацією C^β :

$$G = g^\beta(C^\beta) \frac{4\pi R^3/3}{\Omega} + g^\alpha(C^\alpha) \frac{V^{tot} - 4\pi R^3/3}{\Omega} + \gamma 4\pi R^2. \quad (2.94)$$

Останній доданок – це енергія міжфазної межі. Три величини – концентрації компонента В у фазах C^α , C^β і радіус включення R – пов'язані законом збереження речовини:

$$C_0 \frac{V^{tot}}{\Omega} = const = C^\beta \frac{4\pi R^3/3}{\Omega} + C^\alpha \frac{V^{tot} - 4\pi R^3/3}{\Omega}, \quad (2.95)$$

тому тільки дві з них є незалежними. Нехай це будуть R і C^α , тобто

$$G = G(R, C^\alpha, C^\beta(R, C^\alpha)). \quad (2.96)$$

Продиференціюємо G по C^α , а C^β виразимо через C^α :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial C^\alpha} &= \frac{\partial g^\beta(C^\beta)}{\partial C^\beta} \frac{\partial C^\beta}{\partial C^\alpha} \frac{V_\beta}{\Omega} + \frac{\partial g^\alpha(C^\alpha)}{\partial C^\alpha} \frac{V^{tot} - V_\beta}{\Omega}, \\ C^\beta &= \left(\frac{C_0 V^{tot}}{\Omega} - C^\alpha \frac{V^{tot} - V_\beta}{\Omega} \right) \frac{\Omega}{V_\beta}, \quad \frac{\partial C^\beta}{\partial C^\alpha} = \frac{\Omega}{V_\beta} \left(-\frac{V^{tot} - V_\beta}{\Omega} \right) = 1 - \frac{V^{tot}}{V_\beta}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial C^\alpha} &= \frac{\partial g^\beta(C^\beta)}{\partial C^\beta} \left(1 - \frac{V^{tot}}{V_\beta} \right) \frac{V_\beta}{\Omega} + \frac{\partial g^\alpha(C^\alpha)}{\partial C^\alpha} \frac{V^{tot} - V_\beta}{\Omega} = \\ &= \frac{\partial g^\beta(C^\beta)}{\partial C^\beta} \left(\frac{V_\beta}{\Omega} - \frac{V^{tot}}{\Omega} \right) + \frac{\partial g^\alpha(C^\alpha)}{\partial C^\alpha} \left(\frac{V^{tot}}{\Omega} - \frac{V_\beta}{\Omega} \right). \end{aligned} \quad (2.97)$$

Таким чином, мінімізація потенціалу Гіббса по концентрації дає

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial C^\alpha} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial g^\beta(C^\beta)}{\partial C^\beta} (N^\beta - N^{tot}) + \frac{\partial g^\alpha(C^\alpha)}{\partial C^\alpha} (N^{tot} - N^\beta) = 0, \\ \frac{\partial g^\beta(C^\beta)}{\partial C^\beta} &= \frac{\partial g^\alpha(C^\alpha)}{\partial C^\alpha}. \end{aligned} \quad (2.98)$$

Рівність (2.98) означає, що дотичні до фаз паралельні, але поки що не спільні.

Визначимо похідну $\partial C^\beta / \partial R$, використовуючи умову збереження речовини:

$$\frac{\partial C^\beta}{\partial R} \frac{4}{3} \pi R^3 + C^\beta 4\pi R^2 - C^\alpha 4\pi R^2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial C^\beta}{\partial R} = -\frac{3(C^\beta - C^\alpha)}{R}. \quad (2.99)$$

і знайдемо похідну потенціалу Гіббса по R :

$$\frac{\partial G}{\partial R} = \frac{\partial g^\beta}{\partial C^\beta} \frac{(-3)(C^\beta - C^\alpha)}{R} \frac{4}{3\Omega} \pi R^3 + \frac{4\pi R^2}{\Omega} (g^\beta - g^\alpha) + \gamma 8\pi R = 0, \quad (2.100)$$

тобто
$$-g'(C^\beta - C^\alpha) + g^\beta - g^\alpha + \frac{2\gamma\Omega}{R} = 0, \quad (2.101)$$

$$\left(g^\beta(C^\beta(R)) + \frac{2\gamma\Omega}{R} \right) - g^\alpha(C^\beta(R)) = (C^\beta(R) - C^\alpha(R)) \frac{\partial g^\beta}{\partial C^\beta} \Big|_{C^\beta(R)}. \quad (2.102)$$

Вираз (2.102) включає значення концентрацій $C^\alpha(R)$ і $C^\beta(R)$, отримані за правилом спільної дотичної з підняттям потенціалу Гіббса на Лапласовий доданок $2\gamma\Omega/R$ у результаті впливу кривизни включень β -фази (рис. 2.11). Це ж саме правило можна переписати в еквівалентній формі:

$$\left(g^\beta(C^\beta(R)) + \frac{2\gamma\Omega}{R} \right) - g^\alpha(C^\beta(R)) = (C^\beta(R) - C^\alpha(R)) \frac{\partial g^\beta}{\partial C^\beta} \Big|_{C^\beta(R)} = (C^\beta(R) - C^\alpha(R)) \frac{\partial g^\alpha}{\partial C^\alpha} \Big|_{C^\alpha(R)}. \quad (2.103)$$

Концентраційні залежності потенціалу Гіббса на атом і його першої похідної розкладемо в ряд Тейлора навколо точок рівноваги біля плоскої межі із збереженням членів не вище квадратичного:

$$g^\alpha(C^\alpha(R)) = g^\alpha(C^\alpha) + (C^\alpha(R) - C^\alpha) \frac{\partial g^\alpha}{\partial C^\alpha} \Big|_{C^\alpha} + \frac{(C^\alpha(R) - C^\alpha)^2}{2} \frac{\partial^2 g^\alpha}{\partial (C^\alpha)^2} \Big|_{C^\alpha} + \dots \quad (2.104)$$

Введемо такі позначення:

$$g^\alpha(C^\alpha) = g^\alpha, \quad (C^\alpha(R) - C^\alpha) = \delta C^\alpha, \quad \frac{\partial g^\alpha}{\partial C^\alpha} \Big|_{C^\alpha} = g', \quad \frac{\partial^2 g^\alpha}{\partial (C^\alpha)^2} \Big|_{C^\alpha} = g''. \quad (2.105)$$

Тоді вираз (2.103) можна переписати як

$$g^\alpha(C^\alpha(R)) = g^\alpha + \delta C^\alpha g' + \frac{(\delta C^\alpha)^2}{2} g''. \quad (2.106)$$

Продифенціюємо вираз (2.106):

$$\left. \frac{\partial g^\alpha}{\partial C^\alpha} \right|_{C^\alpha(R)} = \left. \frac{\partial g^\alpha}{\partial C^\alpha} \right|_{C^\alpha} + (C^\alpha(R) - C^\alpha) \left. \frac{\partial^2 g^\alpha}{\partial (C^\alpha)^2} \right|_{C^\alpha} = g' + g'' \delta C^\alpha. \quad (2.107)$$

$$g^\beta(C^\beta + \delta C^\beta) + \frac{2\gamma\Omega}{R} - g^\alpha(C^\alpha + \delta C^\beta) = \left. \frac{\partial g^\alpha}{\partial C^\alpha} \right|_{C^\alpha + \delta C^\alpha} \cdot (C^\beta + \delta C^\beta - C^\alpha - \delta C^\alpha). \quad (2.108)$$

Отримуємо простий зв'язок між зсувом концентрації в обох фазах:

$$\delta C^\beta (g^\beta)'' = \delta C^\alpha (g^\alpha)''. \quad (2.109)$$

Таким чином,
$$\frac{2\gamma\Omega}{R} = (g^\alpha)'' (C^\beta - C^\alpha) \delta C^\alpha, \quad (2.110)$$

при цьому
$$\delta C^\alpha \equiv C^\alpha(R) - C^\alpha = \frac{2\gamma\Omega}{R \cdot \left. \frac{\partial^2 g}{\partial (C^\alpha)^2} \right|_{C^\alpha}} \cdot (C^\beta - C^\alpha), \quad (2.111)$$

$$\delta C^\beta \equiv C^\beta(R) - C^\beta = \frac{2\gamma\Omega}{R \cdot \left. \frac{\partial^2 g}{\partial (C^\beta)^2} \right|_{C^\beta}} \cdot (C^\beta - C^\alpha). \quad (2.112)$$

Тоді, з урахуванням позначення (2.90), $\frac{2\gamma\Omega}{kT} \equiv L_{GT}$,

$$\delta C^\alpha = \frac{2\gamma\Omega}{R \cdot kT / C^\alpha} = C^\alpha \frac{L_{GT}}{R}. \quad (2.113)$$

Основні припущення теорії Ліфшиця–Сльозова–Вагнера

Розглянемо далеку стадію коалесценції, коли пересичення в сплаві є достатньо малим, внаслідок чого утворення нових зародків стає неможливим.

Використаємо такі наближення:

- частинки нової фази сферичні;
- нехтуємо напругами, які виникають при рості преципітатів;
- процес коалесценції вважаємо квазірівноважним, так що концентрація вакансій у материнській фазі рівноважна;
- концентрація (склад) материнської фази безпосередньо біля преципітату нової фази з радіусом R , визначається співвідношенням Гіббса–Томсона

$$C^\alpha(R) = C^\alpha(\infty) \left(1 + \frac{L_{GT}}{R} \right); \quad (2.114)$$

- преципітати нової фази взаємодіють між собою не безпосередньо, а через так зване «середнє поле» (рис. 2.13);

- дифузія навколо кожного преципітату, у материнській фазі, розглядається як квазістаціонарна

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } C) \approx 0. \quad (2.115)$$

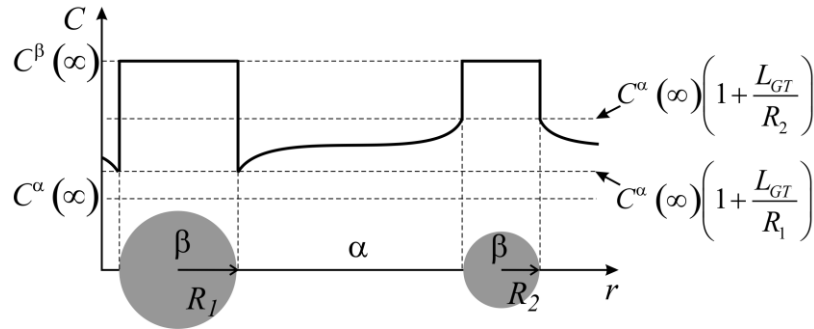


Рис. 2.13. Взаємодія преципітатів через середнє поле.

Концентрація в околі малих преципітатів більше середньої, а в околі більших – менше, тому дифузійний потік через середнє поле направлений від менших преципітатів (розчиняючи їх) до більших (збільшуючи їх)

Із рис. 2.13 видно, що преципітати з рівноважною концентрацією, яка вище середнього поля, будуть ще більше розсмоктуватись, а великі преципітати з рівноважною концентрацією більше середнього поля – рости.

Рівняння росту (розсмоктування) преципітатів формально записується аналогічно до рівняння (2.82) у моделі Хема:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{C^\beta - C^\alpha} \cdot \frac{\bar{C} - C^\alpha}{R}, \quad (2.116)$$

але з двома суттєвими поправками:

- 1) рівноважна концентрація C^α тепер залежить від радіуса (співвідношення Гіббса–Томсона), який, у свою чергу, залежить від часу $C^\alpha(R(t))$;
- 2) середньо-польова концентрація \bar{C} вже не є постійною, а повільно змінюється в процесі коалесценції, що означає зміну в часі пересичення $\Delta(t)$:

$$\begin{cases} \bar{C} = C^{eq} + \Delta(t) \\ C^\alpha = C^{eq} + C^\alpha(\infty) \frac{L_{GT}}{R} \end{cases} \quad (2.117)$$

Отже, вираз (2.116) матиме вигляд

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{(C^\beta - C^\alpha)} \cdot \frac{\left(\Delta(t) - C^\alpha(\infty) \frac{L_{GT}}{R} \right)}{R}. \quad (2.118)$$

Згідно з (2.118), при $R > C^\alpha(\infty)L_{GT}/\Delta(t)$ швидкість росту додатна ($dR/dt > 0$) – преципітат росте, при $R < C^\alpha(\infty)L_{GT}/\Delta(t)$ швидкість росту від’ємна ($dR/dt < 0$) – преципітат розсмоктується. Отже, існує критичний радіус

$$R_{cr} = C^\alpha(\infty)L_{GT}/\Delta(t). \quad (2.119)$$

Рис. 2.14 ілюструє той факт, що середнє пересичення і відповідний критичний радіус змінюються швидше, ніж радіус будь-якої великої частинки (за виключенням однієї, яка, зрештою, виявиться переможцем).

Тому, незважаючи на ріст у даний момент часу, радіус будь-якого преципітату (крім переможця змагань) рано чи пізно стає меншим критичного, а преципітат із хижака перетворюється на жертву преципітатів, радіуси яких ще залишаються більшими критичного.

На далекій стадії коалесценції сумарний об’єм частинок майже не змінюється.

Тобто
$$\sum_i \frac{4}{3}\pi R_i^3 \cong const, \quad \text{при } t \rightarrow \infty, \quad (2.120)$$

$$4\pi \sum_i R_i^2 \frac{dR_i}{dt} = 0, \quad \sum_i R_i^2 \frac{\Delta - C^\alpha(\infty)L_{GT}}{R_i} = 0, \quad \Delta \sum_i R_i - C^\alpha(\infty)L_{GT} \sum_i 1 = 0, \quad (2.121)$$

де $\sum_i 1 = N$ визначає кількість частинок, що ще залишилась,

$$\Delta = C^\alpha(\infty) \frac{L_{GT}N}{\sum_i R_i} = C^\alpha(\infty) \frac{L_{GT}}{\bar{R}}, \quad R_{cr} = \frac{C^\alpha(\infty)}{\Delta(t)} L_{GT} \Rightarrow R_{cr}(t) = \bar{R}(t),$$

тут середній радіус преципітату

$$\bar{R} = \sum_i R_i / N. \quad (2.122)$$

Швидкість зміни радіусу і об’єму преципітату:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{DC^\alpha(\infty)L_{GT}}{(C^\beta - C^\alpha)} \left(\frac{1}{\bar{R}} - \frac{1}{R_i} \right), \quad (2.123)$$

$$\frac{dR_i^3}{dt} = \frac{3DC^\alpha(\infty)L_{GT}}{(C^\beta - C^\alpha)} \left(\frac{R_i}{\bar{R}} - 1 \right). \quad (2.124)$$

Чисельно розв’язуючи систему диференціальних рівнянь (2.124), можна простежити еволюцію в часі розмірів кожної частинки, від початкового моменту до зникнення (зрештою, зникнути повинні усі частинки, крім однієї). Це дає можливість побудувати залежну від часу гістограму розподілу частинок за

розмірами. Крім того, знаючи розподіл, легко знайти середнє значення і його куб $\bar{R}^3(t)$ – на рис. 2.10 представлено характерний вид такої гістограми.

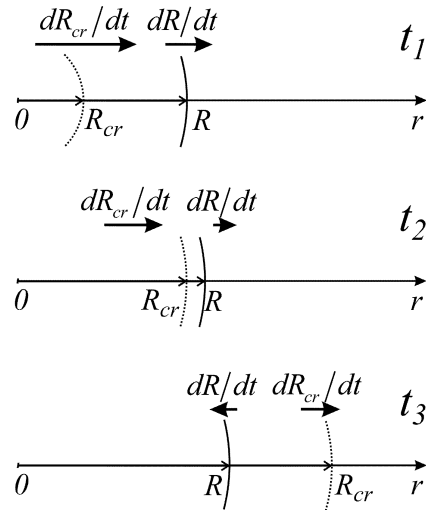


Рис. 2.14. Динамічна зміна критерію росту/розсмоктування преципітатів

У 1958 році І. М. Ліфшицю та В. В. Сльозову вдалося знайти аналітичний розв’язок вказаної проблеми (рис. 2.10):

$$P(u) = \frac{3^4 e^1}{2^{\frac{5}{3}}} \cdot \frac{u^2 \exp\left(\frac{-3/2}{3/2-u}\right)}{(u+3)^{\frac{7}{3}} (3/2-u)^{\frac{11}{3}}}, \quad (2.125)$$

де
$$u = R/R_{cr}. \quad (2.126)$$

Рівняння (2.125) визначає висоту стовпчика гістограми.

Реальні експерименти дають суттєве відхилення від теоретичної формули: експериментальні гістограми, як правило, ширші, симетричніші і менш гострі. При цьому вони закінчуються в околі $R/\bar{R} \approx 2$ замість величини 1.5, яку передбачає теорія (рис. 2.10). Поведінка в часі середнього значення узгоджується з експериментом набагато краще:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \frac{4}{9} DC^\alpha(\infty) L_{GT} t. \quad (2.127)$$

Якщо середній радіус набагато більший початкового середнього радіуса, то формула (2.127) спрощується – її називають «законом 1/3»:

$$\bar{R} = \left(\frac{4}{9} DC^\alpha(\infty) L_{GT} t \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.128)$$

Починаючи з другої половини сімдесятих років двадцятого століття запропоновано багато модифікацій теорії Ліфшиця–Сльозова–Вагнера. Більшість із них засновано на урахуванні відхилень від наближення середнього поля.

§ 2.8. Спінодальний розпад

Одна з основних особливостей фазових переходів першого роду – це можливість співіснування фаз з обох сторін від точки фазового переходу. Це означає, що, навіть коли фаза внаслідок зміни зовнішніх параметрів (тиску, температури або концентрації) перестає бути термодинамічно вигідною, вона може залишатись відносно стійкою – метастабільною, тобто відповідати локальному мінімуму, який відділений від глобального мінімуму (нової фази) енергетичним бар'єром. При віддаленні від точки фазової рівноваги глибина цього локального мінімуму зменшується, аж поки не досягне нуля. При цьому фаза стає абсолютно нестабільною, тобто її подальший перехід у нову фазу обмежений лише скінченною швидкістю атомних процесів. Цей подальший перехід у випадку бінарного сплаву і називається *спінодальним розпадом* (рис. 2.1 і рис. 2.2).

Взагалі, як було показано вище (§ 2.1), сплав має тенденцію до розпаду, якщо середній модуль енергії парної взаємодії односортих атомів більший модуля енергії парної взаємодії різносортих атомів:

$$\frac{|\varphi_{AA} + \varphi_{BB}|}{2} > |\varphi_{AB}|. \quad (2.129)$$

У результаті розпаду повинна утворитися суміш майже чистого А і майже чистого В (односортині атоми «люблять» один одного більше, ніж різносортині).

Зауважимо, що розпад можливий і у випадку, коли різносортині атоми притягуються сильніше, ніж односортині, $|\varphi_{AA} + \varphi_{BB}|/2 < |\varphi_{AB}|$. Однак при цьому продуктами розпаду будуть один із компонентів і впорядкована фаза (тобто різносортині атомам настільки «добре разом», що вони намагаються утворити нову фазу з максимальною кількістю різносортих зв'язків, що і призводить до зсуву концентрації в області впорядкування та до збіднення материнської фази). При цьому сплаву доводиться змінити свою концентрацію, а решта атомів виділяються у вигляді майже чистого компоненту.

Нижче проводиться аналіз лише розпаду на майже чисті компоненти. При цьому за початковий обирається абсолютно нестійкий стан, тобто сплав у області спінодалі.

Модель Кана–Хіллларда

Розглянемо поведінку сплаву, який внаслідок різкої зміни температури або концентрації потрапив у спінодальну (абсолютно нестабільну) область. Взагалі, швидка зміна температури означає необхідність розгляду теплових процесів, тобто

розв'язання рівняння теплопровідності $\partial T/\partial t = a^2 \nabla^2 T$. Однак температура у сплаві, особливо металічному, змінюється набагато швидше, ніж концентрація. Причина в тому, що тепло легко передається рухомими електронами провідності, і, відповідно, коефіцієнт температуропровідності для металів має величину порядку $a^2 \approx 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, а дифузія реалізується стрибками атомів у впорядкованій гратці, і коефіцієнти дифузії (принаймні, за вакансійним механізмом) навіть при температурі плавлення не перевищують $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Відповідно, характерний час встановлення стаціонарного температурного профілю в сантиметровому зразку приблизно рівний $\tau \sim l^2/a^2 = 10^{-4}/10^{-5} = 10 \text{ с}$, а характерний час дифузії в такому ж зразку $\tau \sim l^2/D > 10^{-4}/10^{-12} > 10^8 \text{ с}$, тобто кілька років. Тому надалі вважатимемо температуру сталою.

Розглянемо детальніше природу нестійкості сплаву під спінодаллю. У спінодальній області $\partial^2 g/\partial c^2 < 0$. Це означає, що крива $g(C)$ у цій області випукла, тобто будь-яка точка прямої, яка з'єднує дві точки на кривій $g(C)$, лежить нижче кривої (рис. 2.1). При цьому крива відповідає сплаву, а пряма – суміші двох сплавів з концентраціями в крайніх точках. Отже, випуклість кривої $g(C)$ означає, що сплаву енергетично вигідно ставати неоднорідним, тобто розділятися на підобласті з різними концентраціями. Кінетично це означає, що в такому сплаві виникає висхідна дифузія: потік, направлений від точки з меншою концентрацією до точки з більшою концентрацією. Такий процес формально описується за допомогою від'ємного коефіцієнта дифузії:

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad D < 0. \quad (2.130)$$

Висхідна дифузія означає, що будь-яка флуктуація в однорідному сплаві замість того, щоб згладжуватися (рис. 2.15а), розростається (рис. 2.15б).

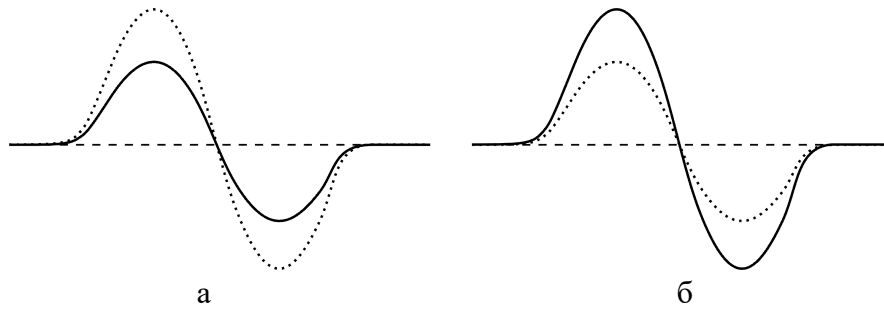


Рис. 2.15. Розвиток флуктуації в умовах нормальної дифузії (а) та висхідної дифузії (б). Початковий стан – точкова крива, новий стан – суцільна крива

Може виникнути питання: як може коефіцієнт дифузії бути від’ємним, якщо згідно з Ейнштейном, коефіцієнт дифузії пропорційний середньому квадрату зміщення атома за час t до величини Δt ? Відповідь: *висхідна дифузія* визначається не звичайною дифузією мічених атомів, а *взаємною, хімічною дифузією*, яка враховує залежність енергетичних бар’єрів від стрибків атомів, тобто складу (концентрації). **Коефіцієнт взаємної дифузії** визначається (за Даркеном) як добуток комбінації ейнштейнівських коефіцієнтів дифузії мічених атомів і так званого *термодинамічного множника*, пропорційного якраз другій похідній $\partial^2 g / \partial c^2$:

$$\tilde{D} = (C_A D_B^* + C_B D_A^*) \left(\frac{C_A C_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial C_B^2} \right).$$

Саме від’ємний термодинамічний множник і робить коефіцієнт взаємної дифузії теж від’ємним.

При наявності висхідної дифузії явище зародкоутворення при розпаді не є необхідним. Шведський вчений Матс Хілперт був першим (1958 р.), хто помітив, що для такого локального розшарування стандартна термодинаміка сплаву не може бути застосована. Його ідеї дуже швидко були розвинуті Джоном Каном і Ніколасом Хілліардом, які створили *теорію спінодального розпаду* в сучасному вигляді (ще й нині Джона Кана називають «папою римським» матеріалознавства, насамперед, за ці результати).

У стандартній термодинаміці будь-який об’єм сплаву можна розбити на фізично малі комірки. Тоді повний потенціал Гіббса записується як сума потенціалів Гіббса кожної комірки. При цьому потенціал Гіббса кожної комірки визначається лише концентраціями компонентів у ній. Проте при спінодальному розпаді локальні неоднорідності можуть бути настільки різкими, що потенціал Гіббса комірки визначається не лише концентраціями, а й квадратом градієнта концентрації або лапласіаном концентрації, тобто швидкістю зміни концентрації від комірки до комірки. Окрім того, завдяки локальному перерозподілу концентрацій, виникають додаткові напруги, енергія яких теж повинна входити в потенціал Гіббса. Цей факт не був врахований Хілпертом, але був врахований Каном і Хілліардом.

Все це привело до того, що поняття *хімічного потенціалу* необхідно узагальнити: він *залежить не лише від концентрації, а й від других похідних по концентрації*. Відповідно, потік тепер визначається не лише першими, а й третіми похідними по концентрації.

Теорія Кана–Хілліарда дозволяє передбачити параметри *ламелярної структури* при спінодальному розпаді. Ламелярна (зеброподібна, смугаста) структура є характерною для двох розпадів – *спінодального* і *коміркового* (рис. 2.16). При

цьому паралельні «смуги» фаз чергуються в межах одного «зерна». Теорія має передбачати період такої структури, а також передбачати вигідні орієнтації ламел (смуг).

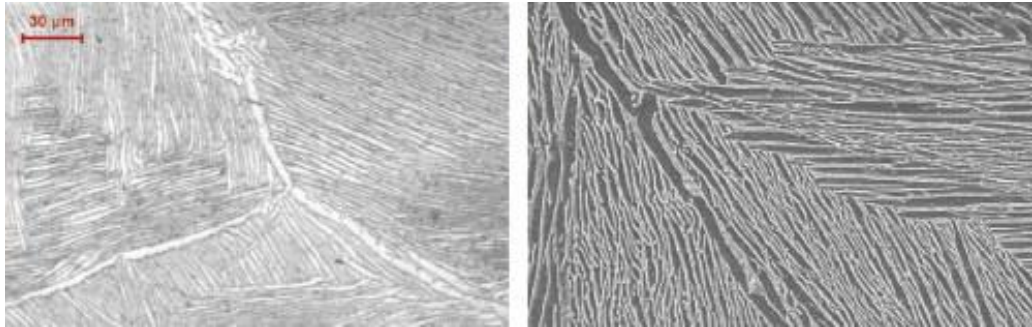


Рис. 2.16. Оптичне та електронно-мікроскопічне зображення ламелярної структури сплаву титану, отриманої в результаті термічної обробки при 1040 °С тривалістю 30 хв [<https://doi.org/10.1016/j.dt.2014.01.003>]

Основи феноменологічної теорії взаємної дифузії

При описі спінодального розпаду в рамках теорії Кана–Хілліарда використовуються основи феноменологічної теорії взаємної дифузії. Згідно з основними положеннями *теорії Ларса Онзагера*, дифузійний потік будь-якого компонента в системі кристалічної ґратки, у якій відбувається дифузія, в ізотермічному режимі рівний лінійній комбінації градієнтів хімічних потенціалів усіх компонентів:

$$\vec{j}_i = - \sum_{k=1}^2 L_{ik} \vec{\nabla} \mu_k, \quad (2.131)$$

де параметри L_{ik} називаються коефіцієнтами Онзагера.

У системі відліку кристалічної ґратки при вакансійному механізмі дифузії матриця коефіцієнтів може наближено вважатися діагональною.

Можна показати, що для металічних систем, у яких дифузія відбувається за вакансійним механізмом, наближено справедливо

$$L_{ik} \cong \begin{pmatrix} \frac{C_A D_A^*}{kT} & 0 \\ 0 & \frac{C_B D_B^*}{kT} \end{pmatrix}, \quad (2.132)$$

D_A^* і D_B^* – коефіцієнти дифузії мічених атомів:

$$D_i^* = \frac{(\Delta r)^2}{6t}, \quad D_i^* = D_{i0}^* \cdot \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right). \quad (2.133)$$

Отже, основне наближення – це діагональність матриці коефіцієнтів Онзагера в системі кристалічної ґратки. Можна показати, що це наближення у випадку вакансійної дифузії у твердих розчинах виконується непогано. (Відхилення від нього пов'язують із ефектом вакансійного вітру і називають поправками Манінга, які ми тут не враховуємо).

Після підстановки коефіцієнтів Онзагера дифузійні потоки у двокомпонентній системі визначаються як

$$\begin{cases} \vec{j}_A = -n \frac{C_A D_A^*}{kT} \vec{\nabla} \mu_A \\ \vec{j}_B = -n \frac{C_B D_B^*}{kT} \vec{\nabla} \mu_B \end{cases} \quad (2.134)$$

При цьому виконується співвідношення Гіббса–Дюгема, яке дозволяє зв'язати між собою градієнти хімічних потенціалів обох компонентів:

$$\sum_{i=1}^n C_i d\mu_i = -sdT + \Omega dp = 0, \quad (2.135)$$

$$C_A d\mu_A + C_B d\mu_B = 0, \quad (2.136)$$

$$C_A + C_B = 1. \quad (2.137)$$

Даркен вперше врахував, що *потоки компонентів частини кристалічної ґратки різні не лише за напрямом, а й за величиною* (просто тому, що атоми двох сортів мають різну рухливість, тобто різну імовірність обмінятися вакансіями)

$$\begin{cases} \vec{j}_A \neq -\vec{j}_B \\ \vec{j}_A + \vec{j}_B \neq 0 \end{cases} \quad (2.138)$$

Як показав Даркен, для вирівнювання потоків у лабораторній системі відліку, кристалічній ґратці доводиться рухатись як єдиному цілому – цей рух і спричинює рух маркерів, тобто *ефект Кіркендала*.

Ефект Кіркендала

Ефект був відкритий Ернстом Кіркендалом у 1940-х рр. XX ст. і описаний у трьох його статтях. Найбільш відома остання стаття (1947), написана Смігельскас і Кіркендалом. У ній описується класичний дослід, поставлений на системі мідь– α -латунь (латунь – сплав міді і 30 % ат. цинку). Дифузійний зразок було виготовлено у формі сандвіча, у якому латунний паралелепіпед був «запечений» у мідну оболонку. Кіркендал вперше здогадався при формуванні зразка розмістити на контактах міді і латуні так звані інертні маркери (вольфрамові або молібденові дротинки, діаметром у кілька мікрон). У результаті відпалювання при температурі 900 °С, крім взаємного проникнення, було зафіксовано рух, а саме, зближення інертних маркерів (рис. 2.17). (Пояснення зараз видається елементарним, хоч у свій

час аргументи і самі досліди Кіркендала не визнавались тодішніми класиками матеріалознавства (Р. Мель), внаслідок чого Е. Кіркендал залишив наукову діяльність.)

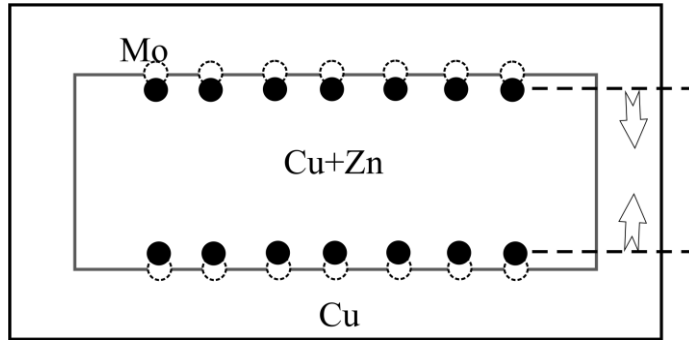


Рис. 2.17. Зміщення поверхонь розділу (площин Кіркендала – пунктир) мідь- α -латунь, позначених перед відпалом інертними молібденовими маркерами

Отже, напрям руху маркерів означає, що цинк виходить швидше, ніж заходить мідь. Нерівність потоків призводить до руху ґратки як цілого. Дослід доводить, що швидкість дифузії цинку і міді різна, а значить механізм дифузії не може бути обмінним (як думали до цього Р. Мель та всі інші вчені того часу).

Теорію ефекту Кіркендала побудував Даркен. Він запропонував розрізняти систему відліку кристалічної ґратки і лабораторну систему відліку, а також використати правило додавання швидкостей (і відповідних потоків) при переході від однієї системи відліку до іншої:

$$\begin{cases} J_A = j_A + nC_A U, & nC_A = n_A \\ J_B = j_B + nC_B U, & nC_B = n_B \end{cases}, \quad (2.139)$$

J – густина потоку в лабораторній системі відліку, j – густина потоку в системі відліку ґратки.

Закон збереження речовини, за умови приблизно постійної повної концентрації сплаву, означає, що $J_A + J_B = 0$ (у лабораторній системі відліку).

