УДК 539.219.3 PACS 61.72.Lk

Н.В. Сторожук

КОНКУРЕНЦІЯ ТЕЧІЇ ГРАТКИ ТА ГРАДІЄНТА НАПРУГ

У роботі розглянуто конкуренцію двох компенсуючих ефектів: течії гратки та градієнта напруг. Отримано розподіл відношення кіркендаллової швидкості до градієнту напруг вздовж дифузійної зони.

Ключові слова: дифузія, течія решітки, градієнт напруг, нерівноважні вакансії.

Вступ

Процес взаємної дифузії, хоч і описується формально із певним наближенням законами Фіка в лабораторній системі відліку, насправді є сукупністю багатьох взаємопов'язаних процесів, викликаних градієнтами концентрацій компонентів. А саме, різна рухливість компонентів призводить до нескомпенсованості їхніх потоків. Для компенсації зустрічних потоків система може реалізувати різні, альтернативні механізми:

1) в системі може виникнути компенсуюча термодинамічна сила:

а) градієнт напруг (backstress)

б) градієнт концентрації вакансій, який додасть дрейфові вклади у потоки кожного з компонентів, при цьому сповільнить швидший компонент і пришвидшить повільний, тому в результаті зустрічні потоки компонентів вирівняються.

2) в системі може виникнути нескомпенсований потік вакансій в сторону швидшого компонента:

а) якщо в системі є достатня кількість крайових дислокацій, тобто недобудованих екстра площин, то зайві вакансії будуть зникати на дислокаціях, розбираючи екстра площини на боці швидшого компонента. На боці повільнішого компонента вакансії будуть створюватись, добудовуючи при цьому екстра площини. В результаті матеріал між областю розбирання екстра площин та областю добудови екстра площин буде зсуватись в сторону швидшого компонента. Це явище відоме з 1947 року під назвою ефекту Кіркендала [1].

б) якщо дислокацій немає або вони ”отруєні“ домішками і не можуть поглинати чи народжувати вакансії, то на перший план виходять пори. Зайві вакансії, які зайшли в область швидшого компонента, створюють пересичення, яке веде до зародження і росту пор зі сторони швидшого компонента. Це явище у країнах СНД називають ефектом Френкеля, а в інших – Кіркендалловим пороутворенням [2].

Таким чином система повинна вибрати шлях компенсації потоків – компенсуючою силою (градієнтом напруг або градієнтом концентрації вакансій) чи потоком вакансій.

Конкуренція двох компенсуючих ефектів: течії решітки та градієнта напруг

В даній роботі ми розглянемо випадок, коли компенсація потоків компонентів може досягатись як ефектом Кіркендалла (течією решітки), так і градієнтом напруг.

У роботі [3, ст. 168-172] проаналізовано ситуацію, коли швидкість міток достатньо велика, тобто $D_1 >> D_2$, а концентрації компонентів не сильно відрізняються ($c_1 \approx c_2$). Спільний розв'язок рівнянь Даркена для $\tilde{D}$ та υ – швидкості руху кіркендаллової площини призвів до від'ємного значення одного з парціальних коефіцієнтів дифузії (досліджувалась взаємна дифузія у β-латуні (ГЦК гратка), системах *Nb-V*, *Mo-Ti* (ОЦК гратка)). У зв'язку з цим Швіндлерманом та Бокштейном дана ситуація, що склалася при ефекті Кіркендалла, була розглянута з урахуванням осмотичного ефекту.

Різниця рухливостей компонентів бінарного рідкого розчину призводить до виникнення у розчині осмотичного тиску (або дифузійного тиску). Це термодинамічний ефект, тому що причиною його виникнення є прагнення системи до вирівнювання хімічних потенціалів компонентів в усіх точках розчину, тому причина осмотичного тиску залежить від різниці хімічних потенціалів (у розбавленому розчині – концентрацій) і перетворюється в нуль, коли концентрації співпадають. Однак осмотичний тиск реалізується завдяки кінетичним причинам – різниці рухливостей. Тому тиск зростає при збільшенні різниці рухливостей компонентів і перетворюється в нуль, коли рухливості співпадають, навіть при наявності різниці концентрацій. Осмотичний тиск виникає при швидкій дифузії по межам зерен та повільному переході у зерно.

