

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 3

ТВЕРЬ 2011

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – 284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК 536.7:539.219.3:620.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ ФАЗ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

В.В. Жигунов, А.А. Алёхина

Тульский государственный университет

300600, Тула, пр. Ленина, 92

info@tsu.tula.ru

Аннотация: Методами неравновесной нелинейной термодинамики получены условия возникновения фаз, отсутствующих на равновесной диаграмме состояний бинарной системы, при диффузионном взаимодействии интерметаллидов.

Ключевые слова: *неравновесная нелинейная термодинамика, диссипативные фазы, диффузионные взаимодействия, микрокристаллы, интерметаллиды.*

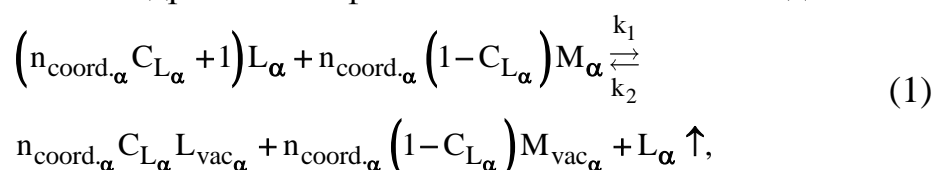
При получении микро- и нанокристаллов интерметаллидов могут происходить структурные изменения, повышающие уровень метастабильности состояния системы, к которым следует отнести, например, изменение степени ближнего и дальнего упорядочения, возникновение напряжений в диффузионной зоне и т.п. Так как условия диффузии атомов в равновесной решетке и в материале, в котором происходят структурные изменения и фазовые переходы, неодинаковы, в диффузионной зоне имеют место различные неравновесные явления [1]: концентрации элементов на границе раздела фаз могут отличаться от равновесных значений, наблюдается не параболический, а линейный закон роста фаз, отсутствуют некоторые фазы, имеющиеся на равновесной диаграмме состояний.

Рассмотрим возможность реализации противоположного эффекта, заключающегося в возникновении при неквазиравновесной релаксации диффузионно взаимодействующих систем фаз, отсутствующих на равновесной диаграмме состояний [2]. Для этого воспользуемся подходом к изучению структурообразования в системах, находящихся вдали от термодинамического равновесия, развитым в работах [3, 4].

Введем, прежде всего, формализм квазихимических реакций образования неравновесных конфигураций. Пусть имеется диффузионная система упорядоченных при температуре взаимодействия α - и β - фаз бинарной системы L – M. Предполагается, что в исследуемой системе имеются градиенты химических потенциалов, то есть концентрации атомов L и M в обеих исходных фазах отличаются от граничных по равновесной диаграмме состояний. Будем считать, что система находится в термостате при температуре T и постоянном внешнем давлении p. На достаточном удалении от межфазной границы диффузионный процесс считаем удовлетворяющим условиям квазиравновесия и подчиняющимся

законам линейной термодинамики. Равновесным состоянием рассматриваемой системы будет являться состояние полной гомогенности, при котором все градиенты химических потенциалов в любой точке системы станут равны нулю.

В слое, включающем в себя межфазную границу, следует ожидать развития ряда процессов, таких как генерация неравновесных вакансий, возникновение дислокаций и дефектов упаковки, способствующих уменьшению свободной энергии системы. Любую релаксацию системы к равновесию, выражающуюся в образовании дефектов решетки, при постоянных концентрациях реальных компонентов в локальном объеме будем называть квазихимической реакцией. Так, например, реакцию образования вакансии в подрешетке L фазы α можно записать в виде:



где $L_{\alpha} \uparrow$ означает появление атома L в объеме решетки, не участвующем в реакции; $n_{\text{coord.}\alpha}$ – координационное число решетки фазы α ; $L_{\text{vac}\alpha}$ – атомы компонента L, находящиеся в первой координационной сфере относительно вакансии, k_1 и k_2 – кинетические постоянные реакции.

Выражение для сродства к реакции образования неравновесной вакансии в подрешетке атомов L фазы α запишем в виде:

$$\begin{aligned} A_{\text{vac}L\alpha} = & \mu_{L\alpha}(\Omega^*) (n_{\text{coord.}\alpha} C_{L\alpha} + 1) + \mu_{M\alpha}(\Omega^*) n_{\text{coord.}\alpha} (1 - C_{L\alpha}) - \\ & - \mu_{L\text{vac}\alpha}(\Omega) n_{\text{coord.}\alpha} C_{L\alpha} - \mu_{M\text{vac}\alpha}(\Omega) n_{\text{coord.}\alpha} (1 - C_{L\alpha}) - \mu_{L\alpha}(\Omega), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mu_{L\alpha}(\Omega^*)$ – химический потенциал напряженного кристалла, $\mu_{L\text{vac}\alpha}(\Omega)$ – химический потенциал атома L, находящегося вблизи вакансии решетки α с равновесным значением атомного объема Ω , $\mu_{L\alpha}(\Omega)$ – химический потенциал атомов L, находящихся в решетке α с равновесным значением их атомного объема.

Запишем выражение для скорости реакции образования неравновесных вакансий:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{vac}L\alpha} = & k_1 C_{L\alpha}^{(n_{\text{coord.}\alpha} \cdot C_{L\alpha} + 1)} (1 - C_{L\alpha})^{n_{\text{coord.}\alpha}} (1 - C_{L\alpha}) - \\ & - k_2 C_{L\alpha}^{n_{\text{coord.}\alpha} \cdot C_{L\alpha}} (1 - C_{L\alpha})^{n_{\text{coord.}\alpha}} (1 - C_{L\alpha}) C_{\text{vac}L\alpha}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $C_{\text{vac}L\alpha}$ – концентрация вакансий в реакционном объеме.