Підстановка цієї умови збереження в правила переходу між системами відліку дає:

$$-(j_A + j_B) = nU, \quad U = -\frac{j_A + j_B}{n} = -(j_A + j_B)\Omega, \quad (2.140)$$

$$\begin{aligned} J_A &= j_A + nC_A \left(-\frac{1}{n}\right)(j_A + j_B) = (1 - C_A)j_A - C_A j_B = \\ &= -C_B n \frac{C_A D_A^*}{kT} \nabla \mu_A + C_A n \frac{C_B D_B^*}{kT} \nabla \mu_B \end{aligned} \quad (2.141)$$

Введемо приведенний хімпотенціал $\tilde{\mu} = \mu_A - \mu_B$:

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial g(C_A)}{\partial C_A} = -\frac{\partial g(C_B)}{\partial C_B}. \quad (2.142)$$

При цьому $C_A \mu_A + C_B \mu_B = g(C_A)$ і $C_A \nabla \mu_A + C_B \mu_B = 0$ (співвідношення Гіббса–Дюгема)

$$\begin{aligned} \mu_A &= C_B \frac{\partial g}{\partial C_A} + g, \quad \mu_B = g - C_A \frac{\partial g}{\partial C_A}, \\ \nabla \mu_A &= \nabla C_B \frac{\partial g}{\partial C_A} + C_B \nabla \frac{\partial g}{\partial C_A} + \frac{\partial g}{\partial C_A} \nabla C_A, \quad \nabla C_B = -\nabla C_A, \end{aligned}$$

тому

$$\nabla \mu_A = C_B \nabla \tilde{\mu}, \quad \nabla \mu_B = C_A \nabla \tilde{\mu}, \quad (2.143)$$

$$J_A = -n \frac{C_A C_B}{kT} (D_A^* C_B \nabla \tilde{\mu} + D_B^* C_A \nabla \tilde{\mu}) = -n (D_A^* C_B + D_B^* C_A) \frac{C_A C_B}{kT} \nabla \tilde{\mu},$$

$$\nabla \tilde{\mu} = \nabla \frac{\partial g}{\partial C} = \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{\partial g}{\partial C} \right) \nabla C = g'' \nabla C, \quad (2.144)$$

$$J_A = -n (D_A^* C_B + D_B^* C_A) \left(\frac{C_A C_B}{kT} g'' \right) \nabla C_A, \quad (2.145)$$

де $\left(\frac{C_A C_B}{kT} g'' \right) = \varphi$ – термодинамічний множник,

$\tilde{D} = (D_A^* C_B + D_B^* C_A) \varphi$ – коефіцієнт взаємної дифузії.

Тоді вираз (2.145) можна представити як

$$\vec{J}_A = -n \tilde{D} \vec{\nabla} C_A. \quad (2.146)$$

Формула (2.146) підходить лише для майже однорідних сплавів без різких локальних градієнтів.

У спінодальній області $\varphi < 0$, тому $\tilde{D} < 0$.

Атомна квазіодновимірна модель локально неоднорідного сплаву

Для кращого розуміння природи градієнтних членів у теорії Кана–Хілліарда розглянемо ГЦК-кристал бінарного сплаву, у якому концентрація змінюється вздовж кристалографічного напрямку $\langle 111 \rangle$. Виділимо три сусідніх атомні площини сімейства (111), які позначимо індексами $i-1, i, i+1$ (рис. 2.18).

У кожного атома є 12 найближчих сусідів ($Z = 12$), із яких 6 знаходяться в тій же площині ($Z_{\parallel} = 6$), а ще по 3 знаходяться в лівій і правій площинах ($Z_{\perp} = Z_L + Z_R, Z_L = Z_R = 3$). Таким чином,

$$Z = Z_{\parallel} + Z_{\perp}. \quad (2.147)$$

Потенціальна енергія взаємодії U між атомами всього кристалу може бути представлена як сума енергій взаємодії по площинах. При цьому необхідно врахувати, що кожна площина береться двічі (множник $1/2$):

$$U = N_p \sum_s \left\{ \begin{aligned} & \frac{Z_{\parallel}}{2} \left((1-C_i)^2 \varphi_{AA} + C_i^2 \varphi_{BB} + 2C_i(1-C_i) \varphi_{AB} \right) + \\ & + \frac{1}{2} Z_L \left((1-C_i)(1-C_{i-1}) \varphi_{AA} + C_i C_{i-1} \varphi_{BB} + ((1-C_i)C_{i-1} + C_i(1-C_{i-1})) \varphi_{AB} \right) + \\ & + \frac{1}{2} Z_R \left((1-C_i)(1-C_{i+1}) \varphi_{AA} + C_i C_{i+1} \varphi_{BB} + ((1-C_i)C_{i+1} + C_i(1-C_{i+1})) \varphi_{AB} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (2.148)$$

N_p – кількість атомів у одній площині, M – кількість площин, $N_p M = N$ – загальна кількість атомів.

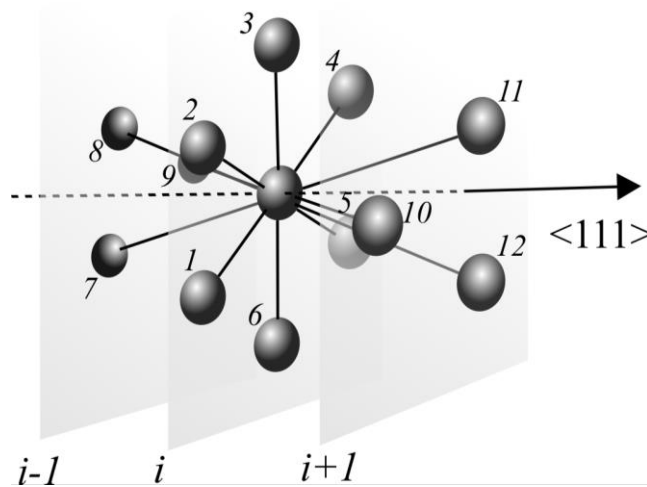


Рис. 2.18. Розподіл атомів першої координаційної сфери по площинах вздовж кристалографічного напрямку $\langle 111 \rangle$ ГЦК-кристалу: у площині i міститься $Z_{\parallel} = 6$ атомів (1, 2, 3, 4, 5, 6), у площині $(i-1)$ міститься $Z_L = 3$ атоми (7, 8, 9), у площині $(i+1)$ – $Z_R = 3$ атоми (10, 11, 12)

Для ілюстрації структури приведеного вище виразу зазначимо, що, наприклад, добуток $C_i(1-C_{i-1})$ – це імовірність того, що в даному вузлі i -ої площини знаходиться атом В, а у фіксованому сусідньому вузлі площини $(i-1)$ знаходиться атом А. (При цьому імовірність двох подій розглядається як добуток імовірностей, тобто в даній моделі нехтуємо кореляціями).

Випишемо окремо члени з виразу (2.148), що містять φ_{BB} :

$$N_p \varphi_{BB} \left\{ \frac{Z_{\parallel}}{2} C_i^2 + \frac{Z_{\perp}}{4} C_i C_{i-1} + \frac{Z_{\perp}}{4} C_i C_{i+1} \right\} = \frac{N_p}{4} \varphi_{BB} C_i (2Z_{\parallel} C_i + Z_{\perp} (C_{i-1} + C_{i+1})). \quad (2.149)$$

Вважаючи концентраційні профілі достатньо плавними, розкладемо їх у ряд Тейлора відносно i -ої атомної площини, при цьому третіми і вище похідними нехтуємо:

$$\begin{cases} C_{i+1} = C_i + d \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{d^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \\ C_{i-1} = C_i + (-d) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{d^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \end{cases}. \quad (2.150)$$

Тоді вираз (2.149) матиме вид

$$\begin{aligned} \frac{N_p}{4} \varphi_{BB} C_i \left(2Z_{\parallel} C_i + Z_{\perp} \left(2C_i + d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \right) &= \frac{N_p}{4} \varphi_{BB} C_i \left(2Z_{\parallel} C_i + Z_{\perp} \left(d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \right) = \\ &= \frac{N_p}{4} \varphi_{BB} C_i^2 2Z_{\parallel} + N_p \frac{Z_{\perp}}{4} d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_i \cdot \varphi_{BB} C_i \end{aligned} \quad (2.151)$$

Аналогічно, випишемо окремо члени, що містять φ_{AA} :

$$N_p \frac{Z}{2} (1-C_i)^2 \varphi_{AA} + N_p \frac{Z_{\perp}}{4} d^2 \left(-\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \Big|_i \cdot (1-C_i) \varphi_{AA}. \quad (2.152)$$

Таким же чином випишемо члени, що містять φ_{AB} :

$$\frac{N_p}{4} \varphi_{AB} (1-C_i) (2Z_{\parallel} C_i + Z_{\perp} (C_{i-1} + C_{i+1})) = N_p \frac{Z}{2} (1-C_i) \varphi_{AB} C_i + N_p \frac{Z_{\perp}}{4} (1-C_i) d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \varphi_{AB}, \quad (2.153)$$

$$\frac{N_p}{4} \varphi_{AB} C_i (2Z_{\parallel} (1-C_i) + Z_{\perp} (2 - (C_{i-1} + C_{i+1}))) = N_p \frac{Z}{2} C_i (1-C_i) \varphi_{AB} + N_p \frac{Z_{\perp}}{4} C_i \left(-d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \varphi_{AB}. \quad (2.154)$$

Отже, загальна потенціальна енергія матиме вигляд:

$$\begin{aligned} U &= N_p \frac{Z}{2} \sum_i \left(C_i^2 \varphi_{BB} + (1-C_i)^2 \varphi_{AA} + 2C_i (1-C_i) \varphi_{AB} \right) + \\ &+ N_p \frac{Z_{\perp}}{4} \sum_i d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} (C_i \varphi_{BB} - (1-C_i) \varphi_{AA} + (1-C_i) \varphi_{AB} - C_i \varphi_{AB}). \end{aligned} \quad (2.155)$$

Отже,

$$U = U^{\text{homog}} + N_p \frac{Z_{\perp}}{4} \sum_i d^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} (C_i (\varphi_{BB} - 2\varphi_{AB} + \varphi_{AA}) + \varphi_{AB} - \varphi_{AA}). \quad (2.156)$$

Далі будемо використовувати параметр енергії змішування, введений у формулі (2.7):

$$\varphi_{BB} - 2\varphi_{AB} + \varphi_{AA} = -2E_{\text{mix}}. \quad (2.157)$$

$$\begin{aligned} \sum_i d^2 (-2E_{mix} C_i + \varphi_{AB} - \varphi_{AA}) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_i &= d \int_{X_L}^{X_R} (-2E_{mix} C(x) + \varphi_{AB} - \varphi_{AA}) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx = \\ &= d \frac{\partial C}{\partial x} (-2C(x) E_{mix} + \varphi_{AB} - \varphi_{AA}) \Big|_{X_L}^{X_R} + d \int_{X_L}^{X_R} 2E_{mix} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.158)$$

В останній формулі перший доданок правої частини зануляється $(d \frac{\partial C}{\partial x} (-2CE_{mix} + \varphi_{AB} - \varphi_{AA}) \Big|_{X_L}^{X_R})$ внаслідок граничних умов – відсутності потоків через зовнішні межі, що згідно першого закону Фіка означає нульовий градієнт на межах.

Аналогічно в тривимірному випадку можна перетворити інтеграл від лапласіана концентрації в інтеграл від квадрата градієнта:

$$U = U^{homog} + N_p \frac{Z_{\perp}}{2} d \int_{X_L}^{X_R} E_{mix} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 dx = U^{homog} + \iiint K (\nabla C)^2 \frac{dV}{\Omega} \quad (2.159)$$

$(\iiint K (\nabla C)^2 \frac{dV}{\Omega}$ – градієнтний член),

$$K = \frac{Z_{\perp}}{2} d^2 E_{mix}. \quad (2.160)$$

Внаслідок неоднорідності концентраційного профілю енергія містить додатний доданок неоднорідного сплаву (градієнтний член). Цей доданок є достатньо малим, тому ним часто нехтують, але таке нехтування стає некоректним при наближенні до спінодальної області. Дійсно, навіть поза спінодальною областю (у її ε -околі), друга похідна від потенціалу Гіббса по концентрації прямує до нуля. Це призводить до значного наростання концентраційних флуктуацій, амплітуда яких обернено пропорційна квадратному кореню від другої похідної (див. курс статистичної фізики, розділ «Теорія флуктуацій»). Ясно, що при великих флуктуаціях концентрацій градієнтний доданок вже не малий – він стає вирішальним, коли система потрапляє в спінодальну область.

Врахування нелокальних взаємодій у неоднорідному сплаві.

Опис Кана і Хілліарда

Опишемо загальний феноменологічний підхід до термодинаміки локально неоднорідних сплавів.

Розглянемо довільний неоднорідний сплав у термостаті при сталих температурі і тиску:

$$G = \iiint_V \frac{dV}{\Omega} \left(g(C(\vec{r})) + \frac{Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \cdot (C(\vec{r}) - \bar{C})^2 + K_1 (\nabla C)^2 + K_2 \nabla^2 C \right), \quad (2.161)$$

$C(\vec{r})$ – локальна концентрація, \bar{C} – загальна середня концентрація, Y – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dC}$ – показник залежності параметра ґратки від концентрації, a – параметр ґратки.

Якщо виконується закон Вегарда $a = Ca_B + (1-C)a_A$, тобто лінійна залежність параметра ґратки від концентрації, то параметр $\eta = (a_B - a_A)/\bar{a}$ є відносною різницею параметрів ґратки чистих компонентів A і B . Тоді другий доданок у підінтегральному виразі (2.161), який відповідає за пружну енергію, має вигляд:

$$\frac{Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \cdot (C(\vec{r}) - \bar{C})^2. \quad (2.162)$$

Походження пружного члена пов'язане зі стисненням (перша частина виразу (2.162)) та розтягом (друга частина виразу (2.162)).

Пропонуємо перевірити самостійно, що

$$\iiint K_1(\nabla C)^2 \frac{dV}{\Omega} + \iiint K_2 \nabla^2 C \frac{dV}{\Omega} = \iiint K(C)(\nabla C)^2 \frac{dV}{\Omega}, \quad (2.163)$$

при цьому
$$K(C) = K_1 - \frac{\partial K_2}{\partial C}. \quad (2.164)$$

Зазначимо, що в цьому параграфі ми зустрічаємося із поняттям функціоналу, замість функції, яка більш звична у фізичних задачах. Нагадаємо, що функція – це відповідність числа числу, а функціонал – це відповідність функції числу.

Наприклад, інтеграл $F = \int_a^b f(x)g(x)dx$ при фіксованій функції $g(x)$ можна розглядати як функціонал від функції $f(x)$, тобто кожній функції $f(x)$ відповідає число – значення інтегралу. Аналогом диференціалу функції є варіація функціоналу, а саме

$$\delta F = \int_a^b \delta f(x)g(x)dx, \quad f(x) \rightarrow F, \quad (2.165)$$

де $\delta F/\delta f = g(x)$ – варіаційна похідна, δ – знак варіації.

Знайдемо варіацію потенціалу Гіббса при довільній варіації концентрації (невеликих відхиленнях, тобто $\delta C(\vec{r})$ – дуже мала зміна):

$$C(\vec{r}) \rightarrow C(\vec{r}) + \delta C(\vec{r}). \quad (2.166)$$

При будь-якій варіації повинен виконуватись закон збереження речовини (варіація перерозподіляє атоми, але не змінює їх кількість):

$$\iiint_V \delta C(\vec{r}) d^3r = 0.$$

Варіація функції приводить до варіації функціоналу:

$$G(C) \rightarrow G(C + \delta C). \quad (2.167)$$

Знайдемо різницю між цими числами, яка і є варіацією:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(C + \delta C) - G(C) = \\ &= \iiint \left(\frac{\partial g}{\partial C} \delta C(\vec{r}) + \frac{Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \cdot 2(C(\vec{r}) - \bar{C}) \delta C(\vec{r}) + \frac{\partial K}{\partial C} \delta C (\nabla C)^2 + K \cdot 2\nabla C \delta \nabla C \right) \frac{d^3 r}{\Omega} \end{aligned} \quad (2.168)$$

При перетворенні останнього виразу враховуємо наступні властивості:

$$\begin{cases} \delta(C(\vec{r}) - C)^2 = 2(C(\vec{r}) - C) \delta C(\vec{r}) \\ g(C(\vec{r}) + \delta(\vec{r})) - g(C(\vec{r})) = \frac{\partial g}{\partial C} \delta C(\vec{r}) \\ 2K\nabla C \delta \nabla C = \nabla(2K\nabla C \delta C) - 2\nabla(K\nabla C) \delta C \end{cases} \quad (2.169)$$

Далі використовуємо теорему Остроградського–Гауса і враховуємо, що потік через зовнішні межі системи відсутній, а значить проекція градієнта концентрації на нормаль до зовнішньої поверхні всюди нульова, тому:

$$\left| \iiint d^3 r \operatorname{div}(2K\nabla C \delta C) = \oint d\vec{S} 2K \delta C \vec{\nabla} C = 0 \right| \quad (2.170)$$

$$\text{Отже} \quad \Delta G = \iiint \left\{ \frac{\partial g}{\partial C} \delta C + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 (C(\vec{r}) - \bar{C}) \delta C + \frac{\partial K}{\partial C} (\nabla C)^2 \delta C - 2\nabla(K\nabla C) \delta C \right\} + \iiint d^3 r \operatorname{div}(2K\nabla C \delta C) \quad (2.171)$$

Тоді вираз для варіації потенціалу Гіббса буде мати вигляд:

$$\Delta G = \iiint \frac{d^3 r}{\Omega} \delta C(\vec{r}) \left\{ \frac{\partial g}{\partial C} + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 (C(\vec{r}) - \bar{C}) + \frac{\partial K}{\partial C} (\nabla C)^2 - 2\nabla(K\nabla C) \right\} \quad (2.172)$$

Далі будемо спрощено вважати

$$\partial K / \partial C = 0. \quad (2.173)$$

Вираз у фігурних дужках називається *узагальненим хімічним потенціалом* $\tilde{\mu}$:

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial g}{\partial C} + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 (C(\vec{r}) - \bar{C}) - 2\nabla(K\nabla C). \quad (2.174)$$

Таким чином, хімічний потенціал визначається не лише концентрацією, а й швидкістю її зміни. Градієнт узагальненого потенціалу (2.174) і є *рушійною (істинною) силою дифузії*. Саме цей узагальнений приведений хімпотенціал підставляється у формулу Даркена–Онзагера:

$$\begin{aligned} J_B &= -n \left(D_A^* C_B^* + D_B^* C_A^* \right) \frac{C_A C_B}{kT} \nabla \tilde{\mu}_B \\ J_B &= -n \left(D_A^* C_B^* + D_B^* C_A^* \right) \frac{C_A C_B}{kT} \nabla \left\{ \frac{\partial g}{\partial C_B} + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 (C_B(\vec{r}) - \bar{C}_B) - 2\nabla(K\nabla C_B) \right\} \end{aligned} \quad (2.175)$$

Обмежимося одновимірною дифузією:

$$J_B = -n \left(D_A^* C_B^* + D_B^* C_A^* \right) \frac{C_A C_B}{kT} \left\{ \left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \right) \frac{\partial C_B}{\partial x} - 2K \frac{\partial^3 C_B}{\partial x^3} \right\}. \quad (2.176)$$

Потік (2.176) складається з двох доданків: перший доданок традиційно пропорційний першій похідній (локальний закон Фіка), другий доданок пропорційний третій похідній (саме він і враховує нелокальну взаємодію).

Рівняння (2.176) є основою кінетики розпаду.

Позначимо $\left(D_A^* C_B^* + D_B^* C_A^* \right) \frac{C_A C_B}{kT} = \tilde{L}$ і будемо наближено вважати цю величину постійною $\tilde{L} = const$. Тоді

$$J = -n\tilde{L} \left\{ \left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \right) \frac{\partial C}{\partial x} - 2K \frac{\partial^3 C}{\partial x^3} \right\}, \quad (2.177)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -div \left(\frac{J}{n} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{J}{n} \right), \quad (2.178)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \tilde{L} \left\{ \left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - 2K \frac{\partial^4 C}{\partial x^4} \right\}. \quad (2.179)$$

Задамо початковий розподіл концентрацій у вигляді концентраційної хвилі з певною довжиною хвилі і малою амплітудою:

$$C(t=0, x) = \bar{C} + A \sin kx.$$

Якщо коефіцієнти в рівнянні (2.179) сталі, то розв'язки можна шукати у вигляді такої ж синусоїди, але із амплітудою, змінною в часі:

$$C(t, x) = \bar{C} + A(t) \sin kx. \quad (2.180)$$

Підставимо розв'язок (2.180) у (2.179):

$$\frac{\partial A}{\partial t} \sin kx = -k^2 \tilde{L} \left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \right) A \sin kx - k^4 2\tilde{L}K \cdot A \sin kx \rightarrow \frac{\partial A}{\partial t} = R(k)A. \quad (2.181)$$

Як бачимо, синус скорочується, тобто припущення про форму розв'язку було правильним. Залишається розв'язати уже звичайне диференціальне рівняння для часової залежності амплітуди. Цей розв'язок – експонента типу

$$A(t) = A_0 \exp(R(k)t),$$

$$\text{де} \quad R(k) = -\tilde{L} \left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \right) k^2 - 2\tilde{L}Kk^4. \quad (2.182)$$

Рівність (2.182) можна представити у вигляді $R(k) = d \ln A / dt$. Таким чином, величину $R(k)$ можна трактувати як швидкість зростання (якщо $R > 0$) або спадання ($R < 0$) логарифма амплітуди концентраційної хвилі.

Якщо вираз $g'' + 2Y\Omega\eta^2 / (1-\nu)$ у формулі (2.181) від'ємний (умова спінодальної області з урахуванням пружних поправок), то залежність $R(k)$ має вигляд, що зображений на рис. 2.19. Як бачимо, у залежності від хвильового числа концентраційної хвилі ($k = 2\pi/\lambda$) величина $R(k)$ може бути як додатною, так і від'ємною.

Якщо $R(k)$ від'ємне ($k > k_{cr}$), то хвиля концентрації затухає, якщо $R(k)$ додатне ($k < k_{cr}$), то хвиля концентрації розростається. При певному значенні k_{opt} швидкість розростання найбільша – R_{max} (рис. 2.19). Згідно Кану і Хілліарду, та концентраційна хвиля, що зростає найшвидше, пригнічує усі інші, у результаті період ламелярної структури, який спостерігається в експерименті, визначається саме цією хвилею: $\lambda_{exp} = 2\pi/k_{opt}$. Зауважимо, що усі ці міркування справедливі лише на початковій стадії розпаду, поки амплітуда концентраційних хвиль мала, а нелінійністю (взаємодією між хвилями) можна знехтувати. Для великих амплітуд аналітичного розв'язку не існує.

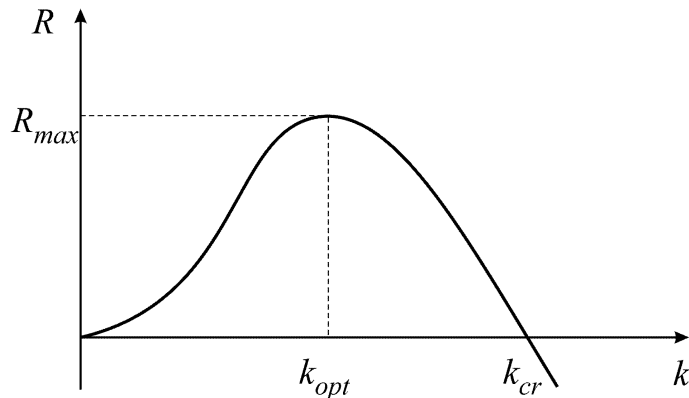


Рис. 2.19. Залежність швидкості зміни логарифма амплітуди від хвильового числа концентраційної хвилі

Як зазначено вище, нас цікавить випадок, коли:

$$\left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu} \eta^2 \right) < 0.$$

У цьому випадку критичне значення хвильового числа (при якому відбувається перехід від зростання до затухання концентраційних хвиль) легко визначається з умови:

$$R(k) = 0 \Rightarrow k_{cr} = \sqrt{\frac{-\left((1-\nu)g'' + 2Y\Omega\eta^2\right)}{2K(1-\nu)}}. \quad (2.183)$$

Оптимальне значення хвильового числа (для якого хвиля розростається найшвидше) визначається із умов максимуму ($\partial R/\partial k = 0$ і $\partial^2 R/\partial k^2 < 0$):

$$\frac{\partial R}{\partial k} = -2\tilde{L}\left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu}\eta^2\right)k - 8\tilde{L}Kk^3 = -2\tilde{L}k\left(\left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu}\eta^2\right) - 4Kk^2\right) = 0, \quad (2.184)$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial k^2} = -2\tilde{L}\left(g'' + \frac{2Y\Omega}{1-\nu}\eta^2\right) - 24\tilde{L}Kk^2 < 0$$

(можна перевірити, що при $k = k_{opt}$ ця друга похідна дійсно від'ємна, тобто екстремум є максимумом).

Отже,
$$\frac{\partial R}{\partial k} = 0 \Rightarrow k_{opt} = \sqrt{\frac{(1-\nu)g'' + 2Y\Omega\eta^2}{-4K(1-\nu)}}, \quad k_{opt} = \frac{k_{cr}}{\sqrt{2}}. \quad (2.185)$$

Як бачимо, оптимальне і критичне значення хвильового числа зв'язані простим співвідношенням:

$$k_{opt} = k_{cr}/\sqrt{2}. \quad (2.186)$$

Викладена вище теорія Кана–Хілліарда стала свого роду еталоном теорії у фізичному матеріалознавстві – вона не лише пояснює ламелярну структуру сплаву при спінодальному розпаді, а й передбачає її кількісні характеристики. Автори теорії також врахували анізотропність кристалів і передбачили, у яких кристалографічних напрямках можна, у першу чергу, очікувати періодичні структури.

Теорія Кана–Хілліарда враховує нелокальність у термодинаміці сплаву. Природно очікувати також нелокальності, пов'язані із кінетикою, а саме: від градієнта концентрації може залежати не лише густина енергії Гіббса, але й енергія активації дифузійного стрибка, тобто висота енергетичного бар'єру, який долається при дифузії в неоднорідному сплаві. У теорії Кана–Хілліарда цей фактор не враховується. Спроби врахування нелокальності в кінетиці були зроблені Ж. Мартеном і його послідовниками із Центру ядерних досліджень (Сакле, Франція) у 90-х рр. ХХ ст.

§ 2.9. Уявлення про комірковий розпад

Комірковий розпад – явище, при якому формується морфологія, схожа на морфологію при спінодальному розпаді, але розвивається це явище в

метастабільних сплавах. Воно є хорошим прикладом того, як природа при наявності термодинамічного стимулу (енергетичної вигідності) знаходить способи його кінетичної реалізації. Якщо метастабільний сплав знаходиться при температурі, нижчій за 0.7 температури плавлення, то об'ємна дифузія в ньому практично заморожена. Тоді для реалізації вигідності сепарації фаз система обирає інший шлях, реалізуючи дифузію вздовж границь зерен та міжфазних інтерфейсів (така дифузія має суттєво меншу енергію активації і при вказаних температурах ще не заморожена).

Отже, комірковий розпад $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ реалізується, насамперед, тоді, коли дифузія по межах зерен і міжфазних межах ще наявна, а в об'ємі фаз вже відсутня. У цьому випадку відбувається двофазний розпад шляхом росту двофазних колоній $\alpha' + \beta$ углиб зерен материнської фази з початковою концентрацією C_0 (рис. 2.20а). При цьому перерозподіл компонентів відбувається лише на рухомому фронті колонії – за рахунок відтоку компонента В у фазу β концентрація у фазі α' стає меншою, але неоднорідною вздовж межі $\alpha/\alpha' - C(x)$ (рис. 2.20б).

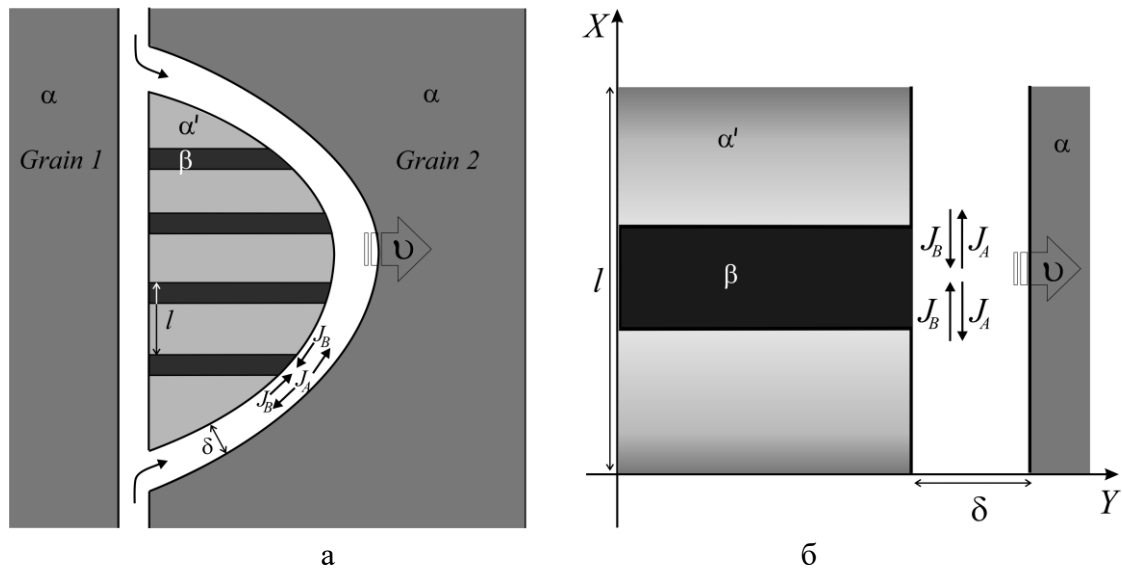


Рис. 2.20. Ріст двофазних колоній углиб зерен материнської фази α

Комірковий розпад характерний, наприклад, для поширених припоїв олово-свинець. Він інтенсивно вивчається останні 50 років. Найбільш відомі моделі цього явища були запропоновані Д. Тернбулом, К.–Н. Ту, Дж. Каном, Л. Н. Ларіковим, О. В. Шматком. Однак повний опис явища і досі відсутній. Зокрема, немає загально визнаної теорії переривчатого характеру коміркового розпаду, а також відсутнє прогнозування кінетики вторинного, третинного коміркового розпаду.

Одна з проблем полягає в тому, що комірковий розпад ніколи не проходить до кінця. Зокрема, фази α' і β , які утворюються за рухомих фронтів, не є рівноважними, фаза α' продовжує залишатись пересиченою, хоч і з меншим ступенем (рис. 2.20б).

Дж. Кан запропонував просту модель, яка хоч і не дає відповіді на поставлені вище запитання, але допомагає встановити зв'язок між різними параметрами коміркового розпаду.

Модель Кана

Розглянемо систему, у якій відбувається комірковий розпад, тобто двофазний розпад у формі двофазних колоній, що ростуть углиб зерен материнської фази – рис. 2.20б.

Припущення моделі:

- межі колоній рухаються з постійною швидкістю v ;
- дифузійний перерозподіл відбувається лише в середині межі (з коефіцієнтом D^{bound}) товщиною δ ;
- початкова концентрація в α -фазі C_0 ($C_0 > C_{eq}^\alpha$), тобто наявне пересичення;
- період структури рівний l .

Опишемо перерозподіл компонентів та знайдемо профіль концентрації $C(x)$ після проходження фронту.

Основне математичне наближення моделі – це квазістаціонарність дифузії вздовж рухомого фронту колонії. Квазістаціонарність означає, що в рівнянні збереження речовини зміна кількості атомів компонента В на рухомому фронті дорівнює мінус дивергенції потоків:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\delta\Delta x H}{\Omega} \cdot C(x)\right) &= \\ &= J_x\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right) dt \cdot H\delta - J_x\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) dt \cdot H\delta + \frac{C_0 v dt \cdot \Delta x H}{\Omega} - C(x) \frac{v dt \cdot \Delta x H}{\Omega} \end{aligned} \quad (2.187)$$

Ліва частина приймається за нуль.

У диференціальній формі рівняння балансу набуває виду:

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = - \frac{J_x\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) - J_x\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right)}{\Delta x} \Omega + (C_0 - C(x)) \frac{v}{\delta} \quad (2.188)$$

У рівнянні (2.188) густина потоку J_x визначається першим законом Фіка

$$J_x = -nD^{bound} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (2.189)$$

Тоді
$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D^{bound} \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} - \frac{v}{\delta} (C(x) - C_0). \quad (2.190)$$

Як зазначено вище, квазістаціонарність означає «підлаштовування» концентрації під баланс потоків, коли частинну похідну по часу можна вважати нулем:

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = 0 \rightarrow \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} = \frac{v}{D^{bound} \delta} (C(x) - C_0). \quad (2.191)$$

У рівнянні (2.191) виникла величина розмірності [м], яку доцільно назвати характерним розміром:

$$\lambda = \sqrt{\frac{D^b \delta}{v}}. \quad (2.192)$$

Тоді
$$\frac{d^2 (C(x) - C_0)}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} (C(x) - C_0). \quad (2.193)$$

Рівняння (2.193) має загальний розв'язок у вигляді суперпозиції експонент з протилежними знаками в показнику, або в іншому представленні у вигляді суперпозиції гіперболічних синуса і косинуса:

$$C(x) - C_0 = Qch \frac{x}{\lambda} + Psh \frac{x}{\lambda}. \quad (2.194)$$

Константи Q і P визначаються із граничних умов – рівноважна концентрація в точках контакту α' - і β - фази.

$$\begin{cases} Qch \frac{l}{2\lambda} + Psh \frac{l}{2\lambda} = C_{eq}^\alpha - C_0 \\ Qch \frac{l}{2\lambda} - Psh \frac{l}{2\lambda} = C_{eq}^\beta - C_0 \end{cases}, \quad (2.195)$$

$$P = 0, \quad Q = \frac{C_{eq}^\alpha - C_0}{ch \frac{l}{2\lambda}}, \quad (2.196)$$

$$C(x) = C_0 + (C_{eq}^\alpha - C_0) ch \frac{x}{\lambda} / ch \frac{l}{2\lambda}. \quad (2.197)$$

Для визначення параметрів зазвичай використовується або принцип максимуму вивільнення потенціалу Гіббса:

$$-\frac{dG}{dt} = \max, \quad (2.198)$$

або принцип максимальної швидкості фронту перетворення.

