Сидельников Анатолий Анатольевич

Механические напряжения при твердофазных превращениях: влияние на скорость, пространственное развитие и морфологию твердого продукта твердофазного превращения

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Исупов Виталий Петрович (Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН)

доктор химических наук, профессор Михайлов Юрий Иванович (НОУ ВПО «Сибирский университет потребительской кооперации»)

доктор физико-математических наук, профессор Кригер Вадим Германович (ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»)

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Защита состоится 8 июня 2011 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 (факс 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат	разослан	2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук

Maxy

Шахтшнейдер Т.П.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Хорошо известно, что химические реакции в твердых телах отличаются своей кинетикой от газо — и жидкофазных реакций. Отличия эти носят настолько выраженный характер, что потребовали создания в рамках химической кинетики отдельного раздела — топохимии.

Главной особенностью химических реакций в твердых телах является то, что они происходят с участием твердых тел, коллективный характер взаимодействий составляющих твердые тела частиц сразу накладывает ряд ограничений на протекание в нем или с его участием химических реакций. Прежде всего это гетерогенность подавляющего большинства твердофазных химических реакций, которые имеют возможность развиваться только там, где существует контакт между реагентами — на реакционных межфазных границах (МГ) раздела. Способность твердых тел сохранять форму и условие сохранения сплошности между реагентом и продуктом с неизбежностью приводит к возникновению механических напряжений и деформаций на реакционных МГ. Эти напряжения, с одной стороны, влияют на скорость собственно химических элементарных стадий. С другой, релаксация напряжений генерирует дефекты, вследствие чего изменяются условия химического взаимодействия на МГ.

Участие в химической реакции твердых тел затрудняет перемешивание и транспорт реагентов и продуктов, часто делая диффузионный массоперенос в пределах реакционных **МГ** необходимой стадией твердофазного превращения (**ТП**). Механические напряжения и дефекты, как последствия их релаксации, электрические поля, порождаемые химической реакцией, теплоперенос и массоперенос, и все это в пределах реакционных границ, не просто сопутствуют **ТП**, а образуют с ним различные обратные связи, в которых их интенсивность и скорость реакции оказывается взаимообусловленной. Благодаря этой системе обратных связей происходит пространственная организация **ТП**, что и выражается в таких явлениях, как распространение реакционных фронтов. Химическую реакцию в твердом теле и сопутствующие ей физические процессы следует рассматривать как неразрывные части единого твердофазного превращения,

в котором химической стадии можно условно приписать роль движущей силы, а сопутствующим процессам — роль регулирующих факторов.

Таким образом, внутренняя сложность твердофазных химических реакций, обусловленная активным участием в их протекании разнообразных физических процессов, характерных для твердого состояния вещества, в значительной мере сдерживает понимание механизма ТП и теоретическое описание их кинетики. До сих пор классическим для этой области является так называемый формально-кинетический подход. В основу последнего положены феноменологические понятия об автолокализации (реакция начинается с формирования «зародышей» продукта, которые далее растут) и локализации (реакция протекает исключительно на границе раздела реагент продукт и распространяется в виде фронта). Кинетические характеристики суммарного процесса определяются скоростью продвижения МГ и изменением ее эффективной площади в зависимости от времени. Между тем давно понятно, что формально-кинетический подход, по своей внутренней сути, не способен дать исчерпывающее представление о механизме химической реакции. В области твердофазной кинетики существует явная необходимость развития полноценного макрокинетического подхода, заключающегося в целостном, адекватном описании совокупности физико-химических процессов, участвующих в твердофазной химической реакции и определяющих как кинетику, так и свойства образующихся продуктов. Наиболее часто встречающиеся физические процессы при твердофазных реакциях — это процессы генерации и релаксации механических напряжений. К сожалению, ролью механических явлений в механизме ТП, как правило, пренебрегают, несмотря на хорошо установленный факт влияния данных процессов на кинетику превращений. Поэтому одним из актуальных в настоящее время направлений топохимии является изучение роли механических явлений в кинетике химических реакций в твердой фазе и разработка макрокинетического описания совместного протекания реакции и процессов генерации и релаксации механических напряжений при ТП.