Аналогичным образом могут быть записаны уравнения для квазихимических реакций образования других неравновесных дефектов.

Принципиальным в данной постановке задачи является то, что все атомы компонента L в решетке фазы α разделяются на атомы L_{α}^o , принадлежащие идеальной L -подрешетке фазы α и атомы L , имеющие энергии связи, отличные от энергии связи L_{α}^o , и принадлежащие к различным конфигурациям атомов. Переход атома (или группы атомов) L из идеальной решетки α в какую-либо конфигурацию атомов и представляет собой квазихимическую реакцию.

Введение формализма квазихимических реакций позволяет рассматривать бинарную систему как многокомпонентную, причем появление гипотетических компонентов означает отклонение системы от квазиравновесия. И, наоборот, в связи с тем, что время образования неравновесных конфигураций гораздо меньше характерных времен диффузии, отклонение локальных параметров системы от их равновесия для данных значений концентраций компонентов приводит к появлению гипотетических компонентов.

Уравнение баланса для числа частиц системы при наличии квазихимических реакций имеет вид

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} J_k + \sum_r \nu_{kr} \omega_r, \quad (4)$$

где c_k – концентрации k -го компонента; J_k – поток k -го компонента; ν_{kr} – стехиометрия k -го компонента в r -ой реакции; ω_r – скорость r -ой реакции.

Для анализа устойчивости термодинамического состояния в качестве функции Ляпунова рассматривалась вторая вариация свободной энергии

$$\frac{1}{2} \delta^2 G = \int_{V_0} dV \sum_k \sum_{k'} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_{k'}} \right) \delta c_k \delta c_{k'} + \int_{V_0} dV \left[-\delta s \delta T + \delta v \delta p + \sum_j \delta F_j \delta \gamma_j \right] \geq 0, \quad (5)$$

где F_j – механические силы, сопряженные с параметрами γ_j , которые представляют собой параметры дальнего и ближнего упорядочения.

Так как на достаточном удалении от межфазной границы процесс является квазиравновесным, можно выделить область V_0 , на границах которой в любой момент времени отклонения всех макропараметров системы от их квазиравновесных значений равны нулю, поэтому имеем задачу со стационарными граничными условиями. Варьируя уравнения баланса (4), пользуясь теоремой Гаусса при учете стационарных граничных условий, получим критерий эволюции системы в виде

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \delta^2 G = \int_{V_0} dV \sum_k \left[\delta J_k \nabla \delta \mu_k + \sum_r \delta \omega_r \nu_{kr} \delta \mu_k \right]. \quad (6)$$

Первый член в критерии эволюции ответственен за диффузию, он неполюжителен, поскольку диффузия приводит к уменьшению градиента

химических потенциалов. Второй член ответственен за квазихимические реакции образования неравновесных дефектов и является неотрицательным, так как появление неравновесных дефектов локально увеличивает свободную энергию системы. Поэтому для того, чтобы система сошла с квазиравновесного термодинамического пути, необходимо чтобы первый член был меньше второго. Достаточным условием является равенство нулю диффузионного члена в критерии эволюции и неравенство нулю реакционного члена в области фазовой границы

$$\begin{cases} \nabla|_{\Gamma_{\alpha,\beta}} \delta\mu_k = 0; \\ \delta\mu_k \neq 0, \end{cases} \quad (7)$$

что эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial c_k} \Big|_{\alpha_\Gamma} \lambda_\alpha + \frac{\partial \Omega}{\partial c_k} \Big|_{\beta_\Gamma} \lambda_\beta \right) \delta\Omega + \left(\frac{\partial F_{\eta_\alpha}}{\partial c_k} \Big|_{\alpha_\Gamma} - \frac{\partial F_{\eta_\beta}}{\partial c_k} \Big|_{\beta_\Gamma} \right) \delta\eta + \left(\frac{\partial F_{\sigma_\alpha}}{\partial c_k} \Big|_{\alpha_\Gamma} - \frac{\partial F_{\sigma_\beta}}{\partial c_k} \Big|_{\beta_\Gamma} \right) \delta\sigma = 0, \quad (8)$$

где F – механические силы, сопряженные с параметрами дальнего η и ближнего σ упорядочения в фазах α и β ; Ω – атомный объем; λ_α и λ_β – коэффициенты объемного расширения фаз α и β .

Анализ этих соотношений показал, что условиями появления переходной фазы с симметрией, отличающейся от симметрий фаз, породивших ее, следует считать присутствие, наряду с градиентом концентраций, градиента атомного объема, уводящего систему с квазиравновесного термодинамического пути, и наличие у взаимодействующих фаз сверхструктур дальнего порядка при температуре диффузионного взаимодействия. Развитие в данной работе нелинейное термодинамическое описание диффузионного взаимодействия двухкомпонентных упорядоченных фаз, основанное на методе квазихимических реакций образования неравновесных дефектов, позволило объяснить механизм зарождения промежуточной фазы при диффузионном взаимодействии микрокристаллов β и γ' - фаз системы никель – алюминий [2].

Библиографический список:

1. Гегузин, Я. Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1979. – 344 с.
2. Жигунов, В.В. Диффузионное взаимодействие β и γ' – фаз системы Ni – Al / В.В. Жигунов, А.П. Мокров, А.Ю. Безуглов, К.П. Гуров // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 285. – № 1. – С. 113-115.
3. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
4. Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах / В. Эбелинг. – М.: Мир, 1979. – 279 с.