У роботі [3] процес взаємної дифузії розглянуто через введення у вираз для рушійної сили доданку, який враховує градієнт тиску:

$$X_i = -kT\nabla \ln c_i - \Omega \nabla p \,. \tag{1}$$

З рівнянь для потоків у нерухомій системі координат і умови постійності об'єму випливає, що

$$\nabla p = \frac{kT}{\Omega}\frac{D_2 - D_1}{D_1 c_1 + D_2 c_2}\nabla c_1 \,. \tag{2}$$

З рівняння (2) видно, що градієнт тиску пропорційний різниці парціальних коефіцієнтів дифузії і зникає при відсутності градієнту концентрацій.

Вводячи $\tilde{D}$ через потік $j_i = -\tilde{D}\nabla c_i$ маємо:

$$\frac{1}{D_{осм}} = \frac{c_1}{D_2} + \frac{c_2}{D_1} \Rightarrow D_{осм} = \frac{D_1 D_2}{D_1 c_1 + D_2 c_2} \,. \tag{3}$$

Розрахунок за формулою (3) ніколи не призводить до від'ємних коефіцієнтів дифузії. Дійсно з (3) випливає, що

$$D_1 = \frac{D_{осм} D_2 c_2}{D_2 - c_1 D_{осм}} \,. \tag{4}$$

Аналогічну ідею було висунуто у роботі [4] для випадку електроміграції – введено компенсуючі сили:

$$X_1 = -\nabla\mu = -\frac{\Omega d\sigma}{dx}, \quad X_2 = -\nabla\varphi = E \,,$$

де X_1 –рушійна сила, викликана напругою σ в чистому металі, X_2 – рушійна сила, викликана електричним полем напруженістю E та потенціалом φ.

У роботі [5] досліджено тонкі алюмінієві плівки та припой на основі олова. Показано, що у тонкому зразку площинам рухатись немає куди через гарне зчеплення з оксидним шаром та підложкою, тому компенсація потоків виникає через градієнт напруг. У порівняно великих зразках (припой на основі олова) потоки вирівнюються завдяки ефекту Кіркендалла і градієнту напруг.

Коефіцієнт взаємної дифузії при конкуренції ефекту Кіркендалла та градієнту напруг

Як було сказано вище, потоки обох компонентів можуть бути зрівняні градієнтом напруг, в якості альтернативи до течії решітки. Набарро і Херрінг використали ідею градієнта напруг для опису експериментів по електроміграції в алюмінієвих смужках.

Кіркендалловий рух гратки і повзучості Набарро-Херрінга – це зовсім різні механізми: при повзучості атоми рухаються індивідуально, що призводить до руху зовнішніх меж при нульовій швидкості внутрішньої площини гратки. При кіркендалловій течії гратки кожна площина гратки рухається як ціле. Наша ідея в тому, що цей рух, зрештою, також обумовлено градієнтом напруг. Тому, оскільки ми розглядаємо дисипативні системи, а не ньютонівські механічні системи, швидкість кіркендаллового зміщення повинна бути також пропорційна градієнту напруги: $u \sim \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x}$. Швидкість повзучості буде $\upsilon_{creep} \approx \frac{c_A D_A^* + c_B D_B^*}{kT} \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x}$. Введемо невідомий (поки для нас) безрозмірний параметр χ для опису невідомого зв'язку між швидкістю кіркендалла і градієнтом напруг:

$$u = \chi \frac{c_A D_A^* + c_B D_B^*}{kT} \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x}. \qquad (5)$$