Цель работы. Исследование возникновения механических напряжений и их релаксации при твердофазных превращениях, конкретных проявлений обратной связи между твердофазными превращениями и механическими явлениями, поиск общих закономерностей в проявлениях этой обратной связи. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- показать, что механические явления присущи любым ТП (с контактом твердый реагент/твердый продукт);
- выяснить роль механических явлений в протекании ТП;
- установить механизм релаксации механических напряжений, возникающих в ходе модельных **ТП** (фазовых переходов, химических реакций);
- изучить влияние релаксации механических напряжений на кинетику модельных **ТП**;
- предложить методы управления кинетикой и пространственным развитием
 ТП через изменение условий релаксации механических напряжений;
- построить макрокинетические модели распространения реакционных фронтов ТП с учетом обратной связи между превращением и релаксацией возникающих механических напряжений.

Научная новизна. Показано, что различные **ТП** (полиморфные, связевая изомеризация комплексных соединений, реакции термического разложения и ионного обмена, электромиграции — модельного процесса типа твердое + твердое) сопровождаются процессами генерации и релаксации механических напряжений, которые существенно влияют на скорость, пространственное развитие, морфологию твердого продукта и другие характеристики **ТП**.

Предложена концепция обратной связи между **ТП** и релаксацией порождаемых им механических напряжений, позволяющая прогнозировать интенсивность механических напряжений при **ТП** и вероятные механизмы релаксации в зависимости от механических свойств реагентов и конкретных условий проведения процесса. Исходя из нее, впервые предлагается общий подход к управлению **ТП** через изменение скорости и/или механизма релаксации механических напряжений, возникающих по ходу превращения, т.е. изменение химических

свойств через изменение механических. Этот подход впервые экспериментально реализован для ряда **ТП** путем: а) введения стопоров дислокаций в NH₄Cl и в NH₄Br; б) введения атомов Ge, тормозящих переползание дислокаций в олове; в) изменения граничных условий (размерный эффект) в олове и при связевой фотоизомеризации $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$; г) изменения внешней среды для NH₄I и химической реакции KBr с хлором; д) изменения величины перегрева для NH₄SCN; е) изменения условий проведения реакции (температуры и концентрации Li⁺) для натрий-литиевого обмена в стекле.

Впервые установлены механизмы релаксации возникающих при **ТП** напряжений: скольжением дислокаций для полиморфных превращений $\beta \rightarrow \alpha$ в NH₄Cl и NH₄Br; диффузионно-дислокационной ползучестью для полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в олове; образованием и перестройкой структуры упругих доменов или диффузионным течением для полиморфного превращения III \rightarrow II в NH₄SCN; разрушением для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в NH₄I, связевой фотоизомеризации [Co(NH₃)₅NO₂]X₂, дегидратации гидрата силиката натрия и натрийлитиевого обмена в щелочно-силикатном стекле.

Впервые экспериментально обнаружено торможение межфазной границы адсорбированными атомами примеси при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении олова. Получены энергии взаимодействия примесных атомов Pb и Bi с **М**Г.

Уточнена (в большинстве справочников 13^{0} C) температура полиморфного перехода в олове: 3 ± 1^{0} C.

Впервые изучена кинетика и морфология твердого продукта реакции натрий-литиевого обмена в щелочно-силикатном стекле.

Предложены количественные модели с учетом обратной связи между **ТП** и релаксацией возникающих механических напряжений, достоверно описывающие движение **МГ** превращения в олове и совместного фронта реакции и разрушения при ионном обмене в щелочно-силикатном стекле.

Впервые показано, что при электромиграции стационарное распределение напряжений в упругой зоне по длине ограниченного металлического проводника нелинейно и ассиметрично при сверхпороговых по току условиях, зона бу-

горков более протяженная, чем зона каверн, и обусловлено это зависимостью диффузионной подвижности атомов от механических напряжений.

Научное и практическое значение. Показано, что механические явления действительно сопутствуют самым разным $T\Pi$ и играют важную роль в пространственном и временном развитии ТП. Обратная связь между химической реакцией в твердой фазе и механическими напряжениями, порождаемыми реакцией есть одно из существенных явлений, присущих ТП. Предложена концепция обратной связи между ТП и релаксацией порождаемых им механических напряжений, позволяющая прогнозировать интенсивность механических напряжений при ТП и вероятные механизмы релаксации в зависимости от механических свойств реагентов и конкретных условий проведения процесса. На ее основе предложен и реализован для ряда конкретных превращений общий метод управления как временным, так и пространственным развитием $T\Pi$ через изменение скорости и/или механизма релаксации механических напряжений, возникающих по ходу превращения. Концепция обратной связи также служит основой макрокинетических моделей, которые предложены для количественного описания кинетики как полиморфного превращения в олове, так и кинетики, пространственного развития и морфологии образующегося твердого продукта ионного обмена в щелочно-силикатном стекле.