§ 2.10. Уявлення про ДІММ

Явище ДІММ (англ. DIGM) – *дифузійно індукована міграція меж* (Diffusion-Induced Grain-boundary Migration) було відкрите експериментально наприкінці 1970-х рр. Воно не стосується безпосередньо розпаду. Скоріше, це зворотній процес – перемішування, гомогенізація. Однак кінетика процесу надзвичайно схожа на кінетику коміркового розпаду.

Явище було відкрито одночасно кількома групами дослідників у США та Радянському Союзі. Зокрема, група Я. Є. Гегузїна в Харківському університеті відкрила явище так званої «холодної гомогенізації»: після відпалювання при дуже низькій (як на дифузійний процес) гомологічній температурі (температура 300°C для міді відповідає гомологічній температурі $(300+273)/(1063+273)$) порошкова суміш ультрадисперсних порошоків міді та нікелю із середнім розміром зерен у межах 1 мкм частково гомогенізувалась, тобто якимось дивом міді і нікелю вдавалось перемішуватись на атомному рівні за час у межах години, хоч об'ємна дифузія в таких умовах дає дифузійну зону в межах кількох ангстрем. При цьому частина системи виявлялась гомогенізованою, а частина містила майже чисті зерна міді та нікелю. Пояснення виявилось простим: спікання ультрадисперсного порошку призводить до руху меж, зокрема меж зерен. Атоми міді навіть при температурі 300 °C легко проникають у міжзеренну межу нікель–нікель і перемішуються там із атомами нікелю, поки рухома межа від них не «втече» – рис. 2.21. Після цього атоми міді виявляються «вмурованими» в решітку нікелю. Ясно, що це приводить до часткової гомогенізації тільки тих областей системи, через які пройшли рухомі межі зерен.

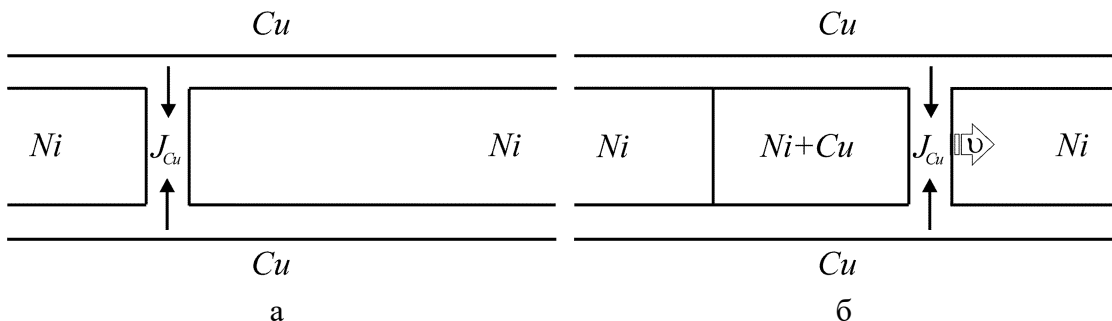


Рис. 2.21. Проникнення атомів міді в міжзеренну межу Ni–Ni (а) і розростання зерен Ni+Cu за рухомими межами Ni (б)

Якщо швидкість межі зерен v відома, то можна застосувати міркування, аналогічні (2.187)–(2.194) і прогнозувати профіль, заморожений після проходження межі:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{\delta} C v \approx 0, \quad (2.199)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cong \frac{v}{D\delta} C = \frac{1}{\lambda^2} C, \quad \lambda \equiv \sqrt{\frac{D\delta}{v}},$$

$$C(x) \approx Q e^{x/\lambda} + Q e^{-x/\lambda} = 2Qch \sqrt{\frac{D\delta}{v}} x. \quad (2.200)$$

На жаль, модель Гегузїна не дає можливості прогнозувати швидкість v . За останні роки виникли моделі Є. Рабкіна (Ізраїль), Ю. Мішина (США) та Л. Клінгера (Ізраїль), які пропонують способи знаходження швидкості, однак ці способи ще не стали загальноприйнятими.

РОЗДІЛ 3

УПОРЯДКУВАННЯ СПЛАВІВ

§ 3.1. Загальні закономірності упорядкування

У 1913 році російський металознавець Курнаков відкрив явище упорядкування в деяких металевих сплавах при пониженні температури. Курнаков, вимірюючи електропровідність сплаву, помітив різке зростання електропровідності при опусканні температури нижче певного значення (яке згодом назвали *точкою Курнакова*).

Очевидно, Курнаков не міг безпосередньо простежити процес упорядкування сплаву, оскільки на той час ще не існувало експериментальних методів аналізу атомної структури твердих тіл. Саме в цей час лише було відкрито явище дифракції рентгенівських хвиль на кристалі (М. Лауе, 1912; Генрі та Уільям Брегги, 1913) і розроблено основи рентгеноструктурного аналізу РСА (П. Дебай і П. Шеррер, 1916). Його застосування до сплавів дозволило згодом розшифрувати на атомному рівні підмічені Курнаковим закономірності – за результатами РСА було помічено, що нижче точок Курнакова на дифрактограмах сплавів з'являються додаткові піки, так звані надструктурні максимуми.

Спробуємо зрозуміти це явище якісно на прикладі фази 1–1 у системі мідь–цинк (CuZn). При високих температурах цей сплав має ОЦК-гратку, причому атоми міді і цинку розміщуються на всіх вузлах цієї ґратки абсолютно випадково з однаковою імовірністю. Нижче точки Курнакова в цій ґратці виділяється дві, вкладені одна в одну, прості кубічні підрешітки. При цьому вузли однієї підрешітки оточені вісьмома вузлами іншої. Оскільки атомам міді і цинку енергетично вигідно перемішуватися (тобто модуль енергії зв'язку атомів мідь–цинк більший, ніж для пар мідь–мідь або цинк–цинк), то системі енергетично вигідно зробити одну підрешітку «своюю» для міді, а іншу – для цинку. При цьому атоми міді (цинку) оточені переважно атомами цинку (міді), тобто кількість енергетично вигідних пар зростає. При високих температурах цю енергетичну вигідність не дає реалізувати ентропійний фактор. Нижче точки Курнакова енергетичний фактор виявляється сильнішим – починається впорядкування.

У курсі фізики твердого тіла вивчалися так звані «правила відбору» при дифракції рентгенівських хвиль на різних типах ґраток. А саме, якщо порівнювати

дифрактограму від простої кубічної і ОЦК-гратки, то на дифрактограмі від ОЦК-гратки відсутні деякі бреггівські максимуми, характерні для простої кубічної гратки. Причина полягає в тому, що дві прості кубічні гратки, з яких складається ОЦК, можуть давати максимуми дифракції в одному напрямі, зсунуті по фазі на π . Дві хвилі однакової амплітуди із зсувом фаз на π повністю компенсують одна одну (за «правилом відбору дифракційних максимумів»: у ОЦК-гратки, порівняно з простою кубічною, залишаються лише бреггівські піки, для яких сума узагальнених індексів Міллера парна; а для ГЦК-гратки залишаються лише піки, для яких індекси Міллера мають однакову парність). У впорядкованій гратці сплаву Cu–Zn зсув на π залишається, але амплітуди розсіювання від атомів міді і цинку уже різні, тому компенсація є неповною. Чим більший ступінь впорядкування, тобто чим більш чітко розділені атоми по підрешітках, тим більша різниця амплітуд і, відповідно, тим більша висота бреггівського піку, забороненого для дифракції від однокомпонентної (або невпорядкованої) ОЦК-гратки.

У наш час вимірювання висоти надструктурних максимумів є одним із найточніших методів визначення ступеню впорядкованості. Втім, не слід недооцінювати і «стару добру» методику Курнакова. Електричний опір є фізичною характеристикою, надзвичайно чутливою до найменших змін структури матеріалу. Тому точне вимірювання електроопору теж залишається одним із повноправних методів визначення впорядкованості сплавів.

Точки Курнакова є температурами фазових переходів впорядкування. У цьому розділі буде показано, що такі фазові переходи можуть бути як I-го, так і II-го роду. Охарактеризуємо в загальних рисах різницю між такими переходами саме для явища впорядкування. Для опису фазових переходів ми користуємось загальним фізичним принципом мінімізації потенціалу Гіббса при досягненні рівноважного стану системою в термостаті при фіксованих температурі і тиску. Іншими словами, чим нижче потенціал Гіббса, тим вигідніший стан системи. Якщо ми дозволяємо системі мінімізувати потенціал Гіббса, то повинні вказати який саме параметр (параметри) вона може при цьому змінювати. Такий параметр (параметри) називають параметром (-ами) порядку і говорять про потенціал Гіббса як функцію від цих параметрів порядку. У найпростішому випадку двох підрешіток у бінарному сплаві *параметр порядку* вводиться один:

$$\eta = \frac{p_A^1 - C_A}{1 - \nu}, \quad (3.1)$$

тут ν – це частка вузлів першої підрешітки серед усіх вузлів (у випадку сплаву CuZn, $\nu = 1/2$), C_A – частка атомів сорту А серед усіх атомів сплаву (атомна концентрація), p_A^1 – апріорна імовірність знаходження атома А в довільно вибраному вузлі першої підрешітки.

Апріорна імовірність визначає імовірність до проведення вимірювання. У випадку стехіометричного сплаву CuZn, коли $C_A = 1/2$, параметр порядку може

змінюватись від $+1$ до -1 . Випадок $\eta = +1$ означає $p_A^1 = 1$, тобто всі вузли першої підрешітки зайняті виключно атомами А і, відповідно, усі вузли другої – атомами В. Випадок $\eta = -1$ означає $p_A^1 = 0$, тобто всі вузли першої підрешітки зайняті виключно атомами В, а другої – відповідно атомами А.

Оскільки номери підрешіток чисто умовні, то ясно, що фізично стан сплаву із $\eta = +1$ і $\eta = -1$ однаковий, а відмінність знаку пов'язана лише із нашим позначенням номерів підрешіток. Процедура вибору системою підрешіток для кожного сорту пов'язана із універсальним фізичним явищем спонтанного порушення симетрії і спричинює в реальних сплавах існування так званих антифазних доменів і меж між ними. Це легко продемонструвати на прикладі вкладених підрешіток у двовимірному просторі з чергуванням сортів атомів у шаховому порядку (парна сума індексів клітинок – одна підрешітка, непарна – інша). Якщо природа (або ми) почали розміщувати атоми (фарбувати клітинки) одночасно з двох різних місць, не домовившись про відповідність підрешіток конкретним сортам атомів (кольорам), то можливі дві ситуації – рис. 3.1. У першому випадку при розростанні областей та їх зустрічі ліва і права частини рисунка стикаються ідеально (рис. 3.1а) – домени однофазні, тому не утворюють структурних дефектів. У другому випадку при зустрічі виникають пари односортних атомів (біла-біла, чорна-чорна клітинки), утворюючи енергетично не вигідну антифазну межу (рис. 3.1б). Отже, межа антифазного домену – це місце концентрації додаткової енергії, оскільки при низькій температурі система прагне позбавитись від зайвої енергії, то і загальна площа (у двовимірному випадку – довжина), меж антифазних доменів повинна зменшуватись. Природа цього явища дуже близька до природи явища нормального росту зерен, тож і закінчиться воно має аналогічно – більші домени повинні «з'їдати» менші, аж поки не залишиться один домен (або два, у залежності від умов на зовнішніх межах). Аналогічне явище спостерігаються для феромагнітних доменів, де роль сорту атомів А і В грає проекція спіну (вгору-вниз). Нижче ми покажемо, що для стехіометричного сплаву бета-латуні залежність потенціалу Гіббса на один атом від параметра порядку може мати U- або W-подібну форму в залежності від температури.

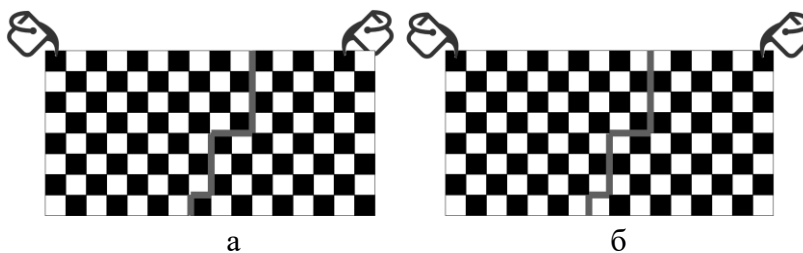


Рис. 3.1. Ілюстрація утворення однофазних (а) та антифазних доменів (б)

Чим відрізняються впорядкування як фазовий перехід II-го роду від впорядкування як фазового переходу I-го роду?

Впорядкування бета-латуні завжди розглядають як класичний приклад *фазового переходу II-го роду* (хоч, насправді, це очевидно лише для ідеального сплаву). Для такої системи, при температурі вищій критичної, $T > T_{cr}$, залежність потенціалу Гіббса від параметру порядку має U-подібну форму, тобто один мінімум, який відповідає неупорядкованій фазі ($\eta = 0$) – рис. 3.2а. При $T < T_{cr}$ залежність приймає W-подібну форму, тобто колишній мінімум стає локальним максимумом, а зліва і справа від нього з'являються симетричні мінімуми, які відповідають антифазним доменам.

Що відбувається з системою при поступовому пониженні температури? Поки температура вище критичної, система знаходиться у стані стійкої рівноваги, яка відповідає повній відсутності порядку ($\eta = 0$). При переході до $T < T_{cr}$ система, яка була в потенціальній ямі, раптом опиняється на вершині локального максимуму, тобто в стані нестійкої рівноваги. Найменше відхилення від цієї рівноваги приведе систему в лівий або правий мінімум. Цей процес і є спонтанним порушенням симетрії, тобто вибором, який робиться спонтанно та легко і який згодом вже майже неможливо виправити (хіба що подолавши потенціальний бар'єр). Оскільки впорядкування як фазовий перехід II-го роду починається в системі відразу в багатьох місцях, то спонтанний вибір підрешітки для даного сорту атому спричиняє утворення антифазних доменів із антифазними межами в місцях зустрічі цих доменів.

Впорядкування сплаву Cu_3Au_1 є характерним прикладом *фазових переходів I-го роду*. Фаза Cu_3Au_1 має ГЦК-решітку, що складається з підрешітки вершин кубів («свої» для атомів золота) і підрешітки центрів граней кубу («свої» для атомів міді). Введений у формулі (3.1) параметр порядку η у цьому випадку перестає бути симетричним. Зокрема, для стехіометричного складу 3:1 маємо максимальне значення параметра рівне 1, коли усі атоми міді на мідній підрешітці, а золота – на золотій. Мінімальне значення параметру порядку рівне $-1/3$. Причина такої несиметричності дуже проста, оскільки кількість центрів граней рівно втричі більша від кількості вершин. Тому впорядкування можна розглядати лише на однозначно визначених підрешітках, починаючи з повністю неупорядкованого сплаву $\eta = 0$ при високій температурі – рис. 3.2б.

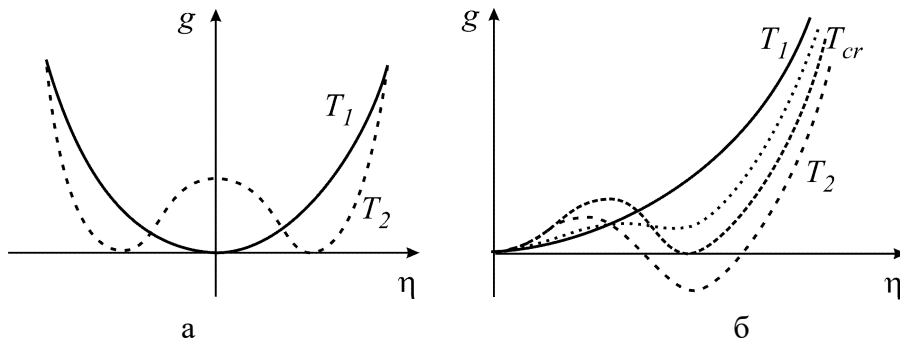


Рис. 3.2. Залежність термодинамічного потенціалу Гіббса від параметра порядку для фазових переходів II-го (а) і I-го (а) роду

При пониженні температури (від T_1 до T_2) спочатку виникає метастабільний мінімум, тобто впорядкування теоретично можливе, але енергетично не вигідне. Нижче певної критичної температури T_{cr} утворений мінімум опускається нижче і дотикається до осі абсцис, тобто впорядкований і не впорядкований стани стають термодинамічно рівноправними. При нижчих температурах впорядкована фаза стає більш вигідною, а не впорядкована – метастабільною, тобто їй відповідає відносно вищий мінімум. Зрештою, цей метастабільний мінімум може теж зникнути, що буде означати неможливість існування не впорядкованої фази. Існування метастабільних фаз означає невідворотність явища гістерезису, тобто переохолодження не впорядкованої фази і перегрівання впорядкованої фази.

§ 3.2. Впорядкування сплаву типу бета-латунь

Розглянемо двокомпонентний сплав з ОЦК-ґраткою з концентрацією компонентів C_A і C_B ($C_A + C_B = 1$) і параметром дальнього порядку η згідно формули (3.1).

Знайдемо мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса як функції від вказаних параметрів:

$$G(\eta, T, C_A) \Rightarrow \min. \quad (3.2)$$

Припустимо, що при зміні порядку об'єм не зміниться. Якщо системі «дати свободу», коли $T, N, C_A, V = const$, то вона прямуватиме до мінімуму:

$$\begin{cases} \partial G / \partial \eta = 0 \\ \partial^2 G / \partial \eta^2 > 0 \end{cases} \quad (3.3)$$

Отже, ми маємо на меті знайти рівноважний параметр порядку $\eta^{eq}(T, C_A)$.

З експерименту відомо, що при достатньо високих температурах параметр η^{eq} має дорівнювати нулю, а при деяких критичних температурах – розгалужуватися.

Розпишемо доданки потенціалу Гіббса

$$G = U - TS + pV. \quad (3.4)$$

Енергія буде мати вигляд:

$$U = 3kTN + U^{stat} = 3kTN + N_{AA}\varphi_{AA} + N_{BB}\varphi_{BB} + N_{AB}\varphi_{AB}. \quad (3.5)$$

Для об'єму сплаву використаємо *наближення Вегарда*:

$$V = N_A \Omega_A + N_B \Omega_B = (C_A \Omega_A + C_B \Omega_B) N. \quad (3.6)$$

У цьому наближенні об'єм не залежить від параметру порядку і тому надалі для пошуку рівноважних станів достатньо розглянути вільну енергію Гельмгольца $F = U - TS$ замість потенціалу Гіббса.

Запишемо ентропію через кількість можливих комбінацій атомів різних сортів на кожній з підрешіток:

$$S = k \ln(C^I C^II), \quad (3.7)$$

$$\text{де } C^I = \frac{N^I!}{N_A^I! N_B^I!}, \quad C^{II} = \frac{N^{II}!}{N_A^{II}! N_B^{II}!}.$$

Кількість атомів різних сортів на кожній з підрешіток виразимо через апіорні імовірності, а їх, у свою чергу, через параметр порядку:

$$N_A^I = N^I p_A^I = \frac{N}{2} p_A^I, \quad N_B^I = \frac{N}{2} p_B^I, \quad N_A^{II} = \frac{N}{2} p_A^{II}, \quad N_B^{II} = \frac{N}{2} p_B^{II}. \quad (3.8)$$

Величину p_A^I визначаємо з формули (3.1):

$$p_A^I = C_A + \frac{\eta}{2}. \quad (3.9)$$

Оскільки кожен вузол першої підрешітки може бути заповнений лише атомами А або В, то

$$p_B^I = 1 - p_A^I = 1 - \left(C_A + \frac{\eta}{2} \right) = C_B - \frac{\eta}{2}. \quad (3.10)$$

Величину p_A^{II} визначаємо з умови збереження речовини – кількість атомів А на другій підрешітці дорівнює різниці загальної кількості атомів А та атомів А на першій підрешітці:

$$N_A^{II} = N_A - N_A^I = N C_A - N_A^I = N C_A - p_A^I \frac{N}{2} = N C_A - \left(C_A + \frac{\eta}{2} \right) \frac{N}{2} = \frac{N}{2} \left(C_A - \frac{\eta}{2} \right).$$

$$\text{Отже } p_A^{II} = C_A - \frac{\eta}{2}, \quad p_B^{II} = 1 - p_A^{II} = 1 - \left(C_A - \frac{\eta}{2} \right) = C_B + \frac{\eta}{2}. \quad (3.11)$$

З введених рівностей (3.8)–(3.11) можна визначити кількість зв'язків між різними парами атомів для ґратки з координаційним числом (кількістю найближчих сусідів) Z :

$$N_{AA} = p_A^I p_A^{II} Z N^I, \quad N_{BB} = p_B^I p_B^{II} Z N^I, \quad N_{AB} = \left(p_A^I p_B^{II} + p_B^I p_A^{II} \right) Z N^I. \quad (3.12)$$

Після підстановки рівнянь (3.12) і (3.8) у рівняння (3.5) отримуємо наступний вираз для внутрішньої енергії як функції параметру порядку:

$$U = const + \frac{\eta^2}{2} E_{mix} \frac{ZN}{2}.$$

При цьому вільна енергія сплаву (з урахуванням наближення Стірлінга для логарифмів великих чисел) рівна

$$F = U - TS = const + \frac{\eta^2}{2} E_{mix} \frac{ZN}{2} + N \frac{kT}{2} \left(\left(C_A + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(C_A + \frac{\eta}{2} \right) + \left(C_B + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(C_B + \frac{\eta}{2} \right) + \left(C_A - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(C_A - \frac{\eta}{2} \right) + \left(C_B - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(C_B - \frac{\eta}{2} \right) \right) \quad (3.13)$$

Потім беремо першу і другу похідні від F/N по параметру порядку. Перша похідна для рівноважного стану рівна нулю, а друга повинна бути додатною (умова мінімуму):

$$\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{ZE_{mix}}{2} \eta + \frac{kT}{4} \ln \left\{ \frac{\left(C_A + \frac{\eta}{2} \right) \left(C_B + \frac{\eta}{2} \right)}{\left(C_A - \frac{\eta}{2} \right) \left(C_B - \frac{\eta}{2} \right)} \right\} = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = \frac{ZE_{mix}}{2} + \frac{kT}{4} \left\{ \frac{C_A}{C_A^2 - \frac{\eta^2}{4}} + \frac{C_B}{C_B^2 - \frac{\eta^2}{4}} \right\}. \quad (3.15)$$

Температура фазового переходу визначається з рівнянь (3.14), (3.15) із урахування того, що згідно з рис. 3.2а, фазовий перехід другого роду відзначається одночасним прирівнюванням до нуля першої і другої похідної по параметру порядку при значенні порядку, яке теж прямує до нуля:

$$\left. \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0, \quad \left. \frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} = 0.$$

Тоді із рівності (3.15) з нульовою лівою частиною слідує

$$T^* = \frac{2Z(-E_{mix})C_A C_B}{k}. \quad (3.16)$$

§ 3.3. Впорядкування сплаву з решіткою типу Au_1Cu_3

Розглянемо стехіометричний сплав Au_1Cu_3 (при ідеальному порядку в такому сплаві атоми міді займають центри граней, а золота – вершини ГЦК-гратки):

$$C_A = \frac{1}{4}, C_B = \frac{3}{4}, \nu = \frac{1}{4}, \eta = \frac{p_A^I - C_A}{3/4}$$

з імовірністю знаходження атомів кожного сорту на певній підрешітці

$$p_A^I = C_A + \frac{3}{4}\eta, p_B^I = C_B - \frac{3}{4}\eta, p_A^{II} = C_A - \frac{1}{4}\eta, p_B^{II} = C_B + \frac{1}{4}\eta. \quad (3.17)$$

Для обчислення потенціалу Гіббса і, зокрема, енергії взаємодії потрібно порахувати кількість пар найближчих сусідів типу АА, ВВ і АВ. При цьому використовуємо основне наближення відсутності кореляцій, тобто відсутності ближнього порядку, коли імовірність перебування поруч двох сусідів дорівнює добутку імовірностей для кожного з них. Нехай N' – кількість елементарних комірок, тобто кількість вершин (у стехіометричному випадку – кількість атомів золота). У кожній вершині 12 сусідніх центрів граней, а у кожного центра грані – 4 сусідніх вершини і 8 інших сусідніх центрів граней. Кількість зв'язків між вершинами підрешіток I і II дорівнює $N' \cdot 12 = N/4 \cdot 12 = 3N$. Кількість зв'язків між вузлами підрешітки II дорівнює $N'' \cdot 8/2 = 3/4 \cdot N \cdot 8/2 = 3N$. Відповідно, можна порахувати кількість зв'язків різносортних та односортних атомів у моделі регулярних розчинів і обчислити середню енергію сплаву, виразивши усі величини через параметр порядку η . При таких обчисленнях суттєвим є припущення про відсутність ближнього порядку, тобто про відсутність кореляцій.

Знайдемо кількості сусідніх пар атомів:

$$N_{AB} = 3N(p_A^I p_B^{II} + p_B^I p_A^{II} + 2p_A^{II} p_B^{II}), \quad (3.18)$$

$$N_{AA} = 3N(p_A^I p_A^{II} + p_A^{II} p_A^{II}), \quad (3.19)$$

$$N_{BB} = 3N(p_B^I p_B^{II} + p_B^{II} p_B^{II}). \quad (3.20)$$

Далі обмежимося розглядом строго стехіометричного сплаву, коли $C_A = 1/4$, $C_B = 3/4$. При цьому імовірності (3.17) набудуть форми:

$$p_A^I = \frac{1}{4} + \frac{3}{4}\eta, p_A^{II} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4}\eta, p_B^I = \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\eta, p_B^{II} = \frac{3}{4} + \frac{1}{4}\eta. \quad (3.21)$$

Тоді

$$N_{AA} = 3N \left(\left(\frac{3}{4}\eta + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\eta \right) + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\eta \right)^2 \right) = \frac{3}{8}N(1 - \eta^2),$$

$$N_{BB} = 3N \left(\left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4}\eta \right) \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\eta \right) + \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\eta \right)^2 \right) = \frac{3}{8}N(9 - \eta^2),$$

$$\begin{aligned} N_{AB} &= 3N \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\eta \right) \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\eta \right) + \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4}\eta \right) \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\eta \right) + 2 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\eta \right) \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\eta \right) \right) = \\ &= \frac{3}{4}N(3 + \eta^2) \end{aligned}$$

Енергія матиме вигляд:

$$U = 3NkT + N_{AA}\varphi_{AA} + N_{BB}\varphi_{BB} + N_{AB}\varphi_{AB} = U(\eta = 0) + \frac{3}{4}NE_{mix}\eta^2. \quad (3.22)$$

Ентропію обчислюємо згідно (3.7) наближенням чисто конфігураційної ентропії при $\nu = 1/4$, $C_A = 1/4$:

$$S = k \ln \left(\frac{N^I!}{N_A^I! N_B^I!} \cdot \frac{N^{II}!}{N_A^{II}! N_B^{II}!} \right). \quad (3.23)$$

Для подальшого обчислення зручно виразити апріорні імовірності перебування атомів на підрешітках через параметр порядку аналогічно тому, як це робилося для випадку бета-латуні. Користуючись виразами (3.21), перепишемо:

$$\begin{aligned} N^I &= \frac{N}{4}, \quad N_A^I = \frac{N}{4} \left(\frac{3}{4} \eta + \frac{1}{4} \right), \quad N_B^I = \frac{N}{4} \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \eta \right), \\ N^{II} &= \frac{3N}{4}, \quad N_A^{II} = \frac{3N}{4} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta \right), \quad N_B^{II} = \frac{3N}{4} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \eta \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Далі використовуємо стандартні наближення Стірлінга:

$$\begin{aligned} S &= k \left(N^I \ln N^I - N^I - N_A^I \ln N_A^I + N_A^I - N_B^I \ln N_B^I + N_B^I \right) + \\ &+ k \left(N^{II} \ln N^{II} - N^{II} - N_A^{II} \ln N_A^{II} + N_A^{II} - N_B^{II} \ln N_B^{II} + N_B^{II} \right) = \\ &k \left(N^I \ln N^I - N_A^I \ln N_A^I - N_B^I \ln N_B^I \right) + k \left(N^{II} \ln N^{II} - N_A^{II} \ln N_A^{II} - N_B^{II} \ln N_B^{II} \right) = \\ &-\frac{Nk}{4} \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \eta \right) + \right. \\ &\left. + \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \eta \right) + 3 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta \right) + 3 \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \eta \right) \right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Остаточно, вільна енергія як функція від параметру порядку може бути записана як:

$$\begin{aligned} F = U - TS &= const + \frac{3N}{4} E_{mix} \eta^2 + \frac{NkT}{4} \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \eta \right) + \right. \\ &\left. + \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4} \eta \right) + 3 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta \right) + 3 \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \eta \right) \ln \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \eta \right) \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Далі замість потенціалу Гіббса будемо використовувати вільну енергію, оскільки при впорядкуванні зміною об'єму можна нехтувати. Легко переконатися, що зі зміною температури знайдена нами залежність η змінюється якраз відповідно до послідовності на рис. 3.2б. Із умов екстремуму залежності η можна визначити температурну залежність рівноважного ступеню дальнього порядку η .

Математично це зводиться до розв'язку рівняння

$$\ln \frac{\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\eta\right)\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\eta\right)}{\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\eta\right)\left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4}\eta\right)} = \frac{8 \cdot (-E_{mix})\eta}{kT}. \quad (3.27)$$

Чисельний розв'язок цього рівняння дає залежність параметра порядку від температури – рис. 3.3а. Для аналізу різних ділянок цієї залежності використаємо залежності потенціалу Гіббса від параметра порядку (рис. 3.2б) – рис. 3.3а.

Точка 1 відповідає температурі, при якій можлива лише неупорядкована фаза: залежність $g(\eta)$ має лише один мінімум при $\eta = 0$ (при таких температурах сплав може бути лише неупорядкованим, а впорядкований стан вважають абсолютно нестабільним: при будь-якому значенні порядку η система буде його зменшувати, поки не досягне нуля).

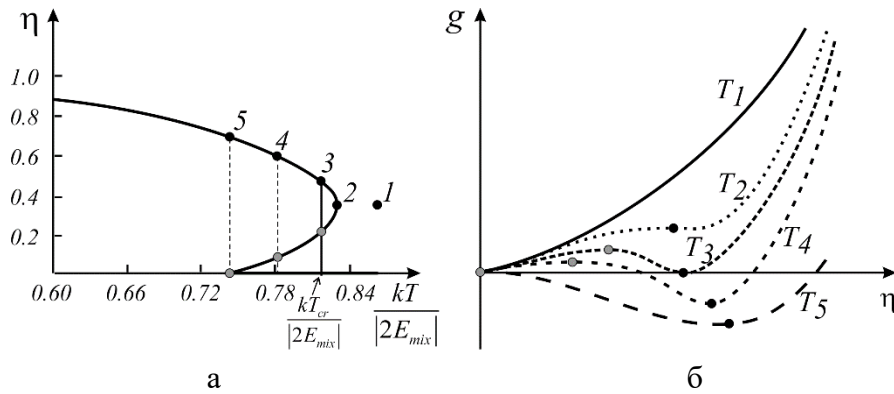


Рис. 3.3. Залежність параметра порядку від температури (а) і відповідні залежності потенціалу Гіббса (б) для сплаву з решіткою типу Au_1Cu_3

Точка 2 відповідає температурі втрати стійкості впорядкованої фази: залежність $g(\eta)$ ще залишається монотонно зростаючою з одним мінімумом при $\eta = 0$, але на ній з'явилася точка перегину, яка при подальшому зниженні температури розщепиться на локальний максимум і локальний мінімум (впорядкований метастабільний стан).

Отже, у температурному інтервалі між T_2 і T_3 з'являється другий локальний мінімум, який відповідає метастабільній впорядкованій фазі. Це значить, що система вийде з цього мінімуму лише при достатньо великій флуктуації, тобто при утворенні закритичного зародка неупорядкованої фази у впорядкованій. При температурі T_3 впорядкований і неупорядкований стани є енергетично

еквівалентними (два мінімуми на одному рівні). Отже, температура T_3 є температурою фазового переходу першого роду.