Ми розглянули загальний випадок, коли обидва чинники – кіркендаллове зміщення і градієнт напруг – слугують як вирівнювачі потоків:

$$\Omega I_{B,A} = -D_{B,A}^* \varphi \frac{\partial c_{B,A}}{\partial x} + \frac{c_{B,A} D_{B,A}^*}{c_V} \frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x} + c_{B,A} u, \qquad (6)$$

$$\Omega I_A + \Omega I_B = const = 0. \qquad (7)$$

Елементарна алгебра дає наступний розв'язок рівнянь (5-7) для швидкості Кіркендалла u, для градієнта напруг $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ і потоків ΩI_B при взаємній дифузії в лабораторній системі відліку:

$$u = \frac{\chi}{\chi + 1} \left(D_B^* - D_A^* \right) \varphi \frac{\partial c_B}{\partial x},$$

$$\frac{\Omega \partial \sigma}{\partial x} = \frac{1}{\chi + 1} \frac{D_B^* - D_A^*}{c_A D_A^* + c_B D_B^*} \varphi kT \frac{\partial c_B}{\partial x},$$

$$\Omega I_B = -\left[\left(c_A D_B + c_B D_A \right) \frac{\chi}{\chi + 1} + \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \frac{1}{\chi + 1} \right] \frac{\partial c_B}{\partial x}.$$

Таким чином, ефективний коефіцієнт взаємної дифузії виявляється лінійною комбінацією коефіцієнтів Даркена ($\tilde{D} = D_A c_B + D_B c_A$) і Швіндлермана/Бокштейна (ШБ) або Назарова/Гурова (НГ) (рівняння (4)):

$$\tilde{D}^{all} = \left(c_A D_B + c_B D_A \right) \frac{\chi}{\chi + 1} + \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \frac{1}{\chi + 1}. \qquad (8)$$

При $\chi \to \infty$ отримаємо випадок Даркена, при $\chi \to 0$ – ШБ або НГ. Ми не виключаємо можливість того, що $\chi = \chi(t)$, тоді в процесі взаємної дифузії матимемо поступовий перехід від ШБ до Даркена.

Альтернативний шлях зв'язку ефекту Кіркендалла та градієнту напруг

Нещодавно авторами [6] було запропоновано ще один шлях зв'язку ефекту Кіркендалла та градієнту напруг. Було представлено перший простий аналітичний опис процесу взаємної дифузії, з урахуванням конкуренції між течією гратки (ефектом Кіркендалла), нерівноважними вакансіями та напругами. Авторами показано, що утворюються дві підзони дифузії, які пов'язують швидкий і повільний дифузант, а також, що в процесі взаємної дифузії напруги не зникають.

Одночасна еволюція концентраційних профілів, течія гратки, напруги та нерівноважні вакансії визначають дифузійний потенціал, що є сумою хімічних потенціалів, напруг і вакансії. Авторами [6] були знайдені основні рівняння (9) і (10), які утворюють повний набір для опису еволюції перемішування і напруг у процесі взаємної дифузії при незначній концентрації нерівноважних вакансій і постійних коефіцієнтах дифузії компонентів:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\left[D_B^*+\left(D_A^*-D_B^*\right)N_B\right]\varphi\frac{\partial N_B}{\partial x}\right)-\Omega\frac{D_B^*-D_A^*}{kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(N_B\left(1-N_B\right)\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right), \qquad (9)$$

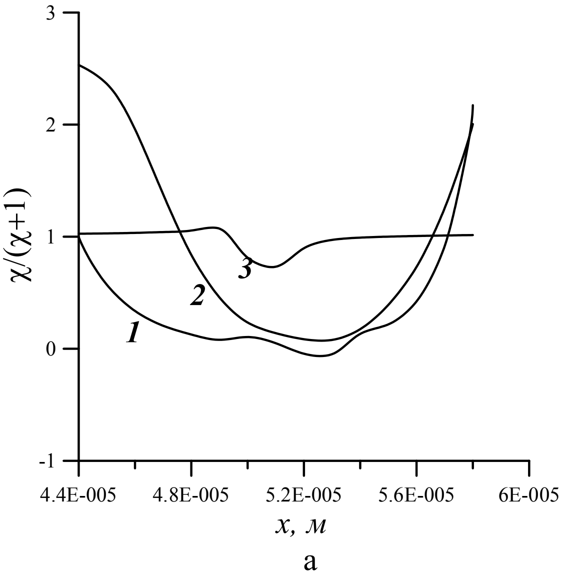
$$\frac{\Omega}{kT}\frac{\partial\sigma}{\partial t}=-\frac{B\Omega}{3kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\left(D_B^*-D_A^*\right)\varphi\frac{\partial N_B}{\partial x}\right)+\frac{B\Omega}{3kT}\frac{\Omega}{kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\left(N_AD_A^*+N_BD_B^*\right)\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)$$