Нижче температури T_3 неупорядкована фаза стає метастабільною, а впорядкована – стабільною. Так, при температурі T_4 впорядкована фаза енергетично вигідніша, ніж неупорядкована.

Зазначимо, що на рис. 3.3а температурі T_4 відповідає три значення η : найбільше значення (зафарбована точка 4) відповідає стабільній впорядкованій фазі, проміжне (сіра точка 4) – локальному максимуму, тобто абсолютно нестабільному стану, і нульове – метастабільний неупорядкованій фазі. При температурі T_3 локальні мінімуми знаходяться на одному рівні, тобто впорядкована і неупорядкована фази знаходяться в рівновазі.

При температурі нижче T_3 стійкість втрачає неупорядкована фаза, вона стає абсолютно нестабільною (зникає локальний мінімум при $\eta = 0$) – сплав може бути лише впорядкованим. Описану ситуацію іноді називають температурним гістерезисом. Фазове перетворення першого роду ніколи не відбувається строго при температурі фазового переходу: для отримання низькотемпературної фази потрібно високотемпературну фазу переохолодити, а для отримання високотемпературної – низькотемпературну перегріти. Це відповідає загальній властивості фазових переходів першого роду – можливості співіснування фаз у певному температурному інтервалі.

Двозначність функції на інтервалі 2–5 (чорні і сірі точки на рис. 3.3а) не приводить до непорозумінь, оскільки з двох значень η лише одне відповідає локальному мінімуму, а друге – локальному максимуму.

§ 3.4. Модель Вагнера–Шотткі для сильно впорядкованих сплавів

У багатьох випадках впорядковані сплави настільки енергетично вигідні, що відхилення від стехіометрії стає дуже малим. У багатьох випадках це відхилення важко виміряти навіть експериментально. Такі сплави-сполуки називають *дальтонідами*. У цьому випадку математичний опис упорядкування спрощується, а відхилення концентрації від стехіометричних концентрацій розглядаються як малі параметри, вищими порядками яких можна знехтувати.

Розглянемо майже стехіометричний бінарний сплав. Нехай концентрація $C_B = 1/2 + \delta$, де δ – відхилення, $\delta = const$.

Відповідно, досягнення рівноваги в такому сплаві відбувається за рахунок народження або зникнення точкових дефектів при незмінній концентрації C_B . Для такого випадку запишемо частку вузлів підрешіток:

$$\nu = N^I / (N^I + N^{II}). \quad (3.28)$$

Запишемо вільну енергію для строго стехіометричного випадку:

$$F_0 = Nf_0, \quad (3.29)$$

$$F = F_0 + \delta F(T, C). \quad (3.30)$$

Зв'яжемо концентрацію дефектів з відхиленнями від стехіометрії:

$$C = C_0 + \delta C = \frac{N^I p_B^I + N^{II} p_B^{II}}{N^I + N^{II}}. \quad (3.31)$$

Якщо ввести концентрації атомів А і В на кожній із підрешіток

$$C_B^I = \frac{N_B^I}{N^I}, \quad C_A^{II} = \frac{N_A^{II}}{N^{II}} \quad (3.32)$$

і енергії утворення дефектів (атомів заміщення і вакансій):

$$\varepsilon_A^{II}, \varepsilon_B^I, \varepsilon_V^I, \varepsilon_V^{II} \quad (\varepsilon_A^{II}, \varepsilon_B^I \ll \varepsilon_V^I, \varepsilon_V^{II}), \quad (3.33)$$

то формулу (3.30) можна розписати як

$$F = F_0 + N_B^I \varepsilon_B^I + N_A^{II} \varepsilon_A^{II} - Tk \ln \left(\frac{N^I!}{N_A^I! N_B^I!} \cdot \frac{N^{II}!}{N_A^{II}! N_B^{II}!} \right). \quad (3.34)$$

Енергія F є функцією $F = F(T, \delta C, C_B^I)$,

де
$$\delta C = \frac{N_B^I C_B^I + N^{II} (1 - C_A^{II})}{N^I + N^{II}} - C_0. \quad (3.35)$$

Перепишемо (3.34), розписавши логарифм за формулою Стірлінга:

$$F = F_0 + N_B^I \varepsilon_B^I + N_A^{II} \varepsilon_A^{II} - Tk \left(\begin{aligned} &N^I \ln N^I - N_B^I \ln N_B^I - (N^I - N_B^I) \ln (N^I - N_B^I) + \\ &+ N^{II} \ln N^{II} - N_A^{II} \ln N_A^{II} - (N^{II} - N_A^{II}) \ln (N^{II} - N_A^{II}) \end{aligned} \right). \quad (3.36)$$

Зробимо деякі спрощення:

$$\begin{aligned} N_B^I &= N^I C_B^I = N^{II} C_A^{II}, \\ N_B^I + (N^{II} - N_A^{II}) &= N_B = (C_0 + \delta C)N = N^{II} + \delta CN, \\ N_B^I - N_A^{II} &= \delta CN, \quad N^I/N = \nu, \quad N^{II}/N = 1 - \nu, \\ N\nu C_B^I - N(1 - \nu) C_A^{II} &= N\delta C, \\ \nu C_B^I - (1 - \nu) C_A^{II} &= \delta C. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Оскільки $F = F(N_B^I, N_A^{II}(N_B^I, \delta C), T, \delta C) \rightarrow \min$ і $\frac{\partial N_A^{II}}{\partial N_B^I} = 1 - 0 = 1$, то похідну

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_B^I} &= 0 + \varepsilon_B^I + \varepsilon_A^II - kT \left(-\ln N_B^I - N_B^I \frac{1}{N_B^I} + \ln(N^I - N_B^I) + 1 - \ln N_A^II - 1 + \ln(-N_A^II + N^II) \right) = \\ &= \varepsilon_A^II + \varepsilon_B^I + kT \ln \frac{N_B^I N_A^II}{(N^I - N_B^I)(-N_A^II + N^II)} = \varepsilon_A^II + \varepsilon_B^I + kT \ln \frac{C_B^I C_A^II}{(1 - C_B^I)(1 - C_A^II)} \end{aligned}$$

прирівняємо до нуля й отримаємо:

$$C_B^I C_A^II = \exp\left(-\frac{\varepsilon_A^II + \varepsilon_B^I}{kT}\right). \quad (3.38)$$

У хімії співвідношення, подібні до (3.38), називають *законом діючих мас*.

Якщо $\nu = 1/2$, то з рівності (3.37) маємо

$$C_A^II = C_B^I - 2\delta C.$$

Тоді рівність (3.38) можна записати як

$$C_B^I (C_B^I - 2\delta C) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_A^II + \varepsilon_B^I}{kT}\right),$$

звідки

$$C_B^I = \delta C + \sqrt{\delta C^2 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_A^II + \varepsilon_B^I}{kT}\right)}. \quad (3.39)$$

При $\delta C > 0$ (відхилення від стехіометрії в бік компонента В), тоді

$$C_B^I > C_A^II \quad (3.40)$$

(тобто чим далі від стехіометрії $\delta = 0$, тим менше концентрація дефектів буде визначатися температурою і тим більше концентрацією).

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ПРУЖНОСТІ

Теорія пружності є необхідним елементом для опису будь-яких явищ у твердому тілі, зокрема описаних у двох попередніх розділах. Дійсно, при фазових перетвореннях першого роду стрибком змінюється об'єм, тому при розпаді або при впорядкуванні першого роду частинки нової фази, які виникають всередині материнської фази, повинні стискати або розтягувати матеріал. Більше того, навіть у межах однієї фази атоми різних сортів мають різні парціальні об'єми. Тому накопичення, скажімо, крупніших атомів у певному об'ємі завжди означає локальне стиснення, а дрібніших – локальний розтяг. У найпростішому вигляді цей ефект напруг у локально-неоднорідному сплаві був врахований у теорії Кана–Хілліарда (див. § 2.8). Дифузійні процеси в реальних матеріалах майже завжди і зазнають впливу напруг, і створюють напруги. Накопичення напруг у результаті фазових перетворень, термоциклювання, електроміграції чи твердофазних реакцій часто призводить до виходу в область пластичних, необоротних деформацій або, взагалі, до руйнування матеріалу. Отже, вивчення елементів теорії пружності є необхідним для практично усіх розділів теорії твердого тіла. Тут ми обмежимося лише елементарними поняттями лінійної теорії пружності, яка пов'язує тензори деформації і напруг за умови малих деформацій.

Ми розглянемо основні властивості тензора деформації (§ 4.1), тензора напруг (§ 4.2), зв'язки між ними як узагальнення закону Гука (§ 4.3), а потім проаналізуємо деякі типові крайові задачі для розрахунку деформацій і напруг у випадку найпростіших геометричних конфігурацій.

§ 4.1. Тензор деформації

Деформація – результат неоднорідних зміщень (різних у різних точках) і характеризується (векторним) полем зміщень \vec{U} :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{U}(\vec{r}), \quad (4.1)$$

при цьому довільна точка з радіус-вектором \vec{r} переходить у точку \vec{r}' .

Підкреслимо, що зміщення – це ще не деформація. Наприклад, якщо усі точки тіла зміщуються на однакову відстань в один бік, то при цьому тіло переміщується,

але не деформується. Деформація – це саме неоднорідність зміщення, що і виражається наступним означенням тензора деформації:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right), \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (4.2)$$

Суму діагональних елементів будь-якого тензора називають **шпуром** або **слідом**. Використовуючи означення тензора деформації, легко переконатися, що шпур тензора деформації дорівнює дивергенції поля зміщення:

$$Sp\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \sum_{i=1}^3 \varepsilon_{ii} = \varepsilon_{ii} = \frac{\partial U_1}{\partial x_1} + \frac{\partial U_2}{\partial x_2} + \frac{\partial U_3}{\partial x_3} = \operatorname{div} \vec{U} = \frac{\Delta V}{V}. \quad (4.3)$$

Остання рівність у попередньому рядку пов’язує дивергенцію поля деформацій і відносну зміну об’єму (*дилатацію*). Пропонуємо читачу самостійно перевірити це твердження.

Розглянемо фізичний зміст окремих компонентів тензора деформації. Для цього порівняємо зміщення \vec{U} і \vec{U}' точок на кінцях векторів \vec{r} і $\vec{r} + d\vec{r}$ (рис. 4.1).

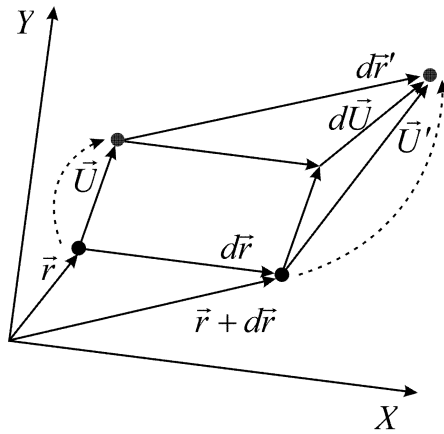


Рис. 4.1. Зміщення \vec{U} та \vec{U}' точок на кінцях векторів \vec{r} та $\vec{r} + d\vec{r}$

Позначимо різницю зміщень \vec{U} та \vec{U}' як $d\vec{U}$. Тоді:

$$d\vec{r}' = d\vec{r} + d\vec{U}. \quad (4.4)$$

У лінійній теорії пружності завжди слід пам’ятати, що два доданки в правій частині рівняння (4.4) мають різний порядок величини, а саме зміщення набагато менше відстані між точками $|d\vec{U}| \ll |d\vec{r}|$. Отже, у наступних формулах будуть зберігатися лінійні доданки dU_x , а квадратичні доданки dU_x^2 і вищих порядків не будуть враховуватися.

Якщо вектори $\vec{r} + d\vec{r}$ і $d\vec{U}$ мають відповідно координати (x, y, z) і (U_x, U_y, U_z) ,

$$\text{то } dr' = \sqrt{dx^2 + 2dxdU_x + dU_x^2 + dy^2 + 2dydU_y + dU_y^2 + dz^2 + 2dzdU_z + dU_z^2}. \quad (4.5)$$

Якщо знехтувати dU_x^2 , dU_y^2 , dU_z^2 ,

$$\text{то } dr' = dr \sqrt{1 + 2 \frac{(dxdU_x + dydU_y + dzdU_z)}{dr^2}} \approx \left(1 + \frac{d\vec{r} \cdot d\vec{U}}{dr^2}\right) dr = dr + \frac{d\vec{r} \cdot d\vec{U}}{dr} \quad (4.6)$$

Нехай $d\vec{r}$ напрямлено вздовж вісі X , точніше, вісь X направимо вздовж $d\vec{r}$.

$$\text{Тоді } dx = dr, \quad dy = 0, \quad dz = 0, \quad dr' = dr + dx \cdot dU_x / dr, \quad (4.7)$$

$$\text{звідки } \frac{dU_x}{dr} = \frac{dU_x}{dx} = \frac{dr' - dr}{dx} = \frac{\Delta l_x}{l_x}. \quad (4.8)$$

Отримане відношення називають відносним видовженням по вісі X_1 :

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta l_x}{l_x}. \quad (4.9)$$

Аналогічно – для інших осей.

Далі розглянемо зміну об'єму паралелепіпеда для малих деформацій (тобто нехтуючи другими порядками малості типу $\Delta l_x \Delta l_y$ і працюючи з малими деформаціями як із диференціалами). Тоді

$$V = l_x l_y l_z, \quad \Delta V = \Delta l_x l_y l_z + \Delta l_y l_x l_z + \Delta l_z l_x l_y + \dots (\Delta^2), \quad (4.10)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l_x}{l_x} + \frac{\Delta l_y}{l_y} + \frac{\Delta l_z}{l_z} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = Sp \varepsilon. \quad (4.11)$$

Отже, шпур тензора деформації дійсно рівний дилатації (відносній зміні об'єму).

Перейдемо до недіагональних елементів. Інтуїтивно ясно, що вони повинні бути пов'язані зі спотворенням, тобто зі зміною форми. Зокрема, на рис. 4.2 показана деформація зсуву, яка не змінює об'єм і площу перерізу паралелепіпеда, але змінює кути між площинами.

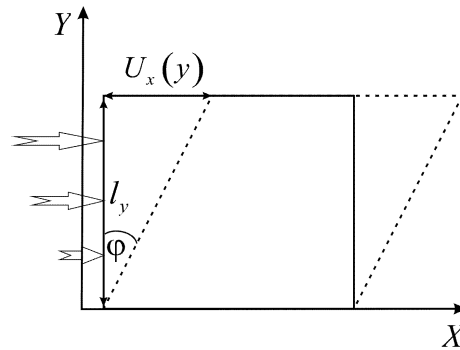


Рис. 4.2. Деформація зсуву

Як видно із рис. 4.2 (враховуючи, що $l_y = y - 0 = y$), при деформації зсуву

$$U_x(y) = y \operatorname{tg} \varphi, \quad U_y = 0, \quad U_z = 0. \quad (4.12)$$

Тоді відносні видовження визначаються як

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = \frac{\partial U_x}{\partial x} = 0, \quad (4.13)$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} + \frac{\partial U_y}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} (\operatorname{tg} \varphi + 0) \approx \frac{1}{2} \varphi, \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_y}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial y} \right) = 0, \quad \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_x}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial x} \right) = 0.$$

Отже, недиагональні елементи тензора деформації визначають спотворення прямих кутів між відповідними осями.

Тензор деформації можна переписати, розділивши дилатацію (зміну об'єму) і спотворення (зміну форми):

$$\varepsilon_{ik} = \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} + \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right), \quad (4.15)$$

де δ_{ik} – символ Кронекера.

Другий доданок описує зміну форми без зміни об'єму:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases} \quad (4.16)$$

Тангенційні деформації:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_{xy} \right), \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_{yz} \right), \quad \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_{zx} \right) \quad (4.17)$$

Деформації із додатнім шпуром зумовлені розтягуючими напругами (tensile stress), а деформації з від'ємним шпуром – стискуючими напругами (compressive stress). Усі перераховані властивості справедливі лише для малих деформацій (як правило в межах 1%). У більшості твердих тіл деформації понад 0.2% стають уже необоротними, тобто пластичними, і простою теорією пружності вже не описуються.

§ 4.2. Тензор напруг

У газах та ідеальних рідинах напружений стан описується лише одним параметром – тиском, оскільки для таких речовин справедливий закон Паскаля, згідно якому тиск однаковий в усі сторони. Тобто такий тиск є скаляром. Практично для всіх твердих тіл закон Паскаля не виконується, тобто сила, що діє на одиничну площадку, зазвичай, різна для різних орієнтацій площадок, більше того – ця сила, зазвичай, не перпендикулярна до площадки, а має тангенційну

(зсувову) компоненту. Це характеризує анізотропію твердих тіл і призводить до необхідності введення тензорної силової характеристики напруг.

Розглянемо фізично малий об'єм твердого тіла у вигляді прямокутного паралелепіпеда, ребра якого орієнтовані вздовж осей декартової системи координат – рис. 4.3а. Сили, що діють на цей об'єм, розділяють на два типи – об'ємні та поверхневі. Об'ємні сили діють на кожний атом об'єму безвідносно до його меж. Це, наприклад, гравітаційна сила. Інші сили передаються об'єму лише через межі, внаслідок короткодіючого характеру міжмолекулярних взаємодій. Саме ці сили і пов'язують із напругами.

Розглянемо силу \vec{F}_i , що діє на об'єм зі сторони зовнішнього середовища через грань площею S_i , перпендикулярну осі i . Якщо позначити проекції цієї сили на відповідні осі j як F_{ij} , то границя відношення проекції сили F_{ij} на вісь j до S_i при прамуванні S_i до нуля називається елементом σ_{ij} тензора напруг:

$$\sigma_{ij} = \lim_{S_i \rightarrow 0} \frac{F_{ij}}{S_i}. \quad (4.18)$$

Очевидно, для інших проекцій тензори напруг визначаються аналогічно (рис. 4.3а), причому σ_{ij} при $i = j$ (проекції на нормаль до площі) називають *нормальними напругами*, а інші (проекції на дотичні до площі) – *тангенційними напругами*. Зазначимо, що при вищевказаному означенні ми вибираємо із шести граней тільки ті грані, через які виходять осі x, y, z .

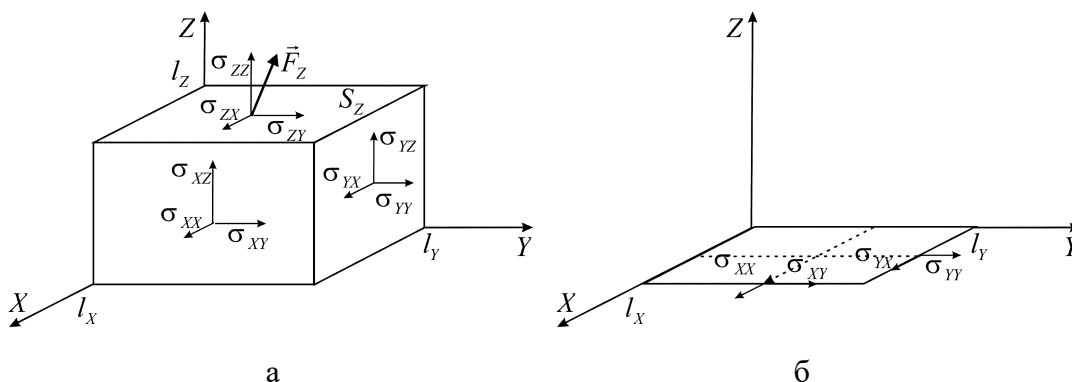


Рис. 4.3. Повний тензор механічної напруги елементарного об'єму тіла

Таким чином тензор механічних напруг другого рангу визначається як

$$\sigma_{ik} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

За відсутності власного моменту імпульсу суцільного середовища тензор напруг симетричний. На відміну від тензора деформації (для якого симетричність є наслідком означення), тензор напруг симетричний через виконання умови механічної рівноваги по моментам. А саме, векторна сума моментів сил у рівновазі повинна бути рівна нулю. Розглянемо умову рівноваги моментів у проекції на одну з площин, наприклад XU (рис. 4.3б). Записуючи кожен момент як добуток сили на плече, а кожну силу як добуток напруги на відповідну площу, маємо

$$(\sigma_{xy} l_x l_z) \cdot \frac{l_y}{2} = (\sigma_{yx} (l_y l_z)) \cdot \frac{l_x}{2} \Rightarrow \sigma_{12} \frac{V}{2} = \sigma_{21} \frac{V}{2} \Rightarrow \sigma_{21} = \sigma_{12}. \quad (4.20)$$

Роль тиску в анізотропному середовищі відіграє величина:

$$p = -\frac{Sp\sigma}{3}, \quad (4.21)$$

при $Sp\sigma > 0$ – розтяг, $Sp\sigma < 0$ – стиснення.

Зокрема, в ізотропному середовищі тензор напруг має тривіальний вигляд (закон Паскаля для газів):

$$\sigma_{ik} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

§ 4.3. Закон Гука

Згадаємо деякі шкільні знання про закон Гука, поставивши питання «як зміниться період коливачь вантажу на пружині, якщо пружину розрізати навпіл і підвісити той же вантаж до верхньої чи нижньої половинки пружини?». Звичайно, всі пам'ятають період колювання вантажу на пружині:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}, \quad T' = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k'}}.$$

Однак важливо пам'ятати, що жорсткість пружини визначається не лише її матеріалом, але й розмірами – поперечним перерізом і довжиною, що видно при переході від закону Гука для повної деформації до закону для відносної деформації:

$$F = -kx; \quad k = E \frac{S}{l}; \quad \frac{F}{S} = p = -\sigma = -E \frac{\Delta l}{l}; \quad F = -SE \frac{\Delta l}{l}.$$

Тому $T' \neq T$, $k' = 2k$, $T' = T/\sqrt{2}$.

Оскільки деформації і напруги вводяться тепер як тензорні величини, то і зв'язок між ними має бути суттєво складнішим, ніж дається в курсах шкільної та загальної фізики. Єдине спрощення, яке залишиться незмінним, це лінійне наближення. Іншими словами, компоненти тензора напруг повинні бути лінійною

комбінацією компонентів тензора деформацій і навпаки. Для встановлення цього зв'язку, тобто узагальнення закону Гука, використаємо той факт, що добуток напруг на деформації повинен бути пов'язаний із енергією деформації аналогічно тому, як у «шкільному» законі Гука енергія деформованої пружини дорівнює половині добутку максимальної сили пружності на максимальну деформацію.

Вихідним поняттям є вільна енергія, яка припадає на одиницю об'єму (густина вільної енергії Гельмгольца). Для ізотропних речовин, коли тиск можна вважати скаляром, зміна вільної енергії записується як

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i, \quad (4.23)$$

при цьому другий доданок pdV – це робота, яка виконується над системою при зміні об'єму. В анізотропному випадку цей доданок повинен бути замінений на $\sigma_{ik} d\varepsilon_{ik}$ (на одиницю об'єму):

$$dF = -SdT + V \sum_i \sum_k \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik} + \sum \mu_i dN_i. \quad (4.24)$$

Вільна енергія будь-якої речовини є скаляром, тому треба знайти такі комбінації тензора деформації, які теж є скалярами. Оскільки ми обмежені лінійним наближенням для сил, то для енергії це наближення повинно бути квадратичним (аналогічно енергії пружинки). Виявляється, таких скалярних комбінацій компонентів тензора деформації другого порядку є тільки дві – це квадрат суми діагональних компонентів і сума квадратів усіх компонентів.

$$(Sp\varepsilon)^2 = \left(\sum_{i=1}^3 \varepsilon_{ii} \right)^2 \text{ або } Sp(\varepsilon^2) = \sum_i \sum_k (\varepsilon_{ik})^2. \quad (4.25)$$

Нагадаємо, як доводиться факт скалярності (тобто інваріантності відносно поворотів) для тензорів першого рангу (векторів) і тензорів другого рангу. Поворот у декартовому просторі описується як лінійне перетворення

$$X_1, X_2, X_3 \rightarrow X'_1, X'_2, X'_3, \text{ яке визначається ортогональною матрицею } a_{ik}:$$

$$X_i = \sum_{k=1}^3 a_{ik} X'_k, \quad X'_k = \sum_{i=1}^3 (a^{-1})_{ki} X_i. \quad (4.26)$$

Ортогональність матриці означає, що обернена до неї матриця співпадає із транспонованою:

$$\sum_{i=1}^3 a_{ki}^T \cdot a_{in} = \delta_{nk} \text{ (умова ортогональності)}. \quad (4.27)$$

У підручниках і монографіях часто користуються загальноприйнятим скороченням – суму по індексах, які повторюються, у явному вигляді не записують (*правило індексів Ейнштейна*). Тоді умову ортогональності можна записати як

$$a_{ki}^T a_{in} = \delta_{nk}, \quad (4.28)$$

або у символічному вигляді

$$\hat{a}^T \hat{a} = 1. \quad (4.29)$$

Ця властивість забезпечує інваріантність (тобто скалярність) квадрата відстані, тобто суми квадратів проєкцій:

$$r^2 = \sum_{i=1}^3 X_i^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 a_{ik} X'_k \cdot \sum_{n=1}^3 a_{in} X'_n = \sum_k \sum_n \sum_i (a_{ki}^T \cdot a_{in}) X'_k \cdot X'_n = \sum_{k=1}^3 (X'_k)^2. \quad (4.30)$$

Означення вектора: вектором (тензором першого рангу) називається трійка чисел (3^1), яка перетворюється при повороті системи координат у такий спосіб:

$$A_i = \sum_{k=1}^3 a_{ik} A'_k \equiv a_{ik} A'_k, \quad (4.31)$$

$$A'_k = \sum_{i=1}^3 (a^{-1})_{ki} A_i = \sum_{k=1}^3 a_{ki}^T A_i = \sum_{k=1}^3 A_i a_{ik} \equiv A_i a_{ik}, \quad (4.32)$$

де a_{ik} – означена вище матриця повороту.

Означення тензора: тензором другого рангу називається дев'ятка (3^2) чисел, які перетворюються при повороті системи координат у такий спосіб:

$$\varepsilon_{im} = \sum_k \sum_n a_{ik} \cdot a_{mn} \cdot \varepsilon'_{kn}, \quad (4.33)$$

$$\varepsilon'_{kn} = \sum_i \sum_m a_{ki}^{-1} \cdot a_{nm}^{-1} \cdot \varepsilon_{im}. \quad (4.34)$$

Інваріантність (скалярність) вказаних вище комбінацій тензора деформацій очевидна з наступної послідовності перетворень:

$$\begin{aligned} Sp\varepsilon &= \sum_i \varepsilon_{ii} = \sum_i \sum_n \sum_k a_{ik} a_{in} \varepsilon'_{kn} = \sum_k \sum_n \left(\sum_i a_{ki}^T \cdot a_{in} \right) \varepsilon'_{kn} = Sp\varepsilon', \\ \sum_i \sum_m (\varepsilon_{im})^2 &= \sum_i \sum_m \sum_k \sum_n (a_{ik} a_{mn} \varepsilon'_{kn}) \sum_p \sum_q (a_{ip} a_{mq} \varepsilon'_{pq}) = \\ &= \sum_k \sum_n \sum_p \sum_q \left(\sum_i a_{ki}^T \cdot a_{ip} \right) \left(\sum_m a_{nm}^T \cdot a_{mq} \right) \varepsilon'_{kn} \varepsilon'_{pq} = \sum_k \sum_n \varepsilon'_{kn} \varepsilon'_{kn} = \sum_k \sum_n (\varepsilon'_{kn})^2. \end{aligned}$$

Природно припустити, що вільна енергія деформованого тіла мусить бути лінійною комбінацією двох вказаних скалярів:

$$F = F_0 + \frac{\lambda}{2} (Sp\varepsilon)^2 + \mu \sum_i \sum_k (\varepsilon'_{ik})^2. \quad (4.35)$$

Коефіцієнти при цих скалярах λ , μ прийнято називати *коефіцієнтами Ламе*.

Як правило, вираз для вільної енергії не залишають у формі (4.35), а перетворюють, розділяючи деформації, що змінюють об'єм без зміни форми, і деформації, що змінюють форму без зміни об'єму. Для цього, додавши і віднявши

пропорційний шпуру діагональний тензор, представимо тензор деформації в наступному вигляді:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} + \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right). \quad (4.36)$$

Легко перевірити, що шпур першого доданку дорівнює повному шпуру, а шпур другого доданку рівний нулю:

$$\sum_i \sum_k \delta_{ik} \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right) = \sum_i \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right) = \sum_i \varepsilon_{ii} - \sum_i \frac{Sp\varepsilon}{3} \cdot 3 = 0. \quad (4.37)$$

Це означає, що перший доданок відповідає за дилатацію, а другим – за спотворення форми.

Піднісши рівняння (4.36) до квадрату, маємо:

$$(\varepsilon_{ik})^2 = \left(\frac{Sp\varepsilon}{3} \right)^2 \delta_{ik} + \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right)^2 + \frac{2}{3} Sp\varepsilon \cdot \delta_{ik} \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right). \quad (4.38)$$

Тоді вираз для вільної енергії (4.35) можна перетворити наступним чином:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \left(\frac{\lambda}{2} (Sp\varepsilon)^2 + \mu \left(\frac{Sp\varepsilon}{3} \right)^2 \cdot 3 \right) + \mu \sum_i \sum_k \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right)^2 = \\ &= F_0 + \left(\frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{3} \right) (Sp\varepsilon)^2 + \mu \sum_i \sum_k \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Введемо ще одну пружну характеристику речовини – *модуль всебічного стиснення*:

$$K = \lambda + \frac{2}{3} \mu \quad (4.40)$$

Тоді
$$F = F_0 + \frac{K}{2} (Sp\varepsilon)^2 + \mu \sum_i \sum_k \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right)^2. \quad (4.41)$$

Із виразу (4.41) очевидно, що коефіцієнт Ламе μ можна трактувати також як модуль зсуву, оскільки він стоїть перед доданками, які описують спотворення форми без зміни об'єму.

Головною формулою для виведення закону Гука є наступна:

$$dF = \sum \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik}, \quad (4.42)$$

тобто
$$\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ik}}. \quad (4.43)$$

Наприклад,

$$\sigma_{11} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{11}} = KSp\varepsilon + \frac{4\mu}{3} \left(\varepsilon_{11} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{11} \right) - \frac{2\mu}{3} \left[\left(\varepsilon_{22} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{22} \right) + \left(\varepsilon_{33} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{33} \right) \right]. \quad (4.44)$$

Можна зробити висновок, що

$$\sigma_{ik} = KSp\varepsilon \cdot \delta_{ik} + 2\mu \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right). \quad (4.45)$$

Таким чином, ми вивели найпростіший аналог закону Гука для пружного середовища, який виражає тензор напруг через тензор деформації.

Якщо виразити тензор деформації через тензор напруг шляхом таких елементарних перетворень

$$Sp\sigma = \sum_i \sum_k \sigma_{ik} \delta_{ik} = 3KSp\varepsilon + 0, \quad Sp\varepsilon = \frac{Sp\sigma}{3K} = -\frac{P}{K}, \quad -\frac{P}{K} = \frac{\Delta V}{V},$$

$$\varepsilon_{ik} = \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} + \frac{\sigma_{ik} - KSp\varepsilon \delta_{ik}}{2\mu} = Sp\sigma \delta_{ik} \left(\frac{1}{9K} - \frac{1}{6\mu} \right) + \frac{1}{2\mu} \sigma_{ik}, \quad (4.46)$$

то можна отримати іншу (обернену) форму закону Гука:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{Sp\sigma}{9K} \delta_{ik} + \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ik} - \frac{Sp\sigma}{3} \delta_{ik} \right). \quad (4.47)$$

Однорідна деформація стержня

Розглянемо однорідну деформацію циліндра вздовж його осі (рис. 4.4). Сили прикладаються лише до його торців, перпендикулярно до осі Z

$$p = \frac{F}{S}, \quad (4.48)$$

$$\sigma_{zz} = p = \sigma_{33}. \quad (4.49)$$

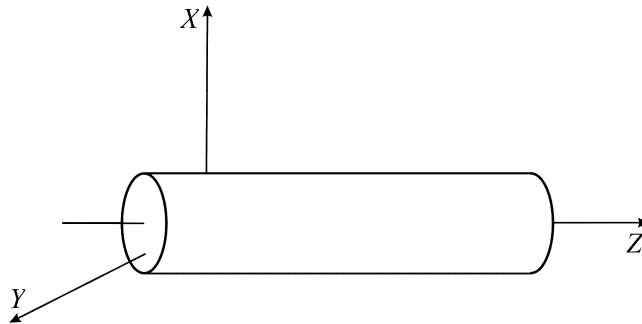


Рис. 4.4. Однорідний стержень

Інших сил немає, тобто тензор напруг має вигляд

$$\sigma_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix}. \quad (4.50)$$

Фізично очевидно, що при розтягу вздовж осі Z радіус циліндра повинен змінюватись. Цю зміну характеризують коефіцієнтом Пуассона:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{zz}} = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{zz}} \quad (4.51)$$

Підставляючи приведений вище тензор напруг у (4.47), отримуємо:

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{zz} = \frac{p}{9K} \cdot 1 + \frac{1}{2\mu} \left(p - \frac{p}{3} \cdot 1 \right) = p \left(\frac{1}{9K} + \frac{1}{3\mu} \right), \quad (4.52)$$

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{xx} = \frac{p}{9K} \cdot 1 + \frac{1}{2\mu} \left(0 - \frac{p}{3} \cdot 1 \right) = p \left(\frac{1}{9K} - \frac{1}{6\mu} \right). \quad (4.53)$$

Тоді коефіцієнт Пуассона рівний:

$$\nu = \frac{\left(\frac{1}{6\mu} - \frac{1}{9K} \right)}{\left(\frac{1}{9K} + \frac{1}{3\mu} \right)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu}, \quad (4.54)$$

μ – модуль зсуву, K – коефіцієнт всебічного стиснення.

Визначимо, у яких межах може змінюватись коефіцієнт Пуассона.

Згідно формулі (4.54): при $\mu \rightarrow 0 \Rightarrow \nu \rightarrow 1/2$, при $K \rightarrow 0 \Rightarrow \nu \rightarrow -1$. Отже, коефіцієнт Пуассона, формально кажучи, може змінюватись у інтервалі від -1 до $1/2$. Однак для реальних матеріалів інтервал вузький – від 0 до $1/2$. Дійсно, важко уявити матеріал, який би при розтягу вздовж Z розширювався б і відносно інших осей. Проте теоретичної заборони на такий випадок не існує.

Матеріали з негативним коефіцієнтом Пуасона вже відкриті і називаються ауксетиками. Читач легко знайде матеріал про ауксетики у Вікіпедії (<https://en.wikipedia.org/wiki/Auxetics>). Ауксетики мають цікаві перспективи застосування (наприклад, у бронезилетах).

Продовжуючи розглядати розтяг однорідного стержня, знаходимо зв'язок між діагональними елементами тензора деформацій і напруг та порівнюємо його з відомою формою закону Гука через модуль Юнга E :

$$\frac{F}{S} = \sigma_{zz} = E \frac{\Delta l}{l} = p = E \varepsilon_{33}. \quad (4.55)$$

Таким чином,

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{9K} + \frac{1}{3\mu} \Rightarrow E = \frac{9K\mu}{3K + \mu}. \quad (4.56)$$

Отже, для опису найпростіших пружних тіл достатньо двох коефіцієнтів, які можуть виражатися один через інший за наступними формулами:

$$\begin{cases} \nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu} \\ E = \frac{9K\mu}{3K + \mu} \end{cases} \Rightarrow K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (4.57)$$

Термонапруги

Одним із найбільш практично важливих застосувань теорії пружності є прогнозування напруг. Вони виникають у складних багатофазних системах при зміні температури за рахунок різних коефіцієнтів теплового розширення для різних фаз. Зокрема, термонапруги є однією з основних причин відмов мікросхем. Розглянемо модифікацію теорії пружності у випадку, коли кожній температурі системи відповідає певна рівноважна відстань між атомами. Із загальних міркувань можна очікувати, що додатковий член вільної енергії мусить бути лінійним по температурі і по шпуру деформації. Запишемо вільну енергію на одиницю об'єму в наступному вигляді:

$$F = F_0 + \frac{K}{2} (Sp\varepsilon)^2 + \mu \sum_i \sum_k \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right)^2 - K\alpha (T - T_0) Sp\varepsilon. \quad (4.58)$$

Переходячи, як і раніше, до закону Гука через похідну від вільної енергії по деформаціях $\sigma_{ik} = \partial F / \partial \varepsilon_{ik}$, отримаємо:

$$dF = \sum_i \sum_k (\sigma_{ik}^{(0)}) d\varepsilon_{ik} - \sum_i \sum_k (K\alpha (T - T_0) \delta_{ik}) d\varepsilon_{ik}, \quad (4.59)$$

$$\sigma_{ik}(T) = \sigma_{ik}^{(0)} - K\alpha (T - T_0) \delta_{ik}, \quad (4.60)$$

$$\sigma_{ik} = -K\alpha (T - T_0) \delta_{ik} + KSp\varepsilon \delta_{ik} + 2\mu \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right). \quad (4.61)$$

Таким чином, ми отримали узагальнений закон Гука при зміні температури. Щоб з'ясувати фізичний зміст коефіцієнта α , який поки що був введений чисто феноменологічно, розглянемо випадок нульових напруг:

$$\sigma_{ik} = 0 \Rightarrow Sp\sigma = 0, \quad 0 = -3K\alpha (T - T_0) + 3KSp\varepsilon + 0.$$

Отже, ми отримуємо зв'язок деформації і температури у випадку повної релаксації термонапруг:

$$Sp\varepsilon = \alpha (T - T_0) = \frac{\Delta V}{V}. \quad (4.62)$$

Таким чином, можна трактувати α як *об'ємний коефіцієнт теплового розширення*.

§ 4.4. Рівняння пружної рівноваги

Для отримання замкнутої системи рівнянь, які визначають деформації та напруги, необхідно врахувати умови рівноваги пружного тіла. У рівновазі повинен бути кожен елемент цього тіла, тому рівняння рівноваги записується локально:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i = 0, \text{ де } i = 1, 2, 3. \quad (4.63)$$

Якщо уявити собі просторовий розподіл ізотропних напруг (тиску), то написаний вище закон легко проілюструвати. Розглянемо спочатку фізично малий об'єм ідеальної рідини у вигляді кубу. Нехай існує градієнт тиску вздовж осі x . Проекція на вісь x сили, що діє на куб, могла би складатися із шести сил (на шість граней), якби існували не лише нормальні, а й тангенційні сили. Якщо ж рідина ідеальна, і тиск діє лише нормально, як у законі Паскаля, то внесок у силу дадуть тільки дві грані, перпендикулярні осі x . Площа цих граней однакова, а тиск рівний по величині і направлений у протилежні сторони. Тому

$$F_x^{tot} = 0, F_y^{tot} = 0, F_z^{tot} = 0. \quad (4.64)$$

У реальному твердому тілі крім нормальних напруг є і тангенційні. Тому проекція результуючої сили на вісь X буде складатися вже із шести доданків:

$$\begin{aligned} F_x^{tot} = & \rho g_x a^3 + \sigma_{xx} \left(x + \frac{a}{2}, y, z \right) a^2 - \sigma_{xx} \left(x - \frac{a}{2}, y, z \right) a^2 + \\ & + \sigma_{xy} \left(x, y + \frac{a}{2}, z \right) a^2 - \sigma_{xy} \left(x, y - \frac{a}{2}, z \right) a^2 + \\ & + \sigma_{xz} \left(x, y, z + \frac{a}{2} \right) a^2 - \sigma_{xz} \left(x, y, z - \frac{a}{2} \right) a^2 = \rho a^3 \frac{d^2 x}{dt^2} = 0, \end{aligned}$$

звідки

$$\begin{aligned} 0 = & \rho g_x + \frac{1}{a} \left(\sigma_{xx} \left(x + \frac{a}{2}, y, z \right) - \sigma_{xx} \left(x - \frac{a}{2}, y, z \right) \right) + \\ & + \frac{1}{a} \left(\sigma_{xz} \left(x, y, z + \frac{a}{2} \right) - \sigma_{xz} \left(x, y, z - \frac{a}{2} \right) \right) + \frac{1}{a} \left(\sigma_{xy} \left(x, y + \frac{a}{2}, z \right) - \sigma_{xy} \left(x, y - \frac{a}{2}, z \right) \right), \\ 0 = & \rho g_x + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \end{aligned} \quad (4.65)$$

(у формулах вище не робимо різниці між σ_{ik} та σ_{ki} в силу симетричності тензора напруг)

Отже, рівняння пружної рівноваги (*основне рівняння теорії пружності*):

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho \cdot g_i = 0. \quad (4.66)$$

Зокрема проекція на вісь X сили, що діє на кубічний елемент об'єму зі стороною a , рівна

$$F_1^{tot} = a^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \sigma_{1k}}{\partial x_k} + a^3 \rho \cdot g_1 = 0. \quad (4.67)$$

Знайдемо вид рівнянь для ізотропного середовища, яке описується лише двома пружними модулями. При цьому рівняння повинні містити лише поле зміщень. Запишемо закон Гука наступним чином:

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{1+\nu} \left(\varepsilon_{ik} + \frac{\nu}{1-2\nu} Sp\varepsilon \cdot \delta_{ik} \right). \quad (4.68)$$

Тоді

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_k} + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial Sp\varepsilon}{\partial x_i} \quad (4.69)$$

(нагадаємо, що тут використано правило Ейнштейна для суми по ідексах, які повторюються).

Нагадаємо також, що $\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right)$. Підставляючи це і змінюючи

послідовність диференціювання в змішаних похідних, отримуємо:

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} &= \frac{E}{1+\nu} \frac{1}{2} \left(\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right) \right) + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial x_i} div \vec{U} = \\ &= \frac{E}{2(1+\nu)} (\Delta U_i) + \frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\partial}{\partial x_i} div \vec{U} + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial}{\partial x_i} div \vec{U}, \\ \rho \vec{g} + \frac{E}{1+\nu} \frac{1}{2} (div grad \vec{U} + grad (div \vec{U})) + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} grad (div \vec{U}) &= 0, \\ 0 = \rho \vec{g} + \frac{E\nu}{2(1+\nu)(1-2\nu)} div grad \vec{U} + \frac{E}{2(1+\nu)} grad (div \vec{U}). \end{aligned} \quad (4.70)$$

Вираз (4.70) – один із виглядів рівнянь пружної взаємодії. Можливе представлення цих рівнянь і в інших виглядах:

$$\begin{cases} rot rot \vec{U} = grad div \vec{U} - \Delta \vec{U} \\ grad div \vec{U} = \Delta \vec{U} + rot rot \vec{U} \end{cases} \quad (4.71)$$

$$grad div \vec{U} - \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} rot rot \vec{U} = \rho \vec{g} \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E(1-\nu)}. \quad (4.72)$$

Задачі на оболонки

Отримані вище загальні рівняння рівноваги твердих тіл широко застосовуються для тіл різноманітної форми і розміру – від орбітальних станцій до порожнистих наночастинок. Розглянемо типові приклади.

Задача 1. Визначити деформацію і напруги порожнистої кулі (зовнішній і внутрішній радіуси R_1 і R_2), всередині якої діє тиск p_1 , а зовні – p_2 .

Із симетрії задачі очевидно, що $rot \vec{U} = 0$. Зовнішніх сил немає, тому $grad \operatorname{div} \vec{U} = 0 \Rightarrow \operatorname{div} \vec{U} = \text{const}$.

У сферичній системі координат поле зміщень $\vec{U} = (U_r, U_\theta, U_\phi)$. Тоді

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 U_r) = \text{const} = 3A, \quad d(r^2 U_r) = 3Ar^2 dr, \quad r^2 U_r = Ar^3 + B, \quad U_r = Ar + \frac{B}{r^2}.$$

Компоненти тензора деформацій у сферичній системі координат наступним чином пов'язані із полем зміщень:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r}, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{U_r}{r}, \quad \varepsilon_{\phi\phi} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U_\phi}{\partial \phi} + \frac{U_\theta \operatorname{ctg} \theta}{r} + \frac{U_r}{r},$$

$$\varepsilon_{rr} = A + \frac{-2B}{r^3}, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = A + \frac{B}{r^3} = \varepsilon_{\phi\phi},$$

$$\sigma_{\theta\theta} = KSp\varepsilon \cdot 1 + 2\mu \left(\varepsilon_{rr} - \frac{Sp\varepsilon \cdot 1}{3} \right) = K3A + 2\mu \left(A + \frac{-2B}{r^3} - A \right) = 3AK - B \frac{4\mu}{r^3},$$

$$\sigma_{\theta\theta} = 3AK + B \frac{2\mu}{r^3} = \sigma_{\phi\phi},$$

$$Sp\sigma = 9KA + 0 = 9KA.$$

Граничні умови:
$$\begin{cases} \sigma_{rr}(R_1) = -p_1 \\ \sigma_{rr}(R_2) = -p_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 3AK - B \frac{4\mu}{R_1^3} = -p_1 \\ 3AK - B \frac{4\mu}{R_2^3} = -p_2 \end{cases}.$$

$$\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3} \right) 4\mu B = p_1 - p_2, \quad B = \frac{p_1 - p_2}{4\mu} \left(\frac{R_1^3 R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} \right), \quad A = \frac{p_1 R_1^3 - p_2 R_2^3}{3K(R_2^3 - R_1^3)}.$$

$$\frac{Sp\sigma}{3} = -p = -\frac{p_2 R_2^3 - p_1 R_1^3}{R_2^3 - R_1^3}.$$

$$\sigma_{\theta\theta} = 3KA + B \frac{2\mu}{r^3} = \frac{p_1 R_1^3 - p_2 R_2^3}{(R_2^3 - R_1^3)} + \frac{2\mu}{r^3} \cdot \frac{p_1 - p_2}{4\mu} \left(\frac{R_1^3 R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} \right),$$

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \frac{p_1 R_1^3 - p_2 R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} - \frac{4\mu}{r^3} \frac{p_1 - p_2}{4\mu} \left(\frac{R_1^3 \cdot R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} \right) = \left| \begin{matrix} p = p_1 \\ p_2 = 0 \end{matrix} \right| = \frac{p \left(R_1^3 - \frac{R_1^3}{r^3} \right)}{R_2^3 - R_1^3} = \\ &= -\frac{p R_1^3}{r^3} \cdot \frac{-r^3 + R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} = -\frac{p R_1^3 R_2^3}{r^3} \cdot \frac{\left(1 - \frac{r^3}{R_2^3} \right)}{\left(1 - \frac{R_1^3}{R_2^3} \right)}.\end{aligned}$$

Отримані формули показують, що

- 1) радіальна компонента напруг спадає до нуля на зовнішній межі оболонки, що відповідає фізичному змісту в умовах відсутності зовнішнього тиску;
- 2) тангенційна напруга несуттєво змінюється радіально в межах оболонки, але при цьому різко зростає при зменшенні товщини оболонки.

Отже, створення тонкостінної оболонки підвищує ризик руйнування навіть при відносно невеликих нормальних тисках, див. наступну задачу.

Задача 2. Відомий фізик-теоретик, один з творців квантової електродинаміки Фримен Дайсон запропонував проект найбільш ефективного використання енергії Сонця: навколо Сонця будується сферична оболонка радіусом земної орбіти із напівпровідникового матеріалу, який перетворює енергію сонячного випромінювання на електричну (https://en.wikipedia.org/wiki/Dyson_sphere). Сфера буде дуже тонкою через обмежену кількість наступних напівпровідникових матеріалів. При цьому виникає проблема стійкості такої оболонки, яка буде стягуватися гравітаційним притяганням до центру і розтягуватися сонячним тиском від центру.

Оцінити тангенційні напруги під дією сонячного випромінювання у сфері Дайсона з параметрами $m = 10^{24} \text{ кг}$, $R = 150000000 \text{ км}$, $V = 4\pi R^2 h = m/\rho$, $\rho = 7800 \text{ кг/м}^3$, $h \approx 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{p_1 R_1^3 - p_2 R_2^3}{(R_2^3 - R_1^3)} + \frac{2\mu}{r^3} \cdot \frac{p_1 - p_2}{4\mu} \left(\frac{R_1^3 R_2^3}{R_2^3 - R_1^3} \right),$$

$$\frac{Sp\sigma}{3} = -\frac{p_2 R_2^3 - p_1 R_1^3}{R_2^3 - R_1^3} = \frac{p_1 R_1^3}{3R_1^2 h} = \frac{pR}{3h},$$

$$R_2 = R_1 + h, \quad R_1 = R,$$

$$p = \frac{E}{cS} = \frac{\sigma T^4 \cdot S_{sun}}{cS}, \quad \frac{\sigma T^4 \cdot R^2_{sun}}{R^2} = 1370 \frac{B_T}{\text{м}^2},$$

$$p = 1370/c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ Па}, \quad Sp\sigma/3 = 4 \cdot 10^8 \text{ Па} = 4000 \text{ атм}.$$

Задача 3. Визначити деформацію і напруги порожнистого циліндра (зовнішній і внутрішній радіуси R_1 і R_2), всередині якого діє тиск p_1 , а зовні – p_2 .

$$\text{grad div } \vec{U} = 0, \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rU_r) = \text{const} = 2A,$$

$$rU_r = 2A \frac{r^2}{2} + B, \quad U_r = Ar + \frac{B}{r},$$

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r}, \quad \varepsilon_{\phi\phi} = \frac{1}{2} \frac{\partial U_r}{\partial \phi} + \frac{U_r}{r}, \quad \varepsilon_{\phi\phi} = A + \frac{B}{r^2}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial U_z}{\partial z}, \quad \varepsilon_{zz} = 0.$$

$$Sp\varepsilon = \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\phi\phi} + \varepsilon_{zz} = A - \frac{B}{r^2} + A + \frac{B}{r^2} + 0 = 2A,$$

$$\sigma_{ik} = KSp\varepsilon \cdot \delta_{ik} + 2\mu \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right), \quad \sigma_{rr} = K2A \cdot 1 + 2\mu \left(A - \frac{B}{r^2} - \frac{2A}{3} \cdot 1 \right),$$

$$\sigma_{\phi\phi} = K2A \cdot 1 + 2\mu \left(A + \frac{B}{r^2} - \frac{2A}{3} \cdot 1 \right), \quad \sigma_{zz} = K2A \cdot 1 + 2\mu \left(0 - \frac{2A}{3} \cdot 1 \right)$$

$$\sigma_{rr} = K2A + 2\mu \left(\frac{A}{3} - \frac{B}{r^2} \right), \quad \sigma_{\phi\phi} = K2A + 2\mu \left(\frac{A}{3} + \frac{B}{r^2} \right), \quad \sigma_{zz} = K2A - 2\mu \left(\frac{2A}{3} \right).$$

Граничні умови

$$\begin{cases} \sigma_{rr}(R_1) = -p_1 \\ \sigma_{rr}(R_2) = -p_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2AK + 2\mu \left(\frac{A}{3} - \frac{B}{R_1^2} \right) = -p_1 \quad (1) \\ 2AK + 2\mu \left(\frac{A}{3} - \frac{B}{R_2^2} \right) = -p_2 \quad (2) \end{cases}.$$

$$2\mu B \left(\frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{R_1^2} \right) = p_2 - p_1, \quad B = \frac{(p_2 - p_1) R_2^2 R_1^2}{2\mu (R_1^2 - R_2^2)}.$$

$$2AK + 2\mu \frac{A}{3} - 2\mu \frac{B}{R_1^2} = -p_1, \quad A = \frac{-p_1 + 2\mu B / R_1^2}{2K + 2\mu / 3}$$

$$A = \frac{-p_1 + 2\mu \frac{(p_2 - p_1) R_2^2}{2\mu (R_1^2 - R_2^2)}}{2K + \frac{2\mu}{3}} = \frac{-p_1 R_1^2 + p_1 R_2^2 + p_2 R_2^2 - p_1 R_2^2}{(R_1^2 - R_2^2) \left(2K + \frac{2\mu}{3} \right)} = \frac{p_2 R_2^2 - p_1 R_1^2}{(R_1^2 - R_2^2) \left(2K + \frac{2\mu}{3} \right)}.$$

$$Sp\sigma = 6KA.$$

Задача 4. Із рівноважного пружного середовища вирізали сферичне тіло радіусом R_0 , після чого куля відрелаксувала до рівноважного стану. Знайти напруги

і деформації в новому стані, якщо відомі коефіцієнт поверхневого натягу γ і всі пружні модулі.

В силу симетрії задачі: $\varepsilon_{rr} = \varepsilon = \frac{\partial U}{\partial r}$, $\varepsilon_{\phi\phi} = \varepsilon_{\theta\theta} = 0 + \varepsilon = \varepsilon$. Поле зміщень $U = \varepsilon R + const$. При $R = 0$, $U = 0 \Rightarrow const = 0$. Отже, повна вільна енергія кулі складається з двох доданків, кожен з яких є функцією деформації. Оптимальна деформація досягається тоді, коли ця повна енергія мінімальна.

$$W = \gamma \cdot 4\pi R^2 + FV$$

Густина об'ємної вільної енергії:

$$F = \frac{K}{2}(3\varepsilon)^2 + \mu\left(\varepsilon - \frac{3\varepsilon}{3}\right)^2 + 0 + 0 = \frac{9K}{2}\varepsilon^2$$

$$W = \gamma \cdot 4\pi R_0^2(1+\varepsilon)^2 + \frac{9K}{2}\varepsilon^2 \frac{4}{3}\pi R_0^3(1+\varepsilon)^3$$

$$R = R_0(1 + \varepsilon)$$

Запишемо умову екстремуму:

$$\frac{\partial W}{\partial \varepsilon} = 2\gamma \cdot 4\pi R_0^2(1 + \varepsilon) + 6K\pi R_0^3 2\varepsilon \approx 0; \quad 4\gamma(1 + \varepsilon) + 6K\varepsilon R_0 = 0;$$

$$\varepsilon = -\frac{4\gamma}{4\gamma + 6KR_0} = -\frac{2\gamma}{2\gamma + 3KR_0}; \quad Sp\sigma = 3KSp\varepsilon = 3K \frac{-6\gamma}{2\gamma + 3KR_0} = -3p$$

$$p = \frac{6\gamma}{2\gamma + 3KR_0} \approx \frac{2\gamma}{R_0} - \text{тиск Лапласа.}$$

Таким чином, вираз для тиску Лапласа в пружних тілах може бути знайдений як результат оптимізації повної енергії обмеженого пружного тіла з урахуванням об'ємної пружної енергії та енергії вільної поверхні.

§ 4.5. Приклад застосування рівняння рівноваги. Дослід Блеха

Окрім термонапруг, ще однією вагомою причиною відмови інтегральних мікросхем у комп'ютерах, мобільних телефонах та інших мікроелектронних пристроях є електроміграція. Наголошуємо, що *електроміграція* – це не електричний струм сам по собі (рух електронів), а рух атомів (іонів), спричинений електричним полем і електричним струмом. Явище електроміграції було передбачене в кінці 50-х років минулого століття, але стало реальною практичною проблемою в 70-ті роки.

Для уточнення фізичної природи явища електроміграції Блехом було проведено такий дослід, схему якого зображено на рис. 4.5. На провідну підкладку з нітриду титану було нанесено в один ряд тонкі смужки алюмінію, довжина яких

збільшувалась від смужки до смужки. Через цю систему пропускали електричний струм високої густини. Оскільки опір алюмінію суттєво нижчий, ніж опір нітриду титану, то алюмінієві смужки слугували шунтами, через які проходив практично увесь струм. При цьому із найкоротшими смужками, на перший погляд, нічого не траплялося, а інші смужки, починаючи з певної критичної довжини, зазнавали необоротних змін: на ближчій до катода (–) частині смужка роз’їдалася, а на ближчій до анода (+) – виникали бугри, внаслідок чого в цілому смужка починала рухатись вздовж напрямку руху електронів, як гусінь. Величина критичної довжини виявилася обернено пропорційною густині струму.

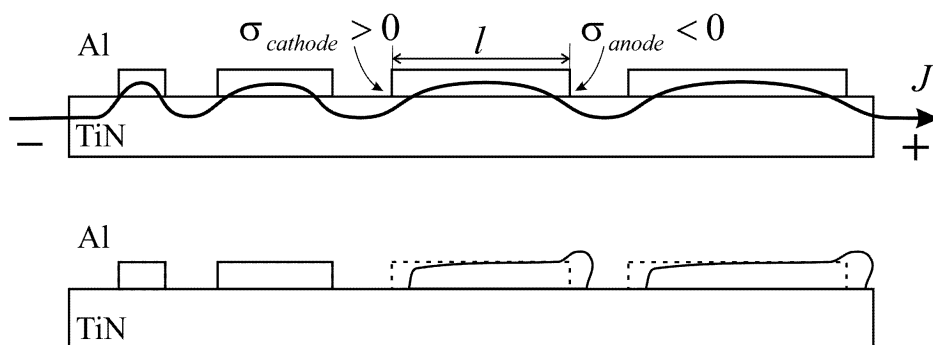


Рис. 4.5. Ілюстрація досліду Блеха

Теоретичне пояснення досліду Блеха дав Набарро. Атоми алюмінію – це фактично позитивно заряджені іони, оскільки вони віддали «у спільне користування» по три електрони. На кожен із цих іонів діє три сили – електростатична кулонівська сила, механічна сила електронного вітру і сила, викликана градієнтом напруг. Відсутність змін у смужці алюмінію означає, що всі три сили знаходяться в рівновазі.

Електростатична кулонівська сила (e – заряд електрона, Z^{el-st} – заряд мігруючого іона, E_x – проекція напруженості електричного поля)

$$F_x^{el} = Z^{el-st} e E_x \quad (Z^{el-st} > 0) \quad (4.73)$$

діє на позитивні іони алюмінію з боку електричного поля і направлена від + до – (від анода до катода).

Сила електронного вітру обумовлена розсіюванням електронів на іонах, при якому дрейфуючі електрони передають свій імпульс дефектам решітки, тобто, в першу чергу, іонам, які відхилилися від своїх рівноважних положень. Хантінгтон (США) і Фікс (СРСР) у кінці 50-х років минулого століття показали, що ця сила суттєво більша електростатичної, а її величину можна формально представити як електростатичну:

$$F_x^{mech} = Z^{wind} eE_x, Z^{wind} < 0. \quad (4.74)$$

Для більшості металів Z^{el-st} додатне і має значення від 1 до 3, а Z^{wind} від'ємне і по величині більше 10. Тому природно ввести ефективний заряд, який включає комбінацію механічної і електростатичної сили:

$$Z^* = Z^{wind} + Z^{el-st}, Z^* < 0. \quad (4.75)$$

Під дією результуючої сили електронного вітру і протилежно направленої електростатичної сили, іони алюмінію намагаються дрейфувати до аноду, а вакансії – відповідно, до катоду. Отже, біля катоду алюмінієва смужка зазнає розтягу внаслідок накопичення вакансій, а біля аноду – стиснення внаслідок накопичення атомів (і збіднення по вакансіях). Таким чином, між катодним і анодним кінцями смужки виникає градієнт напруг. Якщо під σ розуміти компонент тензора напруг вздовж осі X , то повна сила, що діє на атом, виявляється рівною

$$F_x^{tot} = (Z^{wind} + Z^{el-st}) eE_x + \Omega \partial \sigma / \partial x = Z^* e \rho j_x + \Omega \partial \sigma / \partial x. \quad (4.76)$$

Поки напруги не дуже великі, вони можуть бути визначені із умови рівноваги, оскільки алюміній покритий оксидною плівкою, яка стримує рух смужки. Якщо напруги не перевищують певну межу, то:

$$F_x = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial x} = - \frac{Z^* e \rho j_x}{\Omega}, \quad (4.77)$$

Інтегруючи по всій довжині l смужки (рис. 4.5), маємо

$$\sigma_{anode} - \sigma_{cathode} = - \frac{Z^* e \rho j_x l}{\Omega}, \quad (4.78)$$

$$-j_x = \frac{(\sigma_{cathode} - \sigma_{anode}) \Omega}{(-Z^*) e \rho} \Leftrightarrow |j_x| = \frac{|\Delta \sigma| \Omega}{|Z^*| e \rho}. \quad (4.79)$$

Тут враховано, що знак ефективного заряду від'ємний, технічний напрям струму – від катода до анода. Розтягуючі напруги на катоді означають додатне значення величини σ , а стискаючі напруги на аноді – від'ємне значення σ (рис. 4.5). Якщо напруга на одному з кінців смужки перевищує критичну, то оксидна плівка рветься і напруги релаксують шляхом «вичавлювання» алюмінію на анодному кінці, а рух смужки стає необоротним. Отже, спрощені міркування Набарро дають змогу передбачити так званий критичний добуток струму на довжину $j l_{cr}$, пропорційний критичній напрузі, яка руйнує оксидну плівку:

$$j l < \frac{\sigma_{cr} \Omega}{|Z^*| e \rho} = j l_{cr}, \quad (4.80)$$

де σ_{cr} визначається властивостями оксидної плівки (для оксидної плівки алюмінію σ_{cr} приблизно становить 10^8 Па). Добуток $j l_{cr}$ є основним технологічним параметром, що визначає схильність до електроміграції і, відповідно, до відмови.

§ 4.6. Дифузійна повзучість

Модель Набарро–Херінга

Ще один приклад застосування елементарних формул теорії пружності дає модель дифузійної високотемпературної повзучості. Відомо, що для здійснення пластичної (тобто необоротної) деформації необхідно, щоб напруга перевищувала межу пружності. Це пов'язано із подоланням так званого бар'єру Пайерлса при рухові дислокацій. Водночас навіть набагато менші за цей бар'єр напруги здатні викликати необоротну деформацію решітки, якщо вони діють достатньо довго. Таку безбар'єрну (непорогову) деформацію називають **повзучістю**. Вона пов'язана із дифузійною міграцією атомів. (Грубо кажучи, якщо натискати пальцем на стіл протягом мільярдів років, то через деякий (хоч і дуже довгий) час цей стіл продавиться.)

Набарро і Херрінг запропонували найпростішу модель дифузійної повзучості одного зерна. Нехай кристалічне зерно має форму прямокутного паралелепіпеда, який стискається по вертикалі і розтягується по горизонталі (рис. 4.6). Конкретний вираз для швидкості деформації під дією сили можна отримати як мінімум двома способами. У першому способі слід стежити за атомами, а в другому – за вакансіями.

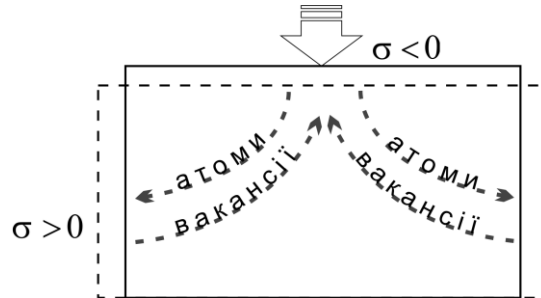


Рис. 4.6. Зерно кристала прямокутної форми, на яке діють сили розтягу і стиску в різних вимірах

Перший спосіб. Розглянемо рух атомів. Потік атомів речовини під дією зовнішньої сили F виражається формулою Нернста–Ейнштейна

$$\vec{j} = -\frac{1}{\Omega} D \vec{\nabla} C + \frac{1}{\Omega} \frac{CD}{kT} F. \quad (4.81)$$

Оскільки концентрація в однокомпонентній системі постійна і рівна одиниці, то перший доданок у (4.81) рівний нулю. Другий доданок пропорційний силі, яка, у свою чергу, пропорційна градієнту напруг між вертикальними і горизонтальними гранями зерна. Вираз для потоку атомів від горизонтальної до вертикальної грані можна грубо наблизити як

$$j = \frac{CD}{\Omega kT} \left(\Omega \frac{\Delta\sigma}{l} \right) = \frac{D}{kT} \left(\frac{\Delta\sigma}{l} \right). \quad (4.82)$$

Оцінивши потік, можна оцінити і швидкість руху граней, і швидкість деформації. Вираз $jSdt$ описує кількість атомів, які покидають верхню грань і переходять на бічну за час dt . Добуток цієї величини на атомний об'єм дає об'єм речовини, що перетікає з верхньої грані на бічну. Відношення цього об'єму до площі перерізу дає зміщення грані або зміну абсолютної деформації: $dx = (jSdt)\Omega/S$. Тоді швидкість руху граней:

$$v = dx/dt = \Omega j = \frac{\Omega D}{kT} \frac{\Delta\sigma}{l}. \quad (4.83)$$

Зміна відносної деформації

$$d\varepsilon = dx/l = jdt\Omega/l.$$

Швидкість відносної деформації

$$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt = j\Omega/l = \frac{\Omega D}{kT} \frac{\Delta\sigma}{l^2}. \quad (4.84)$$

Враховуючи, що коефіцієнт самодифузії задовольняє закону Ареніуса, можемо оцінити швидкість деформації для зерна міді розміром $l = 10 \text{ мкм}$ під дією напруги $\sigma = 10^7 \text{ Па}$ при температурі $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. З таблиць знаходимо, що коефіцієнт самодифузії нікелю при заданій температурі $D = 2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Підстановка у формулу (4.84) дає $\dot{\varepsilon} = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, тобто під дією тиску 100 атм мідний зразок може деформуватися внаслідок повзучості на 50 % приблизно за 14 годин.

Другий спосіб. Розглянемо тепер міграцію вакансій. Як відомо із курсу термодинаміки і статистичної фізики, рівноважна концентрація вакансій (кількість вакансій в одиниці об'єму) залежить не лише від температури, а й від тиску:

$$n_v = n \exp\left(-\frac{E_v + p\Omega}{kT}\right), \text{ де } n = \frac{1}{\Omega} - \text{кількість вузлів решітки в одиниці об'єму. Біля}$$

горизонтальної грані вона менша, бо вакансіям важче народжуватись, а біля вертикальної грані – більша, бо розтяг сприяє народженню вакансій. В обох випадках відношення $p\Omega/kT$ набагато менше одиниці, тому експоненційну залежність можна розкласти в ряд:

$$-p = \sigma, n_v = nC_{v0} \exp\left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \approx nC_{v0} \exp\left(1 + \frac{\sigma\Omega}{kT}\right), \quad (4.85)$$

де C_{v0} - частка вакансій при $p=0$.