або (10)

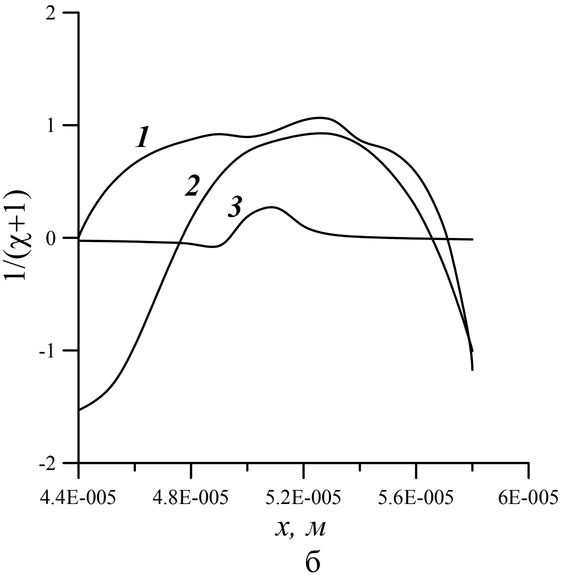
$$\frac{\partial\sigma}{\partial t}=-\frac{B}{3}\left(D_B^*-D_A^*\right)\frac{\partial}{\partial x}\left(\varphi\frac{\partial N_B}{\partial x}\right)+\frac{B\Omega}{3kT}\frac{\partial}{\partial x}\left(\left[D_A^*+\left(D_B^*-D_A^*\right)N_B\right]\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right).$$

Результати

Використовуючи рівняння (9) та (10), спробуємо з'ясувати характер поведінки коефіцієнта χ. Для зручності співставлення отриманих результатів з прогнозованими в попередньому пункті статті ми визначили залежність $1/(\chi+1)$, що показує вплив напруг (осмотичного тиску за Швіндлерманом-Бокштейном [3, ст. 168-172]) на процес взаємної дифузії та $\chi/(\chi+1)$, що показує вплив ефекту Кіркендалла від координати площини зразка.



а



б

Рис. 1. Характер поведінки коефіцієнта χ при

$D_A^*=10^{-17}\,м/с^2$, $D_B^*=10^{-15}\,м/с^2$, $T=1000\,K$, $\sigma=10^6\,Па$, $t=50\,год$:

(а) – залежність $\chi/(\chi+1)$ від координати площини;

(б) – залежність $1/(\chi+1)$ від координати площини.

1 – $B=10^{11}\,Па$, 2 – $B=10^{10}\,Па$, 3 – $B=10^{8}\,Па$.

З рисунків 1 а,б видно, що коли напруги великі ($B = 10^{11}\,Па$), то в центрі дифузійної зони $\chi/(\chi+1) \to 0$, а отже, ми отримуємо коефіцієнт взаємної дифузії за Бокштейном-Швіндлерманом, що співпадає з прогнозованим нами результатом (див. рівняння (8)). Значення $B = 10^{8}\,Па$ було нами обране лише для того, щоб подивитись тенденцію поведінки коефіцієнта χ, бо насправді це досить малі напруги.

Висновки

Отже, якщо врахувати у рівнянні для потоків компонентів і градієнт напруг і швидкість руху гратки, тобто розглянути конкуренцію двох ефектів, то ми отримаємо коефіцієнт взаємної дифузії, який змінюється від виразу Даркена (коли χ прямує до нуля) до виразу Назарова-Гурова або Бокштейна-Швіндлермана (коли χ прямує до нескінченності). Якщо розглядати строгу схему, яка включає врахування зміни напруги в результаті генерації, або анігіляції вакансій, то коефіцієнт χ насправді не є константою.