У результаті концентрації вакансій біля горизонтальної (яка зазнає тиску) і вертикальної граней виявляються приблизно рівними наступним величинам:

$$n_{v1} = nC_{v0} \exp\left(1 + \frac{\sigma_1\Omega}{kT}\right), n_{v2} = nC_{v0} \exp\left(1 + \frac{\sigma_2\Omega}{kT}\right). \quad (4.86)$$

Потік вакансій пропорційний різниці цих концентрацій, поділений на середню відстань між гранями, і пропорційний коефіцієнту дифузії вакансій:

$$j_v \cong D_v \frac{n_{v2} - n_{v1}}{l} = D_v \frac{nC_{v0} \frac{\Omega}{kT} (\sigma_2 - \sigma_1)}{l} = \frac{D}{kT} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{l}. \quad (4.87)$$

В останньому перетворенні враховано те, що добуток концентрації вакансій на коефіцієнт дифузії вакансій приблизно дорівнює коефіцієнту самодифузії атомів. Потік атомів дорівнює потоку вакансій з протилежним знаком. У результаті отримуємо для деформації той же вираз, що і в першому способі.

РОЗДІЛ 5 ДИСЛОКАЦІЇ ТА ПЛАСТИЧНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ

§ 5.1. Теоретична оцінка міцності за Френкелем

У процесі прикладення незначних зовнішніх сил до твердих тіл у них виникають пружні деформації, котрі зникають після зняття навантажень. При цьому форма і розміри тіл повертаються в стан до деформації. Проте, якщо сили, що викликають деформації, перевищують певне критичне значення σ_{st} , то виникає пластична деформація, котра характеризується тим, що після зняття навантажень у тілі залишаються необоротні зміни (рис. 5.1). Тому вказане критичне значення називають *межею пружності* (yield strength).

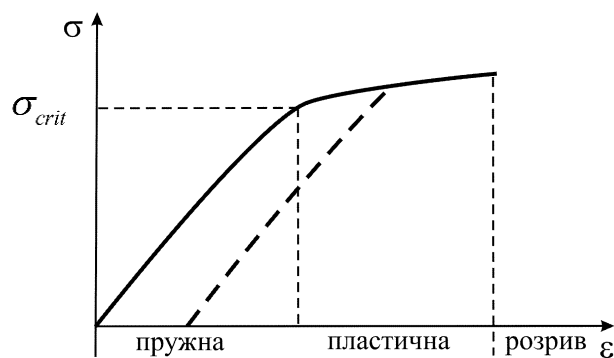


Рис. 5.1. Залежність між напруженням і деформацією при пружній і пластичній деформаціях (пунктиром показана залишкова деформація після зняття напруги)

Експериментальне значення межі пружності (максимальної напруги, вище якої деформація стає пластичною) для типових реальних металів складає кілька сотень атмосфер. При цьому виявилось, що пластична деформація насправді зводиться до низки зсувів під кутом до напрямку дії зовнішньої сили, а ці зсуви відбуваються вздовж так званих *площин легкого ковзання*. Зазвичай, вони являють собою площини з високою густиною атомів.

Для пластичних деформацій вздовж площин легкого ковзання існує критична напруга, вище якої зсув однієї площини відносно іншої стає необоротним. Щоб оцінити значення цієї критичної напруги, Френкель розглянув ідеальний кристал під дією зсувних напруг (рис. 5.2) і припустив, що при спробі зсунути один прошарок відносно іншого потенціальна енергія кожного атома змінюється за законом

$$U(x) = U_m \sin^2 \frac{\pi x}{a}. \quad (5.1)$$

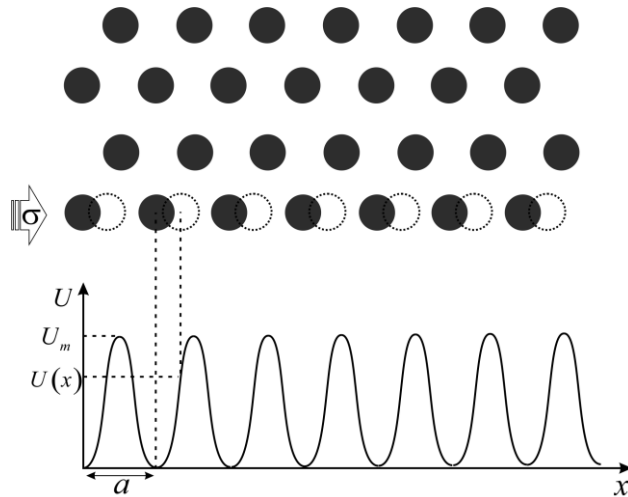


Рис. 5.2. Ідеальний кристал під дією зсувних напруг σ і відповідний періодичний потенціальний рельєф у теоретичній моделі Френкеля

Припустимо, що під дією сили відбувається часткова зсувна деформація на відстань x відносно сусіднього атомного прошарку. Внаслідок деформації виникає протидіюча пружна сила, яка в моделі Френкеля визначиться як

$$F_x = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -2U_m \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \left(\frac{\pi}{a}\right) = -\frac{U_m \pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right). \quad (5.2)$$

Тангенційна напруга, яка при цьому виникає в кристалі, визначається як сила на одиницю площі:

$$\sigma = -\sigma_{crit} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right),$$

де $\sigma_{crit} = U_m \pi / aS_0$, S_0 – площа, що припадає на один атом площини зсуву.

Величину σ_{crit} називають межею міцності, оскільки це максимальна напруга протидіючої сили, яку може створити кристал для зупинки деформації (вона досягається при $x = a/4$). Якщо зовнішня напруга більша за σ_{crit} , то рівновага вже

неможлива і зсув стає не лише необоротним, а й зростаючим у часі. Отже, для необоротності внутрішньої деформації необхідно, щоб зовнішня сила $\sigma^{external}$ була більшою межі міцності σ_{crit} :

$$\sigma^{external} \geq \sigma_{crit} \text{ (умова руйнування кристалу)}. \quad (5.3)$$

Значимо, що в моделі Френкеля необоротна деформація, почавшись, закінчується лише після руйнування кристалу. У реальних кристалах це не так. Пластична деформація починається на межі пружності, а руйнування на межі міцності.

При малих деформаціях ($x \ll a$) можна використати наближення $\sin \alpha \approx \alpha$. Тоді зовнішня сила $\sigma = -\sigma_{crit} 2\pi x/a$ може бути представлена через деформацію $\varepsilon = x/d$ (d – міжплощинна відстань):

$$\sigma = -\frac{\sigma_{crit} 2\pi d}{a} \varepsilon. \quad (5.4)$$

Як відомо, закон Гука для зсуву має вигляд:

$$\sigma^{elastic} = -\mu \varepsilon, \text{ (} \mu \text{ – модуль зсуву, shear modulus)}. \quad (5.5)$$

Отже,
$$\mu = \frac{\sigma_{crit} 2\pi d}{a},$$

тобто
$$\sigma_{crit}^{theor} = \frac{\mu a}{2\pi d}. \quad (5.6)$$

Це і є теоретична оцінка межі міцності за Френкелем. Вона перевищує експериментальні значення межі міцності для реальних металів десь у тисячу разів: $\mu a / (2\pi d) \sim 10^{10} \text{ Па}$.

§ 5.2. Вектор Бюргерса. Класифікація дислокацій

Виявилось, що експериментальні значення критичної напруги значною мірою відрізняються від теоретичних значень, отриманих за моделлю Френкеля. Тому був запропонований дещо інший механізм пластичної деформації, пов'язаний з рухом у кристалічній решітці певних лінійних дефектів – *дислокацій*.

Історія поняття дислокації досить драматична. Їх передбачили теоретично на початку 30-х років ХХ століття, але до 50-х років вважали «математичними вправами теоретиків». Лише розвиток просвічуючої електронної мікроскопії плюс існування дислокаційних атмосфер (скупчень домішкових атомів, які декорують дислокацію) перетворив дислокації на ключове поняття фізики реальних кристалів. На сьогоднішній день без поняття дислокації неможливо пояснити ні явище пластичної деформації, ні явище росту кристалів з пересиченої рідини, ні електричний опір полікристалічних металів тощо. Ідея дислокації досить проста і відома з побуту як «ідея складки»: якщо необхідно пересунути по підлозі важкий

килим, то на ньому формують складку, яку проганяють по всій довжині килима; при цьому в кожен момент часу рухається лише мала частина килима в районі складки, але зрештою весь килим посувається. Дислокація (принаймні, один із її видів – крайова дислокація) і є такою складкою в кристалі, адже посунути мільйон раз по одному атому на одну атомну відстань набагато легше, ніж посунути одночасно відразу мільйон атомів на ту ж саму відстань.

Дислокація – це лінійний дефект, тобто математично це лінія, окіл якої називається *ядром дислокації*. У цьому ядрі атоми зміщені зі своїх положень рівноваги (вузлів ґратки) так само, як ділянки килима підняті над підлогою. Під дією зовнішньої сили атоми в ядрі дислокації стають на місце «нормальних» атомів, а бувші «нормальні» атоми зміщуються і стають ядром зсунутої дислокації. Для переміщення вже зсунутого атома в нормальне положення потрібні набагато менша енергія і суттєво менша сила, ніж для переміщення такого ж атома із одного рівноважного стану в інший (як у моделі Френкеля – з однієї потенціальної ями в сусідню таку ж). Звичайно, навіть для невеликого зсуву атомів при русі дислокації теж потрібно долати певний потенціальний бар'єр (*бар'єр Пайєрлса*), однак він набагато нижчий, ніж описаний вище бар'єр Френкеля.

За способом створення і за напрямками можливого руху розрізняють крайові і гвинтові дислокації (рис. 5.3, а також дислокації змішаного типу).

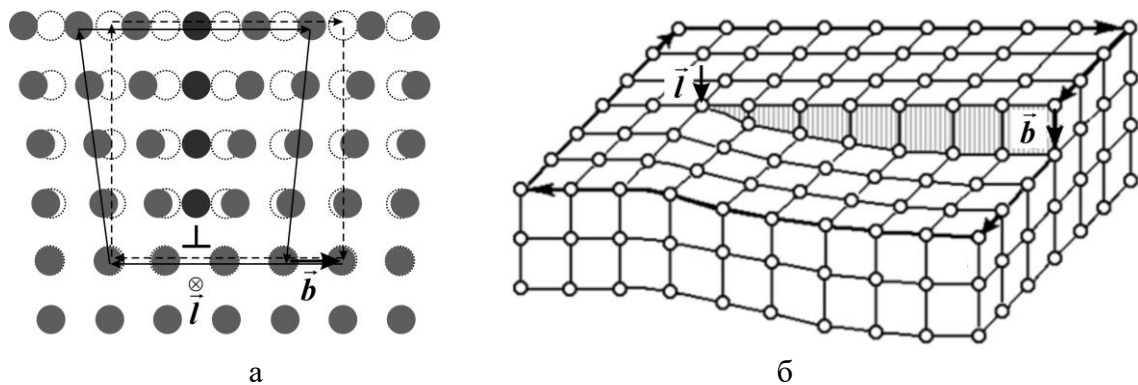


Рис. 5.3. Схема крайової (а) і гвинтової (б) дислокацій. Вектор \vec{b} – вектор Бюргерса, вектор \vec{l} – одиничний вектор вздовж лінії дислокації.

Крайова дислокація – це результат видалення однієї напівплощини із кристалічної ґратки в середині кристала або (еквівалентно) додавання однієї напівплощини (екстраплощини). Екстраплощина не обов'язково обрізається по прямій лінії. В атомному масштабі, найчастіше – це почережні відрізки і сходинки (кінки). В огрубленому (континуальному) масштабі – це неперервна гладка лінія з перегинами.

Гвинтову дислокацію можемо уявити таким чином: подумки зробимо надріз кристала по площині і зрушимо одну його частину щодо іншої по цій площині на один період решітки паралельно краю надрізу. При цьому лінія спотворення піде уздовж краю розрізу. Цю лінію і називають гвинтовою дислокацією. Спотворення просторової решітки кристала полягає в тому, що контур, який до створення дислокації був замкнутим, стає гвинтовою лінією, тобто рух по ньому подібний до руху гвинтовими сходами – через кожен оберт відбувається зміщення на одну міжплощинну відстань (вгору чи вниз залежно від напрямку обходу).

Вектор Бюргерса

Вектор Бюргерса \vec{b} є кількісною характеристикою, що описує зсув кристалічної ґратки навколо дислокації. Власне, саме вектор Бюргерса і його орієнтація відносно лінії дислокації визначають тип дислокації і можливі площини руху дислокації в кристалі.

Вектор Бюргерса \vec{b} – це фактично вектор нев'язки контуру, який (контур) був би замкнутим в ідеальному кристалі і який отримує нев'язку завдяки дислокації (рис. 5.3).

Говорять, що дислокація «розрізає» початково ідеальну структуру кристалу. При цьому вектор Бюргерса з'єднує утворені точки розриву.

Для крайової дислокації вектор Бюргерса завжди перпендикулярний лінії дислокації \vec{l} :

$$\vec{b} \perp \vec{l}. \quad (5.7)$$

Для гвинтової дислокації вектор Бюргерса направлений вздовж лінії гвинтової дислокації і завжди паралельний лінії дислокації \vec{l} :

$$\vec{b} \parallel \vec{l}. \quad (5.8)$$

Площину, побудовану на векторах \vec{b} і \vec{l} , називають **площиною ковзання**. Тобто дислокація може здійснювати так званий консервативний рух лише в цій площині. Для крайової дислокації площина ковзання зафіксована векторами взаємно перпендикулярними векторами \vec{b} і \vec{l} , для гвинтової $-\vec{b}$ і \vec{l} паралельні і тому вона має безліч площин ковзання. Якщо вектор Бюргерса і лінія дислокації утворюють непряий і ненульовий кут, то дислокація називається **змішаною**.

Крім консервативного руху в площині ковзання, дислокація може «переповзати» або «сходити» (англомовний термін «climb» взятий із альпінізму) – цей неконсервативний рух є набагато повільнішим і пов'язаний із народженням і/або анігіляцією дефектів на дислокаційних кінках. Саме він обумовлює, наприклад, відомий ефект Кіркендала при взаємній дифузії.

Густина дислокацій

Головною кількісною характеристикою дислокацій є густина, способи визначення якої в теорії й експерименті відрізняються.

Експериментально густина дислокацій вводиться як кількість дислокаційних ліній N , що перетинають одиничну площу всередині кристалу або одиницю площі поверхні (при травленні визначається кількістю ямок травлення):

$$\rho_{\text{exper}} = N/S. \quad (5.9 \text{ a})$$

Теоретично густина дислокацій вводиться як сумарна довжина дислокацій L (см), що знаходяться в одиниці об'єму (см³) кристала:

$$\rho_{\text{theor}} = L/V. \quad (5.9 \text{ b})$$

Експериментальне і теоретичне значення густини співпадають строго лише для системи паралельних дислокацій і, можливо, для системи повністю хаотично розташованих дислокацій. В інших випадках рівність справедлива лише за порядком величини.

Відомо, що міцність залежить від густини дислокацій (рис. 5.4). Теоретична межа міцності в десятки і сотні разів перевищує значення, виміряні при випробуванні реальних зразків. З'ясувалося, що причиною розбіжності є внутрішні та поверхневі дефекти кристалів.

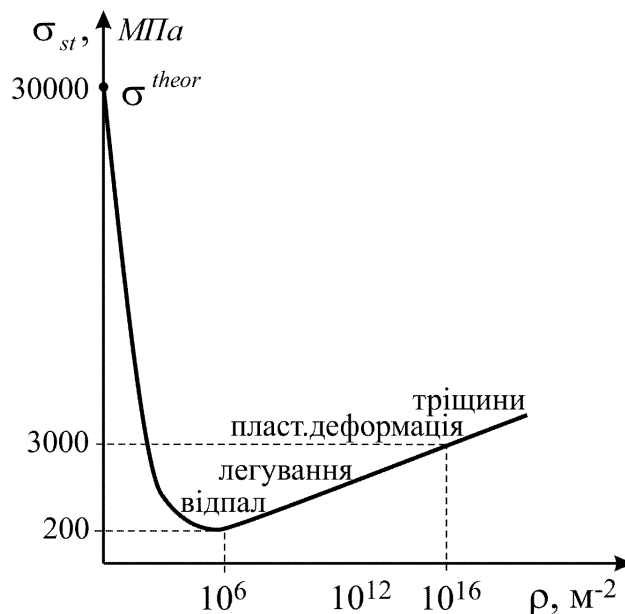


Рис. 5.4. Типова залежність межі міцності кристала від густини дислокацій (крива Бочвара–Одинга)

У процесі пластичної деформації металів народжуються нові дислокації, тобто збільшується їх густина і вони починають заважати рухатися одна одній («ліс» дислокацій). У результаті зрушити дислокації важче, тому міцність збільшується.

Процес народження дислокаційних петель описується механізмом Франка–Ріда (у цьому механізмі дислокація, закріплена між двома стопорами, вигинається

під дією зовнішньої сили аж до утворення і відриву чергової петлі, після чого все починається спочатку).

Пружне поле навколо дислокацій. Енергія дислокацій

У кристалічній решітці найбільші зміщення виникають біля дислокації. Тому, очевидно, що з дислокаціями пов'язане пружне поле. Розрахуємо це поле, використовуючи методи, які застосовувались у розділі про теорію пружності.

Пружне поле крайової дислокації

Розглянемо прямолінійну крайову дислокацію, яка розташована вздовж вісі Z , у координатній системі

$$x = x_1, \quad y = x_2, \quad z = x_3.$$

Компоненти тензора напруг навколо крайової дислокації:

$$\sigma_{xx} = -A \frac{(3x^2 + y^2)y}{(x^2 + y^2)^2}, \quad \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = A \frac{(x^2 - y^2)x}{(x^2 + y^2)^2}, \quad (5.10)$$

$$\sigma_{yy} = A \frac{(x^2 - y^2)y}{(x^2 + y^2)^2}, \quad \sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}). \quad (5.11)$$

Використовуючи закон Гука, отримаємо:

$$A = \frac{\mu |\vec{b}|}{2\pi(1-\nu)}, \quad (5.12)$$

де μ – модуль зсуву.

При цьому умова рівноваги (див. Розділ 4):

$$\sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0. \quad (5.13)$$

У циліндричних координатах r, φ, z декартові компоненти тензора напруг мають такий вигляд:

$$\sigma_{xx} = \frac{-A}{r} \sin \varphi (2 \cos^2 \varphi + 1), \quad (5.14)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{A}{r} \sin \varphi (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi), \quad (5.15)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{A}{r} \cos \varphi (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi). \quad (5.16)$$

Для циліндричних компонентів тензора напруг $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$, $z = z$:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} = -\frac{A}{r} \sin \varphi, \quad (5.17)$$

$$\sigma_{r\varphi} = \sigma_{\varphi r} = \frac{A}{r} \cos \varphi, \quad (5.18)$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\varphi\varphi}). \quad (5.19)$$

Формули (5.10) і (5.11) дають нам можливість зробити висновок про характер деформації кристала, що має дислокацію. Знак «-» і «+» у σ_{xx} і σ_{yy} вказують, відповідно, на стиснення або розтяг кристала в даній області. Якщо $y > 0$, то $\sigma_{xx} < 0$ означає, що частина кристала, яка містить дислокацію, є стиснутою уздовж напрямку X. Від'ємні значення для σ_{yy} (стиснутість) відповідають кутам $-\frac{\pi}{4} < \varphi < \frac{\pi}{4}$ і $\frac{3\pi}{4} < \varphi < \frac{5\pi}{4}$.

Пружне поле гвинтової дислокації

Розглянемо гвинтову дислокацію з вектором Бюргера \vec{b} , яка розташована вздовж вісі Z і зміщується лише вздовж цієї вісі:

$$U_x = 0, U_y = 0, U_z = b \frac{\varphi}{2\pi}.$$

У циліндричних координатах:

$$U_r = 0, U_\varphi = 0, \varepsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r} = 0, \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{1}{r} \frac{\partial U_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{U_r}{r} = 0, \varepsilon_{zz} = \frac{\partial U_z}{\partial z} = 0, \quad (5.20)$$

$$2\varepsilon_{\varphi z} = 2\varepsilon_{z\varphi} = \frac{1}{r} \frac{\partial U_z}{\partial \varphi} + \frac{\partial U_\varphi}{\partial z} = \frac{b}{2\pi r}, \varepsilon_{\varphi z} = \varepsilon_{z\varphi} = \frac{b}{4\pi r}, \quad (5.21)$$

$$2\varepsilon_{rz} = \frac{\partial U_r}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial r} = 0, \varepsilon_{rz} = \varepsilon_{zr} = 0, \quad (5.22)$$

$$2\varepsilon_{r\varphi} = \frac{\partial U_\varphi}{\partial r} - \frac{U_\varphi}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \varphi} = 0, \varepsilon_{r\varphi} = \varepsilon_{\varphi r} = 0, \quad (5.23)$$

$$\sigma_{rr} = KSp\varepsilon \cdot 1 + 2\mu \left(\varepsilon_{rr} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \cdot 1 \right) = 0, \sigma_{\varphi\varphi} = 0, \sigma_{zz} = 0, \quad (5.24)$$

$$\sigma_{\varphi z} = 0 + 2\mu(\varepsilon_{\varphi z} - 0) = 2\mu\varepsilon_{\varphi z} = \frac{\mu b}{2\pi r} = \sigma_{z\varphi}, \sigma_{r\varphi} = 0, \sigma_{rz} = 0. \quad (5.25)$$

Компоненти $\sigma_{\varphi z}$ і $\sigma_{z\varphi}$ відмінні від нуля.

У декартовій системі координат:

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = -\frac{b}{4\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{b}{4\pi} \frac{\sin \varphi}{r}, \quad (5.26)$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{b}{4\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{b}{4\pi} \frac{\cos \varphi}{r}, \quad (5.27)$$

всі інші нуль.

Тоді

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{\mu b \sin \varphi}{2\pi r}, \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \frac{\mu b \cos \varphi}{2\pi r}. \quad (5.28)$$

Формули (5.26), (5.27) і (5.28) означають, що у твердому тілі, яке містить гвинтову дислокацію, відсутні нормальні компоненти напруги, тобто відбувається не стиснення або розтяг, а лише зсув.

Енергія дислокацій

Густина енергії пружного поля, створеного гвинтовою дислокацією:

$$F = \frac{K}{2} (Sp\varepsilon)^2 + \mu \sum_i \sum_k \left(\varepsilon_{ik} - \frac{Sp\varepsilon}{3} \delta_{ik} \right)^2, \quad (5.29)$$

$$F = 2\mu \left(\frac{b}{4\pi r} \right)^2 = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2}. \quad (5.30)$$

Отже, енергія пружного поля дислокацій:

$$E = \int_0^{2\pi} \int_{r_e}^R \int_0^l F r dr d\phi dz = 2\pi l \frac{\mu b^2}{8\pi^2} \ln \frac{R}{r_e} = \frac{l\mu b^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_e}, \quad (5.31)$$

де R – половина відстані до сусідньої дислокації, r_e – радіус ядра дислокації, довжина дислокації l .

При цьому

$$R \sim 1/\sqrt{\rho}, \quad r_e = b. \quad (5.32)$$

Якщо в нескінченному кристалі створити одну дислокацію, то навіть на одиницю довжини цієї дислокації буде припадати нескінченна енергія.

Формулу (5.25) підставляємо в (5.24) і отримуємо для гвинтової дислокації:

$$E \sim l\mu b^2, \quad \frac{E}{V} = \mu b^2 \frac{\sum l}{V} = \mu b^2 \rho = 10^5 \text{ Дж/м}^3. \quad (5.33)$$

Для крайової дислокації можна показати, що

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_e}. \quad (5.34)$$

Сили взаємодії між дислокаціями

Поле напруги в кристалі створює сили, що діють на дислокації. Сила, що діє на одиницю довжини

гвинтової дислокації $\Phi_x = b\sigma_{yz}^{зОВН}$, $\Phi_y = -b\sigma_{xz}^{зОВН}$, $\Phi_z = 0$; (5.35)

крайової дислокації $\Phi_x = b\sigma_{xy}^{зОВН}$, $\Phi_y = -b\sigma_{yy}^{зОВН}$, $\Phi_z = 0$, (5.36)

де b – вектор Бюргерса, $\sigma_{yz}^{зОВН}$, $\sigma_{xy}^{зОВН}$, $\sigma_{xz}^{зОВН}$, $\sigma_{yy}^{зОВН}$ – елементи тензорів напруг зовнішнього по відношенню до дислокації пружного поля.

Розглянемо дві паралельні гвинтові дислокації

Запишемо силу, що діє на одиницю довжини дислокацій вздовж гвинтової дислокації по осі X :

$$\Phi_{x^{1 \rightarrow 2}} = b \frac{\mu b \cos \varphi}{2\pi r} = \frac{\mu b^2 \cos \varphi}{2\pi r}. \quad (5.37)$$

Запишемо силу, що діє на одиницю довжини дислокацій вздовж гвинтової дислокації по осі Y :

$$\Phi_{y^{1 \rightarrow 2}} = -b \left(-\frac{\mu b \sin \varphi}{2\pi r} \right) = \frac{\mu b^2 \sin \varphi}{2\pi r}. \quad (5.38)$$

Отже, загальна сила:

$$\vec{\Phi} = \frac{\mu b^2 \vec{r}}{2\pi r^2}. \quad (5.39)$$

Можливі випадки:

- 1) паралельні дислокації відштовхуються, якщо їхні вектори Бюргерса паралельні $\vec{b}_1 \uparrow \uparrow \vec{b}_2$;
- 2) паралельні дислокації відштовхуються, якщо їхні вектори Бюргерса антипаралельні $\vec{b}_1 \uparrow \downarrow \vec{b}_2$.

Розглянемо дві крайові дислокації

Сила, що діє на одиницю довжини дислокацій вздовж осей X і Y :

$$\Phi_{x^{1 \rightarrow 2}} = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{(x^2 - y^2)x}{(x^2 + y^2)^2}, \quad (5.40)$$

$$\Phi_{y^{1 \rightarrow 2}} = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{(3x^2 + y^2)y}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (5.41)$$

§ 5.3. Модель Френкеля–Конторової

Розглянемо детальніше зсув, спричинений рухом крайової дислокації у кристалічній решітці. Вперше це питання було розглянуто Френкелем і Конторовою (1938).

У даній моделі розглядається «атомний ланцюжок на шифері». У бездефектному випадку атоми мають однакову масу і знаходяться в жолобах «шифера» на відстані a один від одного. Крім взаємодії з «шифером», атоми ще зв'язані між собою пружинками, які є недеформованими якраз при довжині a (рис. 5.5, вгорі). Дефект означає, що в N жолобів втиснули $N+1$ атом, внаслідок чого в одному з жолобів завжди знаходиться «зайвий» атом (рис. 5.5, стан $S1$). Такий дефект намагається витіснити сусіда і, якщо це йому вдається, зміститися в рівноважне положення (жолоб «шифера»). При цьому його сусід стає «тимчасово зайвим», поки не витіснить вже свого сусіда. Кожне витіснення реалізується через подолання сідлової симетричної конфігурації – стан $S2$ на рис. 5.5. В одновимірному випадку подібний дефект називають краудіоном (англ. «crowd» – натовп).

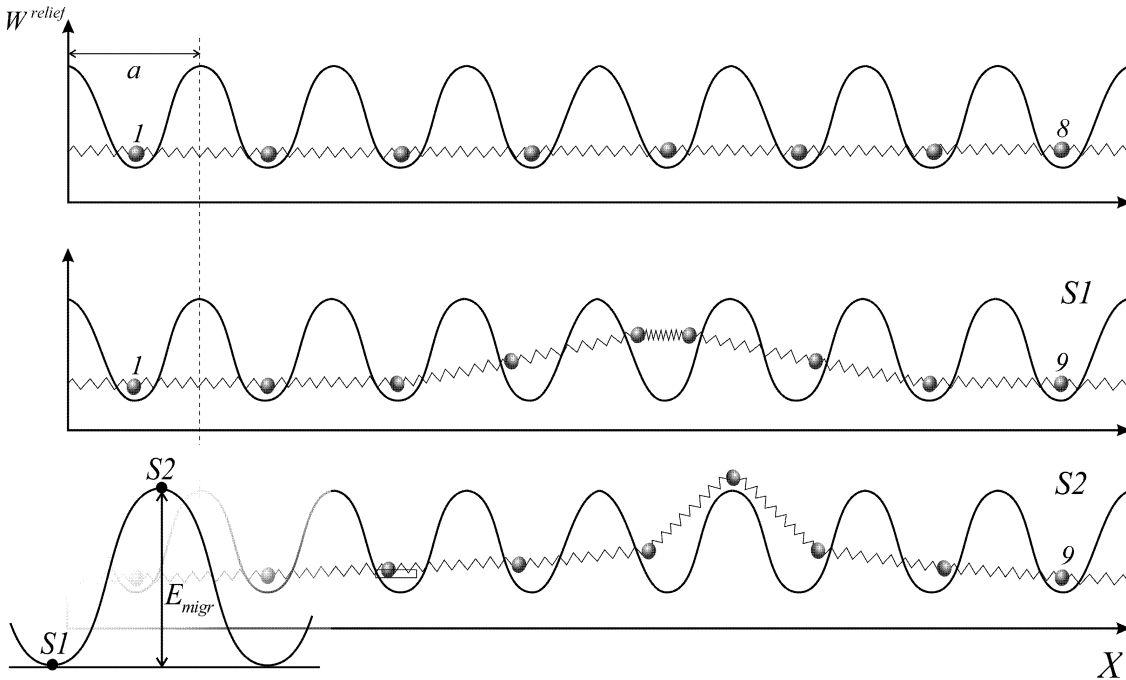


Рис. 5.5. Механічна модель атомного ланцюжка без дефекту (вгорі) і ланцюжка з дефектом (крайовою дислокацією або краудіоном), який переміщується вздовж періодичного потенціального рельєфу, що імітує бездефектний прошарок атомів підкладки. Стани $S1$, $S2$ відповідають двом різним потенціальним енергіям системи E_p відносно бар'єру міграції

лінійного дефекту з дислокацією E_{migr} (виноска ліворуч вниз):
у рівноважному положенні (потенціальній ямі) – $S1$, у сідловій точці – $S2$

Для побудови фізичної моделі описаного явища будемо вважати, що силове поле, у якому знаходиться ланцюжок, має синусоїдальний характер, а потенціальна енергія всіх атомів ланцюжка визначається сумою їх потенціальних енергій $W^{relief}(A, a, x)$ у періодичному рельєфі (імітує бездефектну підкладку) та пружних взаємодій $W^{Hooke}(\beta, a, \Delta x)_{n-1, n}$ між сусідніми атомами $n-1$ і n (забезпечує взаємодію атомів ланцюжка, що містить дефект, між собою і з підкладкою):

$$\begin{aligned} E_p &= \sum_n W^{relief}(A, a, x_n) + \sum_n W^{Hooke}(\beta, a, \Delta x_{n-1, n}) = \\ &= \sum_n A \left(1 - \cos \frac{2\pi x_n}{a} \right) + \sum_n \frac{\beta}{2} (x_n - x_{n-1} - a)^2 \end{aligned} \quad (5.42)$$

де A – деяка додатна константа, β – коефіцієнт жорсткості, $\Delta x_{n-1, n}$ – деформація.

Тоді координата n -го атома, що має зміщення U_n , визначається як

$$x_n = na + U_n, \quad (5.43)$$

а деформація:

$$\Delta x_{n-1, n} = x_n - x_{n-1} - a = U_n - U_{n-1}, \quad (5.44)$$

$$\cos \frac{2\pi x_n}{a} = \cos \frac{2\pi U_n}{a}, \quad (5.45)$$

$$-F_n = \frac{\partial E_p}{\partial x_n} = \frac{\partial E_p}{\partial U_n} = \left(A \frac{2\pi}{a} \sin \frac{2\pi U_n}{a} \right) + \beta (U_n - U_{n-1}) + \beta (U_{n+1} - U_n)(-1), \quad (5.46)$$

$$F_n = (-1)A \frac{2\pi}{a} \sin \frac{2\pi U_n}{a} + \beta (U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}). \quad (5.47)$$

З іншого боку, для будь-якого атома справедливий другий закон Ньютона:

$$m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = (-1)A \frac{2\pi}{a} \sin \frac{2\pi U_n}{a} + \beta (U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}). \quad (5.48)$$

Система рівнянь (5.48) має багато розв'язків. Нас цікавить лише один з них – той, що описує рух дефекту вздовж ланцюжка з постійною швидкістю v . У цьому випадку те, що відбувається в n вузлі в момент часу t вже відбувалося в $n-1$ вузлі в момент часу $t - a/v$ і буде відбуватися в $n+1$ вузлі в момент часу $t + a/v$. Таким чином, фіксована швидкість руху накладає на U_n умову:

$$U_n(t) = U_{n-1}(t - \tau) = U_{n+1}(t + \tau), \quad \tau = \frac{a}{v}, \quad (5.49)$$

де τ – час проходження дислокації від вузла до вузла.

Підставимо умови (5.49) в праву частину рівняння (5.48). При цьому

$$U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1} = U_n(t - \tau) - 2U_n(t) + U_n(t + \tau).$$

Врахуємо, що

$$U_{n+1}(t) = U_n(t - \tau) = U_n(t) - \tau \frac{dU_n}{dt} + \frac{\tau^2 d^2 U_n}{2dt^2} + \dots, \quad (5.50)$$

$$U_{n-1}(t) = U_n(t + \tau) = U_n(t) + \tau \frac{dU_n}{dt} + \frac{\tau^2 d^2 U_n}{2 dt^2} + \dots \quad (5.51)$$

Тоді
$$U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1} \approx \frac{\tau^2 d^2 U_n}{dt^2}. \quad (5.52)$$

Таким чином, рух атомів при проходженні збурення (дефекту) по ланцюжку атомів з постійною швидкістю v описується рівнянням:

$$m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = -A \frac{2\pi}{a} \sin \frac{2\pi U_n}{a} + \beta \tau^2 \frac{d^2 U_n}{dt^2}. \quad (5.53)$$

Домножимо обидві частини рівняння (5.53) на $2dU_n/dt = 2v_n$ (v_n – швидкість n -го атома):

$$(m - \beta \tau^2) 2v_n \frac{dv_n}{dt} = -A \frac{2\pi}{a} \sin \frac{2\pi U_n}{a} 2 \frac{dU_n}{dt}. \quad (5.54)$$

Скоротимо обидві частини на dt і проінтегруємо:

$$(m - \beta \tau^2) (v_n)^2 = -\frac{4\pi A}{a} \left(-\frac{a}{2\pi} \cos \left(\frac{2\pi U_n}{a} \right) + const \right). \quad (5.55)$$

Введемо ефективну масу $m^* = m - \beta \tau^2$. Тоді рівняння (5.55) матиме вид

$$(v_n)^2 = \frac{2A}{m^*} \cos \left(\frac{2\pi U_n}{a} \right) + B_n. \quad (5.56)$$

Константу B_n знайдемо із умови $v_n = 0$ при $U_n = 0$. Фізичний зміст цієї умови полягає в тому, що ми нехтуємо тепловими коливаннями. У цьому випадку, якщо дефектна область ще не дійшла до даного вузла або (еквівалентно) вже його пройшла, то атом перебуває у вузлі без коливань. Підставивши цю умову в рівняння (5.56), маємо

$$B_n = -\frac{2A}{m^*}. \quad (5.57)$$

Тоді

$$(v_n)^2 = -\frac{2A}{m^*} \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi U_n}{a} \right) \right). \quad (5.58)$$

У формулі (5.58) ліва частина додатна. Щоб додатною була і права частина, необхідно, щоб $m^* < 0$. Фізичний зміст цієї умови полягає в тому, що швидкість дислокації не може перевищувати швидкість звуку $v < v^{sound} = \sqrt{\beta a^2 / m}$, тобто:

$$m < \beta\tau^2 = \beta\left(\frac{a}{v}\right)^2. \quad (5.59)$$

Нерівність (5.59) – є умовою коректності всієї моделі.

Швидкість руху n -го атома визначається із (5.58):

$$\frac{dU_n}{dt} = \pm \sqrt{\frac{2A}{-m^*} \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi U_n}{a}\right)\right)} \quad (5.60)$$

(знаки « \rightarrow » і « \leftarrow » означають різний напрям руху дислокації).

Домножимо праву і ліву частини рівняння (5.60) на π/a :

$$\frac{dU_n}{dt} = \pm \sqrt{\frac{4A}{-m^*} \left(\sin^2 \frac{\pi U_n}{a}\right)} \Big| \cdot \frac{\pi}{a}. \quad (5.61)$$

Тоді

$$\frac{\pi}{a} \frac{dU_n}{\sin(\pi U_n/a)} = \pm \frac{\pi}{a} 2 \sqrt{\frac{A}{-m^*}} dt. \quad (5.62)$$

Шляхом інтегрування знайдемо звідси вирази для зміщення U_n :

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{\sin x} &= \int \frac{\sin x dx}{\sin^2 x} = -\int \frac{d(\cos x)}{1 - \cos^2 x} = -\int \frac{dy}{1 - y^2} = \\ &= -\frac{1}{2} \int dy \left(\frac{1}{1-y} + \frac{1}{1+y} \right) = \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1-y}{1+y} \right| + const = \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\pi U_n}{2a} \right| + const. \end{aligned} \quad (5.63)$$

$$\frac{a}{\pi} \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\pi U_n}{2a} \right| = \pm 2 \sqrt{\frac{A}{-m^*}} t + B'_n, \quad (5.64)$$

B'_n – константа інтегрування.

Рівняння (5.64) розв'яжемо відносно невідомої U_n :

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \frac{\pi U_n}{2a} &= \exp \left(\pm \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{-m^*}} t \right) \exp \left(\frac{\pi B'_n}{a} \right), \\ U_n(t) &= \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg} \left\{ B''_n \exp \left(\pm \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{-m^*}} t \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.65)$$

Константи B''_n знайдемо із умови стаціонарного руху (5.49):

$$U_{n+1}(t + \tau) = U_n(t) \Rightarrow B''_{n+1} \exp \left(\frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A\tau^2}{-m^*}} \right) = B''_n, \quad (5.66)$$

Рекурентне співвідношення (5.66) для B''_n дає підстави записати

$$B''_n = \exp \left(-n \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A\tau^2}{-m^*}} \right), \quad (5.67)$$

Тоді остаточно із (5.65) і (5.67) маємо

$$U_n(t) = \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg} \left\{ \exp \left(\pm \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{-m^*}} (t - n\tau) \right) \right\}. \quad (5.68)$$

Для трактування фізичного змісту розв'язку (5.68) доцільно ввести час переходу атома на відстань параметра ґратки a :

$$t^{\text{transition}} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{-m^*}{A}}. \quad (5.69)$$

Добуток часу $t^{\text{transition}}$ на швидкість дефекту дає розмір області (протяжність дефекту), у якій атоми суттєво зміщені від вузлів кристалічної ґратки:

$$\lambda = \nu t^{\text{transition}}. \quad (5.70)$$

Проведемо елементарні спрощення:

$$\lambda = \nu \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{\beta\tau^2 - m}{A}} = \frac{a}{2\pi} \frac{\nu}{\sqrt{A}} \sqrt{\frac{m(\nu^{\text{sound}})^2}{a^2} - m} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{A}} \nu^{\text{sound}} \sqrt{1 - \frac{\nu^2}{(\nu^{\text{sound}})^2}}. \quad (5.71)$$

Позначимо
$$\lambda_0 = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{A}} \nu^{\text{sound}}. \quad (5.72)$$

Величину λ_0 можна трактувати як протяжність дефекту в стані спокою.

Тоді рівняння (5.71) набуває форми, яка дуже схожа на релятивістське скорочення довжини за Лоренцем–Ейнштейном:

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{1 - \left(\frac{\nu}{\nu^{\text{sound}}} \right)^2} \quad (5.73)$$

(роль граничної швидкості в цьому випадку грає швидкість звуку ν^{sound}).

Отже, ширина дислокаційної області залежить від швидкості ν її руху. При прямуванні цієї швидкості до швидкості звуку ширина дислокації формально прямує до нуля. Однак, очевидно, що коли ця ширина наближається до атомного розміру, то модель Френкеля–Конторової втрачає валідність.

Випадок при $\lambda = \lambda_0$ відповідає найбільшому значенню ширини області, коли дислокація знаходиться в стані спокою.

Знайдемо повну енергію E рухомої дислокації $E = E_p + E_k$. Потенціальна енергія E_p визначається формулою (5.42). Вираз для кінетичної енергії:

$$E_k = \frac{m}{2} \sum \left(\frac{dU_n}{dt} \right)^2. \quad (5.74)$$

Згідно з формулами (5.42), (5.44) і (5.45), потенціальна енергія рівна:

$$E_p = \sum_n A \left(1 - \cos \frac{2\pi x_n}{a} \right) + \sum_n \frac{\beta}{2} (U_n - U_{n-1})^2, \quad (5.75)$$

Замінімо у виразі (5.75) $U_{n-1}(t)$ на $U_n(t + \tau)$ та отриману функцію розкладемо в ряд по τ :

$$U_n(t) - U_n(t + \tau) = -\tau \frac{dU_n}{dt}, \quad (5.76)$$

Далі додаємо кінетичну енергію (5.74) до потенціальної енергії (5.75) із урахуванням (5.76) і приводимо подібні члени:

$$E = A \sum_n \left(1 - \cos \frac{2\pi U_n}{a} \right) + \frac{\beta\tau^2 + m}{2} \sum_n \left(\frac{dU_n}{dt} \right)^2, \quad (5.77)$$

Квадрат швидкості беремо з формули (5.58). Із урахуванням тригонометричних формул отримаємо:

$$E = 2A \left(1 - \frac{\beta\tau^2 + m}{m^*} \right) \sum_n \sin^2 \frac{\pi U_n}{a}, \quad (5.78)$$

Тоді,

$$E = -\frac{4A\beta\tau^2}{m^*} \sum_n \sin^2 \frac{\pi U_n}{a}. \quad (5.79)$$

Якщо дефект достатньо протяжний (тобто суттєво більший атомної відстані), то суму у формулі (5.79) можна замінити інтегралом:

$$E = -\frac{4A\beta\tau^2}{m^*} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \frac{\pi U_n}{a} dn. \quad (5.80)$$

Нехай $\frac{\pi U_n}{a} = \varphi$. Тоді,

$$\sin^2 \varphi = 4 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} = 4 \frac{\operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}}{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}} \cdot \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}} = 4 \frac{\operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}}{(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2})^2}. \quad (5.81)$$

Згідно (5.68)

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = B_n'' e^{\pm \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{m^*}} (t - n\tau)}. \quad (5.82)$$

Введемо позначення:

$$\Lambda = B_0^{1/2} e^{\frac{4\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{m^*}} t}, \quad M = -\frac{4\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{m^*}} \tau. \quad (5.83)$$

З урахуванням формул (5.81) – (5.83) інтеграл (5.80) перетворюється до наступного вигляду:

$$E = -\frac{16A\beta\tau^2}{m^*} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Lambda e^{Mn}}{(1 + \Lambda e^{Mn})^2} dn, \quad (5.84)$$

$$E = \frac{16A\beta\tau^2}{m^*M}. \quad (5.85)$$

Ввівши заміну $E_0 = \frac{4a}{\pi} \sqrt{\beta A}$ і провівши деякі підстановки, можна записати вираз для повної енергії рухомої дислокації у вигляді:

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_{sound}}\right)^2}}. \quad (5.86)$$

Таким чином, енергія дислокації залежить від швидкості v її руху. Найменше значення енергії має дислокація в стані спокою – $E = E_0$. Знову ж таки, формула (5.82) повністю аналогічна релятивістській формулі Ейнштейна для енергії рухомого тіла із заміною швидкості світла на швидкість звуку.

РОЗДІЛ 6

ТВЕРДОФАЗНІ РЕАКЦІЇ ТА ДИФУЗІЙНА КОНКУРЕНЦІЯ ФАЗ

Кінетика твердофазних реакцій – це погранична область між фізикою і хімією матеріалів. Твердофазні реакції – це процеси, які відбуваються при контакті двох твердих різнорідних матеріалів (наприклад, при реакційній дифузії між прошарками нікелю й алюмінію або на контакті нанодротинок нікелю і кремнію) або твердого та рідкого (наприклад, при пайці), в результаті яких в контактній зоні виникають проміжні фази. Хіміки звикли описувати твердофазні реакції такими ж хімічними формулами, як і утворення води при реакції кисню з водою ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$). Наприклад, при взаємодії міді з рідким оловом (пайка) насамперед формується тверда сполука Cu_6Sn_5 , яка власне і забезпечує з'єднання міді з припоєм при пайці після кристалізації припою. Однак, стандартний запис реакції у формі $6\text{Cu} + 5\text{Sn} = \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ зовсім не означає утворення реальних молекул Cu_6Sn_5 – натомість формуються зубцеподібні кристалічні зерна зі стехіометричним складом вбудованих одна в одну підрешіток міді та олова. Кристалом не можна вважати з'єднання 11 атомів, тому реакція повинна починатись із утворення «критичних зародків» кристалічної сполуки, які з часом розростаються з різних місць (центрів нуклеації) і сполучаються у суцільний полікристалічний (реально – спочатку нанокристалічний) прошарок продукта реакції на контакті двох матеріалів. Цей продукт (одна фаза чи суміш двох фаз), на відміну від газофазних реакцій, залишається на місці зародження і стає перешкодою для зустрічі наступних порцій реагентів. Атоми принаймні одного із реагентів повинні оминати продукт реакції або продифундувати через нього. Тому рано чи пізно реакція стає контрольованою швидкістю дифузійної міграції атомів одного із, а, значить, темп реакції сповільнюється з часом. Експерименти останніх 15 років свідчать, що контакт між реагентами відбувається не через поверхню контакту, а через лінії контакту (наприклад, контакт нанодротики платини з площиною кремнію) чи навіть через точку контакту (наприклад, точковий контакт нанодротики нікелю з нанодротиною кремнію або точковий контакт двох нанодротинок срібла, або контакт двох порошинок міді та нікелю на початковій стадії спікання). Ситуація стає ще

заплутанішою, якщо одна й та сама пара реагентів може давати різні продукти реакції. Наприклад, реакція нікелю з алюмінієм може давати сполуки NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , Ni_3Al , а в деяких випадках і Ni_3Al_2 . При цьому продукти реакції теж можуть реагувати між собою і з чистими вихідними реагентами (наприклад, $2\text{Ni} + \text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$). Чи йдуть ці реакції одночасно, чи у якійсь послідовності – це теж дуже цікава і важлива проблема.

До всіх таких проблем ми підходимо як фізики до хімічних задач: розглядаємо твердофазні хімічні реакції як ланцюжок фазових і структурних перетворень у різко неоднорідних контактних зонах, тобто у полях різких градієнтів концентрацій і хімічних потенціалів компонентів, які теж змінюються з часом завдяки об'ємній, зернограничній та іноді дислокаційній дифузії та дифузії вздовж рухомих міжфазних інтерфейсів. У такому підході опис близький до нелінійної термодинаміки і синергетики, оскільки ми теж розглядаємо відкриті нелінійні системи далеко від рівноваги. Відповідно, деякі прийоми цих наук ми теж використовуємо і заново аналізуємо зародкоутворення, коалесценцію, ріст зерен, впорядкування, розпад у різко неоднорідних відкритих системах під дією зовнішніх потоків і термодинамічних сил.

У 1981 році одним із авторів посібника (АМГ) разом з К. П. Гуровим була запропонована спрощена модель конкуренції проміжних фаз, в якій вперше підкреслено можливість дифузійного пригнічення зародків деяких проміжних фаз сусідами, які швидко ростуть (зокрема, отримано критерії пригнічення/росту фаз на стадії зародкоутворення, час дифузійного пригнічення фаз).

§ 6.1. Стандартна модель і проблема аномалій

Реакційна дифузія (утворення і ріст прошарків проміжних фаз у дифузійній зоні внаслідок взаємної дифузії компонентів через ці прошарки) є типовим прикладом твердофазних реакцій. Відмінність від реакцій, скажімо, у газовій фазі полягає в тому, що продуктом реакції є не окремі молекули, а одразу кристал (як правило, полікристал) проміжної фази, який залишається на місці реакції і стає бар'єром для подальшого її протікання. Для продовження реакції (якщо вона вигідна термодинамічно) атомам необхідно дифундувати через новоутворені фазові прошарки і вступати в реакцію на одній із новоутворених міжфазних границь. Чим товщі прошарки, тим більше часу потрібно для дифузії, тим повільніше іде реакція. Отже, навіть при достатній кількості реагентів швидкість росту фаз мусить зменшуватись із часом. Ще з 20-х років відомо, що в більшості випадків ріст фазових прошарків підкоряється параболічному закону. Коротко нагадаємо стандартну модель для кінетики росту фаз.

Розглянемо спочатку випадок росту однієї фази 1 з вузьким концентраційним інтервалом $\Delta c = c_R - c_l \ll 1$ при відпалі пари зразків із взаємно майже нерозчинних матеріалів А і В (нехай компонент А знаходиться ліворуч, В – праворуч, див. рис. 6.1).

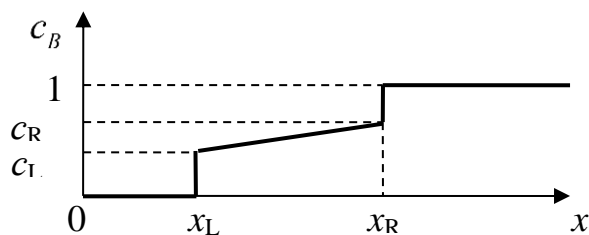


Рис. 6.1. Концентраційний профіль при рості однієї фази між нерозчинними компонентами

Отже, будемо нехтувати потоками взаємної дифузії у вихідних компонентах дифузійної пари. Тим самим вважатимемо, що всі атоми А, які „додифундували” до границі 1/В, вступають у реакцію з атомами В і далі не йдуть, дорошуючи фазу „праворуч”. Аналогічно, атоми В, які „додифундували” до границі А/1, вступають у реакцію з А і дорошують фазу „ліворуч”. Знехтуємо зміною мольних об'ємів при утворенні інтерметаліда й тим самим із самого початку відкинемо ефекти, пов'язані з напругами, що виникають на границях фаз. Крім того, будемо вважати, що виконується умова сталості дифузійного потоку по товщині фази. Іншими словами, розподіл компонентів у фазовому прошарку є квазістаціонарним. Це припущення можна довести, але легше зрозуміти „на пальцях”. Дійсно, оскільки інтервал гомогенності проміжної фази вузький (занадто великі відхилення від стехіометричного складу енергетично не вигідні), концентрації просто „нікуди подітись” і вона залишається у всьому фазовому прошарку майже постійною (близькою до стехіометрії). Тому похідна по часу від концентрації мала, а значить, і дивергенція потоку близька до нуля. В одновимірному випадку (дифузійна пара) дивергенція рівна просто похідній по координаті дифузії. Рівність похідної нулю означає, що густина потоку майже однакова по всій товщині фазового прошарку. Це означає, що добуток коефіцієнта взаємної дифузії на градієнт концентрації всередині фази всюди майже однаковий. Однак, це не означає, що всюди однаковий градієнт концентрації, оскільки коефіцієнт взаємної дифузії може суттєво змінюватись навіть при малих відхиленнях від стехіометрії (особливо у фазах типу В2 – наприклад, NiAl). Тому просто вказати (як часто кажуть і пишуть), що профіль концентрації всередині фази лінійний – це, взагалі, невірно. Зробимо елементарні перетворення. А саме, якщо якась величина постійна, то її можна не лише виносити за знак інтегралу, але і вносити, що ми і зробимо:

$$\Omega J = -\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \cong \text{const} \equiv -\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\int_{x_L}^{x_R} dx}{\int_{x_L}^{x_R} dx} = -\frac{\int_{x_L}^{x_R} \tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} dx}{\int_{x_L}^{x_R} dx} = -\frac{\int_{c_L}^{c_R} \tilde{D} dc}{x_R - x_L} \quad (6.1)$$

Величина $\int_{c_L}^{c_R} \tilde{D} dc$ називається *інтегральним коефіцієнтом Вагнера* і часто записується у вигляді

$$\int_{c_L}^{c_R} \tilde{D} dc = D_1 \Delta c_1, \quad (6.2)$$

де $D_1 \equiv \int_{c_L}^{c_R} \tilde{D} dc / \Delta c_1$ – середній по фазі *ефективний коефіцієнт дифузії*. Ми

неодноразово пересвідчимося, що кінетика твердофазних реакцій визначається не окремо коефіцієнтом дифузії і окремо шириною області гомогенності, а завжди їхнім добутком (тобто інтегральним коефіцієнтом). Це добре, оскільки ширина області гомогенності у багатьох фазах настільки вузька, що її практично неможливо експериментально виміряти. Інтегральний коефіцієнт Вагнера можна перетворити використовуючи співвідношення Даркена, яке виражає коефіцієнт взаємної дифузії у бінарній системі через коефіцієнти дифузії мічених атомів компонентів і через другу похідну від потенціалу Гіббса (на один атом) g по концентрації:

$$\tilde{D} = (cD_A^* + (1-c)D_B^*) \frac{c(1-c)}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2}. \quad (6.3)$$

Підстановка цього виразу в інтегральний коефіцієнт Вагнера, з урахуванням малої ширини області гомогенності фази, дає:

$$\begin{aligned} \int_{c_L}^{c_R} \tilde{D}(c) dc &= \overline{D_1^*} \frac{c_1(1-c_1)}{kT} \left(\frac{\partial g}{\partial c} \Big|_{1,B} - \frac{\partial g}{\partial c} \Big|_{A,1} \right) \cong \\ &\cong \overline{D_1^*} \frac{c_1(1-c_1)}{kT} \left(\frac{g_B - g_1}{1-c_1} - \frac{g_1 - g_A}{c_1 - 0} \right) = \overline{D_1^*} \frac{\Delta g_1(A+B \rightarrow 1)}{kT} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Тут $\overline{D_i^*}$ – усереднений по фазі коефіцієнт дифузії мічених атомів $\overline{D_1^*} \equiv c_1 \overline{D_A^*} + (1-c_1) \overline{D_B^*}$, $\Delta g_1(A, B \rightarrow 1)$ – *термодинамічний стимул* (на один атом) утворення фази 1 із А і В.

Таким чином, швидкість росту єдиної проміжної фази визначається лише рухливістю атомів у ній (коефіцієнтами дифузії мічених атомів) і термодинамічним стимулом її утворення. Як бачимо, „майже невловимий” інтервал гомогенності сам по собі не потрібен. Таким чином, добуток густини потоку компонента В через прошарок фази на атомний об’єм (тобто „густина потоку об’єму, що переноситься атомами В”) рівний

$$\Omega J_B = - \frac{\int_{c_L}^{c_R} \tilde{D} dc}{\Delta x_1} = - \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} \quad (6.5)$$

Як відомо, швидкість руху міжфазної границі рівна відношенню стрибка потоків на цій границі до стрибка концентрацій. Потоки у вихідних компонентах ми прийняли нульовими (мала розчинність), тому умови балансу потоків на границях фаз приводять до наступних двох диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} (1-c_R) \frac{dx_R}{dt} &= \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} \\ c_L \frac{dx_L}{dt} &= - \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} \end{aligned} \quad (6.6)$$

З цих рівнянь легко вивести диференціальне рівняння для товщини фази $\Delta x(t)$:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{a}{\Delta x(t)}, \quad (6.7)$$

де
$$a = \frac{1-\Delta c_1}{(1-c_R)c_L} D_1 \Delta c_1 \approx \frac{D_1 \Delta c_1}{c_1(1-c_1)}. \quad (6.8)$$

Це і дає знаменитий параболічний закон росту фаз

$$(\Delta x)^2 = (\Delta x_0)^2 + \frac{2D_1 \Delta c_1}{c_1(1-c_1)} t. \quad (6.9)$$

Якщо товщина прошарку вже значно більша початкового значення (тобто товщини відразу після зародкоутворення і латерального росту зародків до «взаємної зустрічі» з утворенням первинного суцільного нанозернистого прошарку), то наближено маємо:

$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{2D_1 \Delta c_1}{c_1(1-c_1)} t}. \quad (6.10)$$

Розглянемо тепер випадок, коли між нерозчинними один в одному матеріалами ростуть дві фази 1 і 2 (див. рис. 6.2).

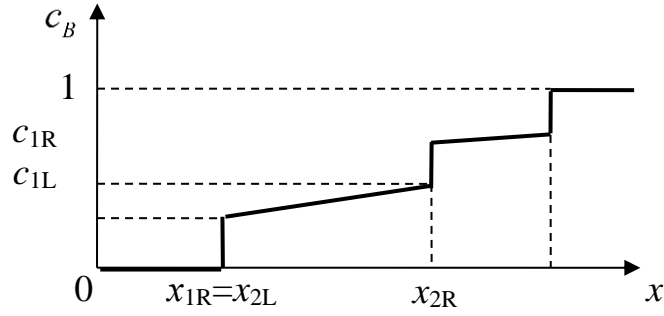


Рис. 6.2. Концентраційний профіль при рості двох фаз між нерозчинними компонентами

Знову прийємо припущення сталості потоків по товщині кожної з фаз:

$$\Omega J_B^{(1)} = -\frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1}; \quad \Omega J_B^{(2)} = -\frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \quad (6.11)$$

Рівняння балансу потоків на рухомих границях фаз мають вигляд:

$$\begin{aligned} (1 - c_R^{(2)}) \frac{dx_{2R}}{dt} &= \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2}, \\ (c_L^{(2)} - c_R^{(1)}) \frac{dx_{2L}}{dt} &= -\frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} + \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1}, \\ (c_L^{(1)} - 0) \frac{dx_{1L}}{dt} &= -\frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

З рівнянь (6.12) неважко одержати систему диференціальних рівнянь для товщин фаз:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x_1}{dt} &= a_{11} \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} + a_{12} \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} &= a_{21} \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} + a_{22} \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Тут

$$a_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{c^{(2)}}{c^{(1)}} & -1 \\ -1 & \frac{1 - c^{(1)}}{1 - c^{(2)}} \end{pmatrix} \frac{1}{c^{(2)} - c^{(1)}}. \quad (6.14)$$

Неважко пересвідчитись, що система рівнянь (6.13) теж має параболічні розв'язки, $\Delta x_1 = k_1 t^{1/2}$, $\Delta x_2 = k_2 t^{1/2}$, однак вирази для констант параболічного росту k_1 , k_2 не такі елегантні, як у рівнянні (6.10) для росту однієї фази. Аналогічно можна отримати базові рівняння для будь-якої кількості фазових прошарків, які

ростуть одночасно. Однак, якраз із одночасністю пов'язані проблеми, що стали ключовими з розвитком технології виготовлення та експлуатації інтегральних схем у 70–80-х роках.

Тут необхідно уточнити проблему. Реакції у дифузійній зоні при утворенні та рості фазових прошарків можна розділити на два типи:

- реакції першого типу – це утворення зародків нових фаз у зоні контакту в результаті гетерофазових флуктуацій в умовах градієнтів хімпотенціалів і концентрацій;
- реакції другого типу – це „реакції” на рухомій границі вже існуючих фаз, що зводяться до трьох послідовних кроків: відрив атомів від решітки однієї фази (I), перехід через міжфазову границю (II) і приєднання до решітки іншої фази (III). Саме реакції другого типу зазвичай явно або неявно мають на увазі при врахуванні „скінченної швидкості реакцій” або „граничної кінетики”. Їх вплив на кінетику процесу доцільно розглядати лише, якщо стадія „реакції” є «лімітуючою», тобто характерний час відриву, переходу і приєднання атомів більший або хоча б співрозмірний з часом дифузійної доставки атомів обох сортів на міжфазову границю. Простою аналогією є транзитне транспортування товару між країнами (наприклад, із України в Німеччину через Польщу). Дифузійний контроль означає, що проходження митних процедур на обох кордонах забирає суттєво менше часу, ніж переміщення всередині країни. Інтерфейсний (граничний) контроль означає, що фури стоять, принаймні, перед однією з митниць довше, ніж проїжджають через країну.

Час переходу через границю $\tau_1 \sim h^2/D_\Gamma$, де $h \sim 5 \cdot 10^{-10}$ м. Час приєднання τ_2 , у найгіршому випадку зводиться до часу пошуку „сприятливого місця” (зернограничної дислокації і т.п.): d^2/D_Γ , де d – декілька міжатомних відстаней. Час відриву, мабуть, по порядку величини збігається з τ_2 . Характерний час переносу через шар

$$\tau_{\text{диф}} \sim \frac{\Delta x}{v} \sim \frac{\Delta x}{D\Delta c} \sim \frac{\Delta x^2}{D\Delta c}$$

(D – ефективний коефіцієнт взаємної дифузії у шарі). Гранична кінетика є лімітуючою при умові $\tau_1 + 2\tau_2 > \tau_{\text{диф}}$, тобто при

$$\Delta x < (h^2 + 4d^2)^{1/2} \left(\frac{D\Delta c}{D_\Gamma} \right)^{1/2}.$$

Згідно із співвідношенням (6.4), $D\Delta c \sim D^* \frac{\Delta g}{kT}$, де D^* – комбінація коефіцієнтів самодифузії компонентів у фазі. Якщо на міжфазовій границі немає окисної плівки або іншого бар'єрного шару, то, як відомо, $D^*/D_\Gamma \ll 1$. Отже, (враховуючи, що h і

d складають декілька міжатомних відстаней) товщина фазового прошарку Δx^* , при якому відбувається перехід від граничної кінетики до дифузійного режиму, не перевищує міжатомної відстані.

Очевидно, ситуація кардинально змінюється при твердофазній реакції між твердим тілом і газом. У цьому випадку можна досягнути режиму граничної кінетики (і лінійного росту фази) зменшенням парціального тиску реагенту в газовому середовищі й, відповідно, притоку атомів на поверхню.

У зоні ж контакту твердих тіл граничну кінетику, пов'язану з реакціями другого типу, можна очікувати тільки за наявності окисних плівок або інших бар'єрних шарів на міжфазних границях. Взагалі, існує, принаймні, ще одна цікава можлива причина тривалої стадії лінійного росту, пов'язана з обмеженою потужністю міжфазних границь як джерел–стоків вакансій і з відповідним внеском нерівноважних вакансій, але в цьому посібнику ми цю можливість вивчати не будемо. Детальніше з цією проблемою можна ознайомитись, наприклад, у другому розділі нашої монографії Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyu, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems. John Wiley & Sons.

В інших випадках режим росту фазових шарів буде дифузійним з самого початку, якщо під початком розуміти вже утворений прошарок здатних до дифузійного росту зародків нової фази. Поки що будемо користуватися моделлю, відповідно до якої критичні зародки всіх дозволених діаграмою стану фаз виникають одразу (модель нелімітованого зародкоутворення). Відомо, що ріст нової фази із зародка термодинамічно вигідний тільки тоді, коли розмір зародка перевищує деяку критичну величину l_{cr} , яка визначається з умови екстремальності термодинамічного потенціалу Гіббса. В однокомпонентній речовині екстремальність визначається рівністю нулю похідної G по розміру зародка:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial R} \right|_{l_{cr}} = 0.$$

При зародкоутворенні в бінарній системі ситуація ускладнюється у

зв'язку з тим, що склад зародка відрізняється в загальному випадку від складу вихідних „батьківських” фаз. Поки що для нас важливим є сам факт існування критичного розміру зародка, менше якого $l < l_{cr}$ зародок стає нестійким щодо розпаду.

Припустимо (і це основне наближення згаданої вище спрощеної моделі), що в початковий період у результаті гетерофазних флуктуацій виникають послідовні прошарки критичних зародків усіх фаз, дозволених діаграмою станів. Суттєво, що зародки виникають у полі градієнтів хімічних потенціалів, так що з самого початку існують скінченні перепади $\Delta\mu$ по товщині кожного прошарку. Градієнти хімічних потенціалів усередині зародків спричиняють дифузійні потоки через них, густини потоків яких різні внаслідок розходження дифузійних властивостей різних фаз. Стрибки дифузійних потоків на міжфазних границях призводять до руху цих границь: якщо до міжфазної границі 1–2 з боку фази 1 підводиться більше атомів

А, ніж забирається фазою 2, то міжфазна границя буде зміщуватися – фаза 1 буде рости за рахунок фази 2. При цьому шари зародків вступають у дифузійну взаємодію. Результат цієї взаємодії різний для різних фаз і залежить від дифузійних характеристик усіх фаз на діаграмі станів. Ті фази, для яких $\left. \frac{d\Delta x}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$, починають

рости і виростають до фазових прошарків, які фіксують в експериментах. Зародки тих фаз, для яких $\left. \frac{d\Delta x}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0$, зменшуються, стають докритичними і розпадаються.

На їх місці з'являються нові, на які чекає така ж доля: вони „висмоктуються” сусідніми фазами („вампірами”), які швидко ростуть. Ріст таких фаз пригнічений, вони присутні в зоні контакту лише „віртуально” у виді зародків, що виникають і відразу розсмоктуються чи розпадаються. Це пояснює невідповідність фазового складу зони діаграмі станів. У наступному параграфі будуть отримані критерії пригнічення і росту для найпростіших випадків.

Але пригнічення фаз, як буде показано в параграфі 6.3, триває тільки скінченний час (хоча, може бути, і дуже довгий). Коли зростаючі фази досягнуть певної товщини і потоки через них $-D\Delta c/\Delta x$ достатньо зменшаться, величина

$\left. \frac{d\Delta x}{dt} \right|_{l_{cr}}$ для пригніченої до того фази стає додатною, а пригнічена фаза також

починає рости. Це підтверджено й експериментом. Час пригнічення зародків фази фактично є її інкубаційним часом (якщо не враховувати час виникнення самих зародків). Приклади обчислення наведено в параграфі 6.3.