На основі описаної роботи, нами було визначено просторовий розподіл коефіцієнта χ. Отриманий результат показує, що припущення про пропорційність течії гратки та градієнта напруг є коректним у випадку низького значення безрозмірного відношення $\dfrac{B\Omega}{kT}$. Крім того, χ може бути різним у різних частинах дифузійної зони.

Подяки

Авторка вдячна проф. А.М. Гусаку за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф53.7/081) та Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc diffusion in alpha brass // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1947. – № 171. – P. 130-142.
2. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
3. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургиздат, 1974. – 279 с.
4. Tu K. N. Electronic thin-films reliability. – New York: Cambridge University, 2011. – 412 p.
5. Turlo V. V., Gusak A. M., Tu K. N. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy // Philosophical Magazine. – 2013. – V. 93. – P. 2013-2025.
6. Gusak A., Wierzba B., Danielewski M. Competition between Kirkendall shift and backstress in interdiffusion revisited – simple analytic model // Philosophical Magazine. – 2014. – V. 94. – P. 1153-1165.

Аннотация. ***Н.В. Сторожук. Конкуренция течения решетки и градиента напряжений.*** *В работе рассмотрена конкуренция двух компенсирующих эффектов: течения решетки и градиента напряжений. Получено распределение отношения киркендалловой скорости к градиенту напряжений вдоль диффузионной зоны.*

Ключевые слова: диффузия, течение решетки, градиент напряжений, неравновесные вакансии.

Summary. ***N.V. Storozhuk. Competition between Kirkendall shift and backstress.*** *The paper considers the competition of two effects (both compensating the difference of mobilities): lattice shift and backstress. The ratio of Kirkendall's velocity and backstress as a function of diffusion coordinate is found..*

Keywords: diffusion, lattice shift, backstress, non-equilibrium vacancies.

Одержано редакцією 23/07/2013 Прийнято до друку 05/08/2013

УДК 544.015, 517.958 PACS 81.15.-z, 02.70.Ns

В.М. Безпальчук

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ НАПИЛЕННЯ В СИСТЕМІ NI-AL МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У роботі представлена комп'ютерна модель процесу напилення атомів нікелю на поверхню наноплівки з атомів алюмінію. Показано вплив початкових умов (температури, густини потоку) на сам процес напилення і формування структур на контакті. Комп'ютерне моделювання проводилось за допомогою класичного методу молекулярної динаміки з використанням ЕАМ потенціалу міжатомної взаємодії.

Ключові слова: молекулярна динаміка, система Ni-Al, напилення, твердий розчин, наноплівка, метод зануреного атому, радіальна функція розподілу.

Вступ

Мультишарові фольги широко використовуються для реалізації екзотермічної реакції у процесах само поширюваного високотемпературного синтезу [1]. Самопоширюваний високотемпературний синтез є одним із найбільш перспективних напрямків в сучасному матеріалознавстві. Речовини, які синтезуються вказаним методом, характеризуються набором оптимальних і ефективних властивостей. Дані властивості досягаються наявністю в структурі речовин фаз, що взаємодоповнюються комплексами фізико-хімічних, механічних та інших параметрів. Основною задачею високотемпературного синтезу традиційно є отримання порошкових композитних матеріалів для їх використання в якості різноманітного захисного покриття, з використанням методів плазмового, магнетронного чи детонаційного напилення [2-4]. Тому існує необхідність розробки фізичної моделі, яка б адекватно і якісно описувала даний процес, а також процес фазоутворення на контакті наноплівок, дозволяла підбирати геометричні і дифузійні параметри нанорозмірних фольг.

Наноплівки для мультишарових нанофольг найчастіше формуються за допомогою методу напилення одного металу на інший. В процесі такого напилення на контакті можуть виникати різні структури, від появи або відсутності яких може змінюватись механізм утворення фаз на інтерфейсі металів. В даній роботі досліджується проблема