Таким чином, у нашій моделі показано, що за відсутності зовнішніх впливів у необмеженій дифузійній парі, зрештою, повинні вирости всі фази, дозволені діаграмою станів (це не стосується тонких плівок). Насправді, в експериментах за традиційні проміжки часу дослідження з'являються не всі фази. Але при достатньо великих часах повинні з'явитися й інші фази.

Коли раніше пригнічена фаза починає рости, вона забирає на своє „будівництво” частину матеріалу, який у іншому випадку пішов би на розширення інших прошарків. Це означає, що моменти початку росту пригнічених фаз мають особливості в кінетиці росту інших фаз. Уся описана вище картина є досить логічною, однак природа не зобов'язана дотримуватися нашої логіки. Цілком реальною може виявитися ситуація, коли з ряду причин буде утрудненим не ріст фаз із зародків, а саме утворення зародків деяких фаз. У той же час, може виявитися полегшеною поява зародків метастабільних фаз, які при цьому почнуть рости і пригнічувати зародки „законних” стабільних фаз, що з'явилися пізніше. Умови ж появи зародків цих стабільних фаз залежать від того, які фази перебувають по сусідству і відіграють роль „материнських”. Внаслідок такої конкуренції різних процесів послідовність твердофазної хімічної взаємодії суттєво залежить від ряду випадкових факторів на початковій стадії.

§ 6.2. Критерії пригнічення і росту фаз (наближення нелімітованого зародкоутворення)

Розглянемо початкову стадію фазоутворення при відпалі дифузійної пари А–В, вважаючи, що на діаграмі станів є дві проміжні фази 1 ($c_1, c_1+\Delta c_1$) і 2 ($c_2, c_2+\Delta c_2$), а розчинність В в А і А в В можна знехтувати. Концентраційний профіль відповідає рис. 6.2.

Тоді рівняння дифузійної взаємодії між фазами мають наступний вид:

$$\begin{aligned} (c_1 - 0) \frac{dx_{A1}}{dt} &= - \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} \\ (c_2 - c_1) \frac{dx_{12}}{dt} &= \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} - \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \\ (1 - c_2) \frac{dx_{2B}}{dt} &= \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Відповідно до прийнятої нами моделі, на самій початковій стадії відпалу в зоні контакту з'являються прошарки критичних зародків обох фаз. З (6.15) слідують рівняння для товщин фаз $\Delta x_1 = \Delta x_{12} - \Delta x_1$, $\Delta x_2 = \Delta x_{2B} - \Delta x_{12}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x_1}{dt} &= \frac{1}{c_2 - c_1} \left(\frac{c_2}{c_1} \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} - \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \right) \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} &= \frac{1}{c_2 - c_1} \left(- \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} + \frac{1 - c_1}{1 - c_2} \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} \right). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Нескладний аналіз рівностей (6.16) показує, що доля фаз на початку процесу визначається величиною безрозмірного параметра

$$r = \frac{D_1 \Delta c_1}{D_2 \Delta c_2} \frac{l_{cr}^{(2)}}{l_{cr}^{(1)}}.$$

1. При $r < \frac{c_1}{c_2}$ отримуємо: $\left. \frac{d\Delta x_1}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0$, $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$, тобто фазовий шар 2 росте

із самого початку, пригнічуючи ріст зародків фази 1 (фаза 2 – „вампір”).

2. При $\frac{c_1}{c_2} < r < \frac{1 - c_1}{1 - c_2}$ отримуємо: $\left. \frac{d\Delta x_1}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$, $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$, тобто із самого

початку ростуть обидва фазові шари.

3. При $r > \frac{1 - c_1}{1 - c_2}$ отримуємо: $\left. \frac{d\Delta x_1}{dt} \right|_{l_{cr}} > 0$, $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} < 0$, тобто фазовий шар 1 росте

із самого початку, пригнічуючи ріст зародків фази 2 (фаза 1 – „вампір”).

Таким чином, отримано критерій придушення і росту фаз на початковій стадії для системи А–1–2–В – його зручно зобразити на діаграмі (див. рис. 6.3).

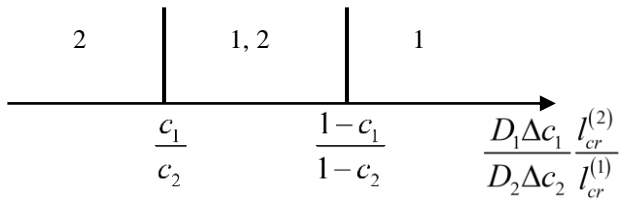


Рис. 6.3. Критерій пригнічення і росту для двох проміжних фаз

Цифри позначають ті фази, які ростуть із самого початку. Аналогічно можна отримати критерій придушення і росту для випадку трьох проміжних фаз між взаємно нерозчинними компонентами А і В. Відповідне графічне представлення критерію подано на рис. 6.4. Стрілки позначають послідовність зміни фазового складу дифузійної зони.

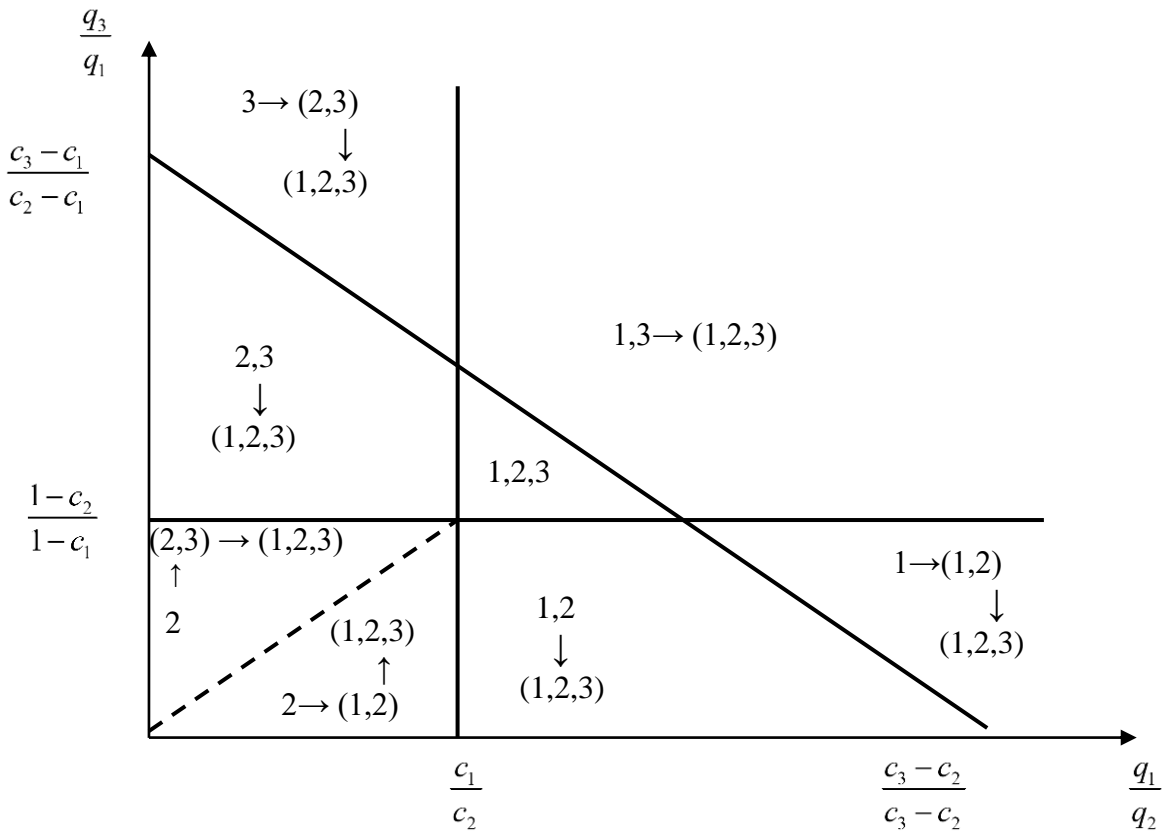


Рис. 6.4. Критерій пригнічення росту – випадок трьох проміжних фаз

§ 6.3. Інкубаційний час

Як було зазначено в параграфі 6.1, придушення фаз не може тривати вічно. Розглянемо знову систему В, причому для випадку $r > (1-c_1)/(1-c_2)$, коли у початковий період часу зародки фази 2 „висмоктуються” зростаючою фазою 1. Неважко переконатися, що ріст єдиної фази 1 між нерозчинними компонентами А і В відбувається за законом

$$\Delta x_1 = \left(\frac{2D_1\Delta c_1}{c_1(1-c_1)} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (6.17)$$

При цьому на границі зростаючої фази 1 і компонента В весь час виникають критичні зародки фази 2. З урахуванням (6.16) швидкість $d\Delta x_2/dt$ для цих зародків визначається рівністю

$$\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}} = \frac{1}{c_2 - c_1} \left(-\frac{D_1\Delta c_1}{\Delta x_1} + \frac{1-c_1}{1-c_2} \frac{D_2\Delta c_2}{l_{cr}^{(2)}} \right). \quad (6.18)$$

Внаслідок збільшення товщини Δx_1 настане момент, коли величина $\left. \frac{d\Delta x_2}{dt} \right|_{l_{cr}}$ пройде через нуль і стане позитивною, тобто фаза 2 перестане пригнічуватися. Це відбудеться при

$$\Delta x_1 = \frac{1-c_2}{1-c_1} \frac{D_1\Delta c_1}{D_2\Delta c_2} l_{cr}^{(2)}, \quad (6.19)$$

тобто, згідно з (6.17), у момент часу

$$\tau_2 = \frac{c_1(1-c_2)^2}{2(1-c_1)} \frac{D_1\Delta c_1}{(D_2\Delta c_2)^2} \left(l_{cr}^{(2)} \right)^2 \quad (6.20)$$

Час пригнічення τ_2 фази 2 природно назвати *інкубаційним часом*, якщо не враховувати часу виникнення перших критичних зародків.

Якщо $D_i\Delta C_i$ хоча б наближено задовольняють арреніусівській залежності $\exp(-Q/kT)$, то

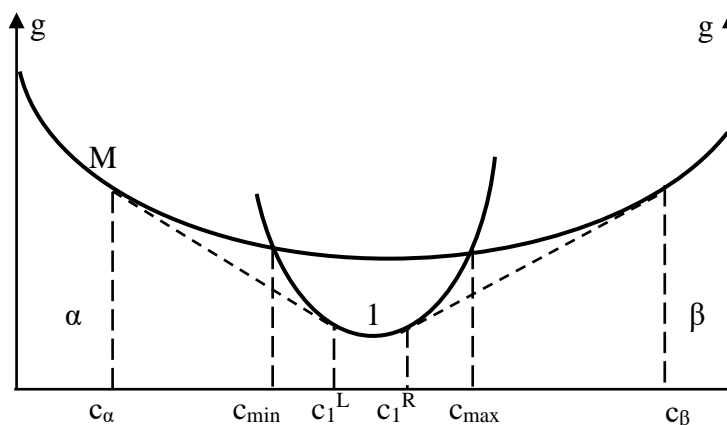
$$\tau_2 \sim \exp\left(\frac{2Q_2 - Q_1}{kT} \right) \quad (6.21)$$

Можна очікувати, що $Q_2 > Q_1/2$, так що інкубаційний час повинен зменшуватися з ростом температури. Якщо все-таки $Q_2 < Q_1/2$, то бар'єри для стрибків атомів у фазі 2 набагато нижчі, ніж у фазі 1, так що при співрозмірних передекспоненційних множниках можна чекати, що дифузійна проникність фази 2 набагато більша, ніж фази 1, $D_2\Delta C_2 \gg D_1\Delta C_1$, і фаза 2 буде вже не пригніченою, а

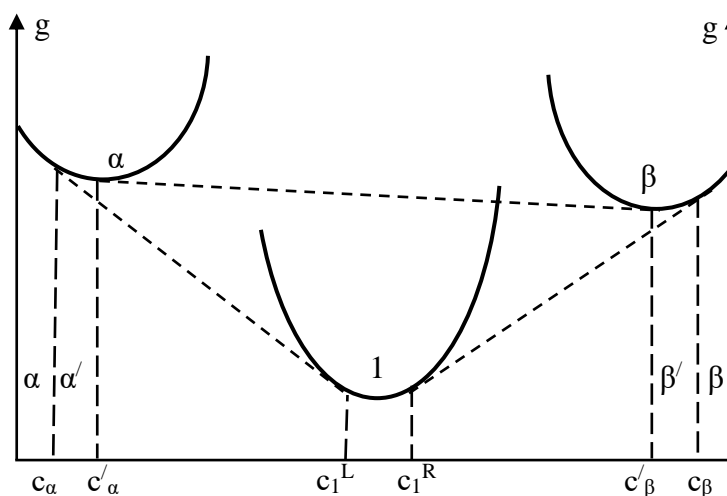
пригнічуючою („вампіром”) – пригніченою буде фаза 1, а її інкубаційний час зменшуватиметься з ростом температури.

§ 6.4. Труднощі зародкоутворення. Концепція метаквазірівноваги

Досі ми вважали природу досить винахідливою, припускаючи, що вона завжди знайде способи здійснення (до того ж досить швидкого) гетерофазних флуктуацій при зародженні проміжних фаз. Однак, як зараз побачимо, бувають ситуації, коли час виникнення зародка проміжної фази може виявитися досить великим. Для простоти обмежимося поки що випадком однієї проміжної фази. Зазначимо, що тут можливі дві принципово різні ситуації, проілюстровані на рис. 6.5 а,б.



а



б

Рис. 6.5. Залежність потенціалу Гіббса від складу системи з проміжною фазою: випадок повної взаємної розчинності у метастабільному стані (а); випадок обмеженої взаємної розчинності (б)

У випадку повної взаємної розчинності у метастабільному стані (рис. 6.5 а) в усьому інтервалі концентрацій існує метастабільний твердий розчин M і можлива проміжна фаза 1 (наприклад, упорядкований розчин), яка термодинамічно вигідніша у певному інтервалі концентрацій. Важливо, що при відпалі пари А–В решітка фази M існує з самого початку, а решітка фази 1 ще відсутня. До флукуаційного зародження нової решітки система „не підозрює” про вигіднішу фазу 1 і взаємна дифузія протікає в рамках єдиної метастабільної фази M як звичайний квазірівноважний процес (кожен фізично малий об’єм встигає релаксувати до „рівноважного” стану раніше, ніж помітно зміниться його склад). Оскільки локальна релаксація йде не до істинно рівноважних фаз α , 1, β , а до метастабільної фази M , то й процес цей ми назвемо метаквазірівноважним. Як показано в наступному параграфі 2.5, навіть якщо не враховувати час, необхідний для перебудови решітки, для успішного зародкоутворення необхідна концентраційна підготовка протягом часу $\tau_1 \sim R^2/D_M \Delta c_m$, де R – розмір життєздатного зародка нової фази, D_M – коефіцієнт взаємної дифузії у „материнській” фазі M , Δc_m – інтервал концентрацій, в якому фаза 1 вигідніша, ніж фаза M . При малому D_M або Δc_m час τ_1 може виявитися більшим. Типові значення $R \sim 10^{-9}$ м, $\Delta c_m \sim 10^{-2}$. Якщо $D_M \sim 10^{-19}$ м²/с, то $\tau_1 \sim 10^3$ с ~ 15 хвилин.

Ще складнішим є зародкоутворення у випадку обмеженої взаємної розчинності (рис. 6.5 б). У цьому випадку решітки фаз α і β не переходять неперервним чином одна в іншу – тому взагалі неможлива „концентраційна підготовка”, тобто створення шляхом взаємної дифузії області Δx з концентраціями (c_1^L, c_1^R) , у якій потім залишається тільки перебудувати решітку. Дійсно, до виникнення зародків фази 1 система „не знає” про її існування і змушена встановлювати квазірівновагу між наявними з самого початку фазами α і β . Це означає, що на рухомій міжфазовій границі після початкового кінетичного періоду встановлюються локально квазірівноважні граничні концентрації c'_α і c'_β , що визначаються загальною дотичною до кривих $g_\alpha(c)$ і $g_\beta(c)$. Ця квазірівновага не істинна (тому що не враховує фазу 1, яка не встигла з’явитися), але від цього не менш стійка. Ми знову назвемо її метаквазірівновагою.

Важливо, що процес взаємної дифузії при цьому ніколи не створить областей з концентраціями від c'_α до c'_β , у тому числі й $(c_1, c_1 + \Delta c_1)$, що відповідають проміжній фазі. Виходить, на перший погляд, парадоксальна ситуація – законна фаза 1 не може зародитися, незважаючи на всю свою термодинамічну вигідність.

У рамках „рафінованого”, бездефектного підходу можна запропонувати лише наступний шлях: утворені в процесі „метаквазірівноважної” дифузії області з концентраціями від c_α до c'_α (α') і від c'_β до c_β (β') є відносно нестійкими і повинні зрештою розпадатися: α' на $\alpha+1$, β' на $\beta+1$. При цьому проблема появи проміжних фаз при взаємній дифузії зводиться до проблеми розпаду пересичених твердих

розчинів. Труднощі тут у тому, що концентраційні пересичення $c'_\alpha - c_\alpha$ і $c'_\beta - c_\beta$ можуть виявитися досить невеликими в порівнянні з необхідною для утворення нової фази різницею $c_{IL} - c'_\alpha$ або $c'_\beta - c_{IR}$.

Імовірність концентраційної флуктуації у бінарній системі

$$W(\delta c) \sim \exp\left(-\frac{Ng''(\delta c)^2}{2kT}\right),$$

де g'' – друга похідна по атомній концентрації c потенціалу Гіббса для тієї фази, у якій ця флуктуація відбувається, N – число атомів, задіяних у концентраційній флуктуації.

Можна показати, що концентраційна підготовка шляхом флуктуації у випадку обмеженої взаємної розчинності А і В (рис. 6.5 б) вкрай малоймовірна. Проте фази таки з'являються в дифузійній зоні, отже, шляхи концентраційної підготовки якщо не для всіх, то для багатьох фаз знаходяться.

Апріорно можна припустити наступні можливості:

1. Виникнення на проміжному етапі метастабільної фази (наприклад, аморфної), досить широкої по концентраціях, у якій і відбувається концентраційна підготовка. Для цього криві гіббсових потенціалів фаз повинні мати розміщення, показане на рис. 6.7.

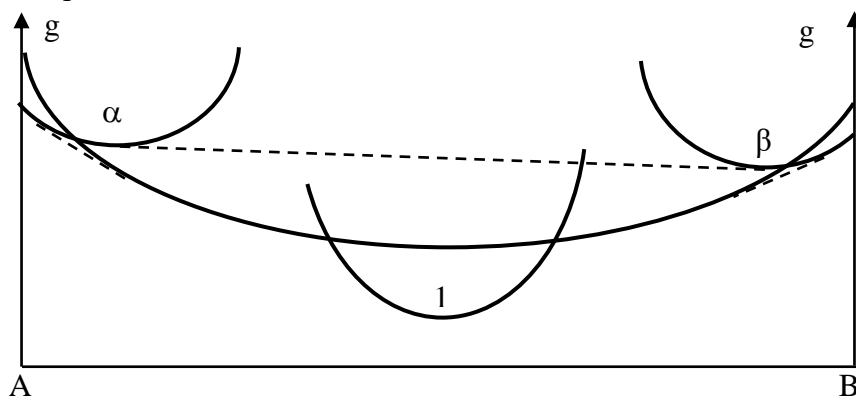


Рис. 6.7. Ілюстрація можливості виникнення проміжної фази 1 з обмежених твердих розчинів через проміжну стадію утворення аморфної фази з повною розчинністю

Виникнення самої метастабільної фази полегшується, по-перше, більшим „перекриттям” її з α , β -фазами, а також можливістю зародження її внаслідок сегрегації на границях зерен або міжфазній границі.

2. Виникнення області з потрібними для проміжної фази концентраціями в результаті процесів типу „холодної гомогенізації” або дифузійно індукованої граничної міграції (ДІГМ).

3. Виникнення концентраційно підготовлених областей у результаті сегрегації на границях зерен або інших дефектів.

4. Високий міжфазовий натяг фаз α і β , що призводить до того, що розмір критичного зародка проміжної фази не перевищує міжатомної відстані. Це, в усякому разі, справедливо за умови

$$\sigma_{\alpha\beta} > \sigma_{\alpha 1} + \sigma_{1\beta}.$$

У цьому випадку потенціал Гіббса починає зменшуватися зі збільшенням розміру зародка від нульової товщини. У цьому випадку реальною є наступна ситуація: на міжфазній границі спочатку виникає двовимірний зародок поверхневої проміжної фази, до якого потім добудовуються атоми з об'єму фаз, так що двовимірний зародок неперервно переходить в об'ємний прошарок фази.

Насправді зазначена проблема механізмів утворення перших зародків проміжних фаз і досі залишається предметом досліджень.

§ 6.5. Пригнічення проміжної фази твердими розчинами

Інкубаційний час проміжних фаз при взаємній дифузії може бути обумовлений не лише дифузійним пригніченням їх зародків сусідніми фазами, але й необхідністю „концентраційної підготовки” поліморфного перетворення метастабільних утворень.

При твердофазних реакціях з утворенням і ростом прошарків проміжних фаз у зоні контакту двох металів у багатьох випадках фазовий склад дифузійної зони неповний відносно діаграми станів. Як показано вище, така невідповідність для масивних зразків є тимчасовою і пов'язана з дифузійним пригніченням критичних зародків деяких проміжних фаз сусідніми фазами, які швидко ростуть. Для випадку конкуренції двох або трьох інтерметалідів вище вже отримані критерії пригнічення і росту фаз, а для фаз, що пригнічуються, знайдений час, протягом якого їх зародки будуть пригнічуватися. Час пригнічення зародків фази і вважався її інкубаційним часом. При цьому передбачалося, що самі зародки з'являються (у результаті гетерофазних флуктуацій) у зоні контакту практично відразу. Це припущення не завжди коректне. Проаналізуємо тепер проблему інкубаційного часу з урахуванням скінченної швидкості виникнення зародків на прикладі єдиної проміжної фази 1 ($c_1 < c < c_1 + \Delta c_1$) між твердими розчинами α ($0 < c < \Delta c_\alpha$) і β ($1 - \Delta c_\beta < c < 1$).

Нелімітоване зародкоутворення

Отже, у результаті гетерофазових флуктуацій між фазами α і β повинні виникати зародки проміжної фази 1. Існування зародка проміжної фази термодинамічно виправдано лише тоді, якщо його розмір перевищує критичну величину l_{cr} . У нашому випадку ситуація ускладнюється ще й тим, що зародок

утворюється в системі, яка не була однорідною з самого початку, а в умовах градієнтів хімічних потенціалів і концентрацій. Рушійна сила процесу при цьому пов'язана не з переохолодженням, а з концентраційним пересиченням (хоча, звісно, між ними існує взаємозв'язок). Все це призводить до того, що зародки з самого початку неоднорідні за складом і при обчисленні точок екстремумів потенціалу

Гіббса необхідно використати інтеграли типу $\int_{x_L}^{x_R} g(c(x))S(x)dx$ з границями, що варіюються ($S(x)$, x – змінна січна площа зародка).

Крім того, необхідно враховувати, що при значних переохолодженнях (пересиченнях) поліморфні перетворення без зміни складу імовірніші внаслідок повільної дифузії атомів. Тут обмежимося випадком вузьких проміжних фаз, у яких потенціал Гіббса $g(c)$ майже не змінюється в межах вузької області гомогенності Δc (хоча похідні $\partial g / \partial c$ можуть змінюватися дуже сильно, (наприклад, фаза NiAl). У цьому випадку всі три види зародка зводяться до одного поняття критичного, що визначається з умови екстремальності термодинамічного потенціалу Гіббса системи із зародком.

Виникнення критичного зародка є умовою росту фази. Як відзначалося вище, на відміну від фазових перетворень у гомогенній системі, в нашому випадку зародки виникають у полі градієнта хімічних потенціалів. „Ліворуч” зародок прямує до рівноваги з фазою α , „праворуч” – з фазою β . Тому через нього проходять дифузійні потоки. Стрибки дифузійних потоків на границях α - l і l - β обумовлюють рух границь, тобто зміну розмірів зародка. Якщо при цьому критичний зародок зменшується ($(d\Delta x/dt)l_{cr} > 0$), то фаза росте.

Нехай D_α, D_l, D_β – ефективні коефіцієнти дифузії у фазах α, l, β . Нехай зародки фази l утворюють шар товщиною $\Delta x_l = l_{cr}$ між α і β . Вважаючи, що $\Delta c_\alpha, \Delta c_l, \Delta c_\beta \ll 1$, запишемо рівняння балансу потоків на рухомих границях фаз:

$$\begin{aligned} (c_1 - \Delta c_\alpha) \frac{dx_{\alpha l}}{dt} &= \frac{D_\alpha \Delta c_\alpha}{\sqrt{\pi D_\alpha t}} - \frac{D_l \Delta c_l}{l_{cr}} \\ (1 - \Delta c_\beta - c_1 - \Delta c_l) \frac{dx_{l\beta}}{dt} &= \frac{D_l \Delta c_l}{l_{cr}} - \frac{D_\beta \Delta c_\beta}{\sqrt{\pi D_\beta t}} \end{aligned} \quad (6.22)$$

(При порушенні умов малості $\Delta c_\alpha, \Delta c_\beta$ рівняння (6.22) залишаються наближено справедливими). Для величини $\Delta x_l = x_{\beta l} - x_{\alpha l}$ отримуємо з рівнянь (6.22):

$$\left. \frac{d\Delta x_l}{dt} \right|_{l_{cr}} \cong \frac{1}{c_1(1-c_1)} \frac{D_l \Delta c_l}{l_{cr}} - \frac{\left(\frac{\Delta c_\alpha}{c_1} \sqrt{D_\alpha} + \frac{\Delta c_\beta}{1-c_1} \sqrt{D_\beta} \right)}{\sqrt{\pi t}} \quad (6.23)$$

Як слідує з виразу (6.23), величина $(d\Delta x/dt)_{l_{cr}}$ стає додатною, а ріст фази 1 – дозволим при

$$t > \tau_1 = \left[\frac{\Delta c_\alpha (1 - c_1) \sqrt{D_\alpha} + \Delta c_\beta c_1 \sqrt{D_\beta}}{D_1 \Delta c_1} \frac{l_{cr}}{\sqrt{\pi}} \right]^2. \quad (6.24)$$

Час пригнічення τ_1 росту фази 1 із зародків можна назвати інкубаційним часом, якщо знехтувати часом, необхідним для виникнення зародків.

Врахування скінченної швидкості утворення зародків

Можливі дві принципово різні ситуації, зображені на рис. 6.6. Тут розглянемо детальніше ситуацію α , коли фази α і β мають однакову решітку і належать єдиному метастабільному утворенню твердого розчину. У цьому випадку до виникнення зародка фази 1 взаємна дифузія протікає як звичайний квазірівноважний процес в однофазній системі. Такого роду процеси в метастабільній системі називатимемо *метаквазірівноважними*.

Аналізуючи графік на рис. 6.6, можна припустити, що концентраційний інтервал метастабільного утворення між точками M і N (тобто c'_1 й $c'_1 + \Delta c'_1$) слугує вихідним „матеріалом” для утворення фази 1 шляхом поліморфного перетворення. Однак після появи зародка фази 1 ділянки з концентрацією $\Delta c_\alpha - c_1$ і $c_1 + \Delta c_1 - 1 - \Delta c_\beta$ виявляються нестабільними – за рівноважною діаграмою станів вони відповідають двофазним областям. Але за правилом фаз Гіббса в дифузійній зоні ці області не з'являються, оскільки йдуть на побудову початкового шару фази 1. Якщо для цього початкового шару виконуються умови непригнічення росту фази, то далі йде звичайний квазірівноважний процес росту прошарку фази за рахунок дифузійної взаємодії на його границях з твердими розчинами.

Таким чином, ми припускаємо наявність трьох етапів процесу:

- 1) виникнення метастабільного утворення, назвемо цю стадію «концентраційною підготовкою»;
- 2) поява зародків нової фази, зникнення нестабільних утворень і утворення за їх рахунок стабільного прошарку нової фази (за певних умов);
- 3) дифузійний ріст фази за рахунок взаємодії з твердими розчинами. Наведемо оцінки тривалості I етапу. Концентраційний профіль $c(x)$ у метастабільному утворенні повинен стати настільки пологим, щоб на інтервал термодинамічно вигідних для фази 1 концентрацій $(c_1, c_1 + \Delta c_1)$ припадала довжина, більша l_{cr} : $x(c_1 + \Delta c_1) - x(c_1) > l_{cr}$, тобто $\Delta c_1 / (\partial c / \partial x) > l_{cr}$, де під l_{cr} розуміється товщина початкового шару фази. Нехай D^M – коефіцієнт взаємної дифузії у метастабільному розчині. Нехай $c_1 \sim 1/2$. У припущенні $D^M = const$

$$\partial c^M / \partial x \cong \exp(-x^2 / 4D^M t) / \sqrt{\pi D^M t},$$

$c \sim 1/2$ відповідає $x \sim 0$, так що $(\partial c / \partial x)_{c \sim 1/2} \sim (\pi D^M t)^{1/2}$. Тому умова концентраційної підготовленості зародження фази 1 визначається як $\Delta c_1 (\pi D^M t)^{1/2} \geq l_{cr}$, так що

$$\tau_{nidz} \approx l_{cr}^2 / \pi D^M (\Delta c_1)^2. \quad (6.25)$$

Не будемо тут враховувати час перебудови решітки. Тоді інкубаційним часом можна вважати час дифузійного пригнічення зародків фази 1 з умови (6.24), якщо він більший за час концентраційної підготовки для формування критичного зародка $\tau_{підг}$:

$$\left[\frac{\Delta c_\alpha (1 - c_1) \sqrt{D_\alpha} + \Delta c_\beta c_1 \sqrt{D_\beta}}{D_1 \Delta c_1} \right]^2 \frac{l_{cr}^2}{\pi} > \frac{l_{cr}^2}{\pi D^M (\Delta c_1)^2}. \quad (6.26)$$

Якщо дифузійна проникність фази 1 досить велика і її зародки досить конкурентноздатні, то інкубаційним часом стає час концентраційної підготовки (6.25).

Більш повний аналіз проблем твердофазних реакцій і дифузії в полях градієнтів концентрації, особливо в нанорозмірних системах, можна знайти в наступних книгах:
 (1) Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems. John Wiley & Sons;
 (2) Tu, K. N., & Gusak, A. M. (2014). Kinetics in nanoscale materials (296 p.). New York: Wiley;
 (3) Gusak, A., & Storozhuk, N. (2017). Diffusion-Controlled Phase Transformations in Open Systems. In Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2 (pp. 37-100). Elsevier.

Предметний покажчик

азеотропна суміш	19	напруги	101
ауксетики	107	нуклеація	33
бар'єр нуклеаційний	40	область спінодальна	32,64
бар'єр Пайєрлса	123	осн. рівняння теорії пружності	109
бінодаль	33	параметр порядку	87
вектор Бюргерса	124	пересичення	37,53
вектор	104	плавлення контактне	21
дальтоніди	94	площина ковзання	120
деформація	97	повзучість	117
дилатація	98	правило важеля	14
дислокація гвинтова	124	правило індексів Ейнштейна	103
дислокація крайова	123	правило паралельних дотичних	39
дифузія висхідна	34,65	правило спільної дотичної	10,12
діаграма фазова	9	правило фаз	28
екстремальність потенц. Гіббса	40	преципітат	53
електроміграція	114	профіль концентраційний	142,146
енергія змішування	32	рівняння бінодалі	36
ефект Гіббса–Томсона	54	рівняння Фоккера–Планка	45
ефект Кіркендала	68	розпад комірковий	33
«закон 1/3»	63	розчинник	8
закон Вегарда	74,89	склад стехіометричний	24
закон Гука (обернена форма)	106,108	співвідношення Гіббса–Дюгема	68
закон Хема	53	співвідношення Гіббса–Томсона	58
зародок критичний	40	спінодальний розпад	34,66
інкубаційний період	44	стимул зародкоутворення	39
інкубаційний час	148	стимул перетворення	42
інтегральний коеф. Вагнера	140	стимул термодинамічний	140
інтерметалідна сполука (ІМС)	24,37	структура ламелярна	66
кінетика розпаду	76	тензор	104
коалесценція	54	теорія Ларса Онзагера	67
коефіцієнт дифузії взаємної	66,70	точка евтектики	20
коефіцієнт дифузії	46,140	точка Курнакова	84
коефіцієнти Ламе	104	точка перитектики	22
коефіцієнтом Пуассона	107	фаза	8
конода	9	флуктуація концентраційна	151
крива Бочвара–Одинга	125	формула Нернста–Ейнштейна	117
лінія евтектики	21	хімічний потенціал приведенний	11
межа міцності	125	хімічний потенціал узагальнений	75
механізм Франка–Ріда	125	хімічний потенціал	11
множник термодинамічний	70	шпур (слід)	98
модуль всебічного стиснення	105	ядро дислокації	123

Андрій Гусак
Тетяна Запорожець
Надія Сторожук

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ – БАЗОВІ МОДЕЛІ

навчальний посібник
для магістрантів спеціальності «фізика та астрономія»