Важно отметить, что в модели, описывающей строение и свойства фронта реакции и разрушения при ионном обмене используются только независимо измеряемые физико-химические характеристики, такие как механические свойства твердого реагента и продукта, изменение объема при реакции, транспортные свойства реагентов, константы скорости поверхностных стадий реакции. Результаты расчетов, выполненные на основе макрокинетических моделей, могут быть использованы для описания кинетики различных **ТП**, что позволило бы во многих случаях научно обоснованно управлять кинетикой и свойствами образующихся твердых продуктов промышленно важных твердофазных реакций. Разработаны основы целенаправленного управления морфологией образующегося твердого продукта, что будет полезно для материаловедения.

Часть экспериментальных результатов легла в основу изобретений, на которые были получены авторское свидетельство и патент.

На защиту выносятся основные результаты и положения:

- 1. Концепция обратной связи между **ТП** и релаксацией порождаемых им механических напряжений, позволяющая прогнозировать различные каналы релаксации на основании механических свойств реагентов, усадки при реакции и условий ее проведения.
- 2. Общий метод управления временным и пространственным развитием **ТП** путем изменения условий релаксации механических напряжений, возникающих в результате превращения.
- 3. Экспериментально установленные механизмы релаксации возникающих при **ТП** напряжений:
- а) скольжением дислокаций и/или переползанием для полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в NH₄Cl;
- б) диффузионно-дислокационной ползучестью для полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в олове;
- в) образованием и перестройкой структуры упругих доменов и/или диффузионным течением для полиморфного превращения III \rightarrow II в NH₄SCN.
- 4. Экспериментальные результаты, показывающие, что целенаправленное изменение скорости и/или механизма релаксации механических напряжений, возникающих при **ТП**:
- а) введением стопоров дислокаций путем допирования примесными ионами M^{2+} (M^{2+} = Cu, Ni, Mn) при β — α превращении в NH₄Cl и NH₄Br;
- б) введением примесных атомов Ge, тормозящих переползание дислокаций при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении олова;
- в) изменением граничных условий (размерный эффект) при $\beta \! \to \! \alpha$ превращении олова;
- г) изменением внешней среды при $\alpha \to \beta$ превращении в NH_4I и химической реакции KBr с хлором;
- д) изменением величины перегрева при III \rightarrow II превращении в NH₄SCN;

- е) изменением условий проведения реакции (концентрации Li⁺) для катионного обмена натрия на литий в стекле; позволяет целенаправленно регулировать как временное, так и пространственное развитие этих превращений.
- 5. Экспериментальные результаты исследования скорости движения совместного фронта реакции/разрушения натрий-литиевого обмена в щелочно-силикатном стекле.

Пичный вклад автора в работу заключается в общей постановке задачи о выяснении роли механических явлений в кинетике ТП и участии в их экспериментальном решении, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов на всех этапах исследования. Большую роль в постановке и развитии работы сыграли идеи академика В.В. Болдырева о роли дефектов, явлений транспорта и структурных превращений в протекании химических реакций в твердом теле. Экспериментальные результаты получены лично автором, кроме работ по исследованию полиморфного превращения в олове и ионного обмена в щелочно-силикатном стекле, выполненных Матвиенко А.А. и Чижиком С.А, защитившим под руководством автора диссертации на соискание ученой степени кандидатов химических наук. На отдельных этапах работы в ней принимали участие сотрудники ИХТТМ СО РАН: Чупахин А.П., Ляхов Н.З., Болдырева Е.В. и Митрофанова Р.П. Итоговые выводы работы и выносимые на защиту положения сформулированы автором.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: 10st International Symposium on Reactivity of Solids, Dijon, France, 1984; V Всесоюзном совещании по фотохимии, Суздаль, 1985; IX Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Алма-Ата, 1986; 1st & 2nd Soviet-Indian Symposium on Reactivity of Solids and Materials Science, Novosibirsk, Russia, 1986 & Bangalore, India, 1989; 1st Soviet-Japanese Symposium on Mechanochemistry, Novosibirsk, Russia, 1986; X Всесоюзном симпозиуме по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Ростов-на Дону, 1986; 4st European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Jena, Germany, 1987;

XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, Красноярск, 1987; 1st International Symposium on Contemporary Problems of Reactivity of Solids, Novosibirsk, Russia, 1988; X Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Черноголовка, 1989; XI Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Минск, 1992; 13st International Symposium on Reactivity of Solids, Hamburg, Germany, 1996; Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул, 1996; International Conference on Mechanochemistry (INCOME), Novosibirsk, Russia, 1997; European conference on transformation kinetics and reactivity of solids, St. Vincent, Italy, 1997; MAM-99, European Workshop "Materials for Advanced Metallization", Oostende, Belgium, 1999; Международной конференции «Стекла и твердые электролиты», Санкт-Петербург, Россия, 1999; International conference on Fundamental bases of mechanochemical technologies, Novosibirsk, Russia, 2001; XV International Symposium on the Reactivity of Solids, Kyoto, Japan, 2003; Конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, Россия, 2004; VIII International Conference on Sintering and II International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies, Novosibirsk, Russia, 2004; Научной школе «Нелинейные волны-2004», Нижний Новгород, Россия, 2004; V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME-2006, Novosibirsk, Russia, 2006; XIIth European Conference on Solid State Chemistry, Muenster, Germany, 2009; семинаре с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз», Новосибирск, 2010.

Работа выполнялась по планам НИР Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, Интеграционным программам СО РАН, программы INTAS (№ 96-0730) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: (№ 97-03-33545а, № 05-03-32547а, № 06-08-08089-офи.)

Публикации: по результатам настоящих исследований опубликовано 29 статей (включая авторское свидетельство и патент) и 31 тезис докладов на научных конференциях (всего 60 работ).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 327 стр., включая 80 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы, содержащий 276 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении обсуждаются актуальность темы диссертации, цели и задачи, научная новизна, научная и практическая значимость работы, приводятся защищаемые положения.

Глава 1 содержит аналитический обзор литературы, показывающий состояние проблемы на момент начала работы над диссертацией, а также современное положение. В обзоре обсуждаются литературные данные, посвященные условиям возникновения механических напряжений и их влиянию на ТП; делается вывод, что имеется достаточно широкий круг превращений, для которых влияние генерируемых ими напряжений на само превращение является существенным, а иногда играет определяющую роль в кинетике ТП. В тоже время целенаправленного изучения этого явления не проводилось, за исключением работ по диффузионной гомогенизации контактирующих твердых веществ и фазовым превращениям в металлах и сплавах. Из относительно новых работ следует добавить рассмотрение влияния механических напряжений и деформаций на процессы горения конденсированных веществ.

Влияние механических явлений на кинетику твердофазной реакции можно разбить на два типа:

1. Прямое влияние, то есть влияние на энергетику элементарных стадий и диффузии. За этот канал влияния ответственны сами механические напряжения – их величины и распределение в реакционной зоне.

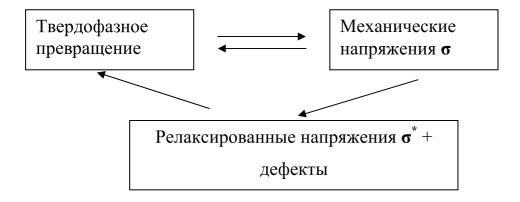
2. Морфологическое влияние, которое связано с изменением морфологии и дефектности твердых реагентов как следствие пластической деформации или разрушения.

На основании рассмотренных литературных данных нами предложена в самом общем виде $\mathbf{cxema}\ \mathbf{1}$ влияния генерируемых $\mathbf{T}\mathbf{\Pi}$ напряжений на протекание самого превращения.

При отсутствии релаксации генерируются напряжения σ , которые изменяют скорость **ТП** $\vartheta(0)$ до $\vartheta(\sigma)$, причем для разных превращений обратная связь может быть как положительной $\vartheta(\sigma)-\vartheta(0)>0$ (автокатализ), так и отрицательной $\vartheta(\sigma)-\vartheta(0)<0$ (автоингибирование).

Прямое влияние напряжений, вообще говоря, ограничено в силу относительно невысоких величин энергии упругих напряжений.

Схема 1



В тоже время возникающие при **ТП** напряжения могут релаксировать путем пластической деформации и/или разрушения. При этом происходит уменьшение напряжений с величины σ до σ^* и, соответственно, изменение скорости превращения от $\vartheta(\sigma)$ до $\vartheta(\sigma^*)$, т.е. прямое влияние напряжений на **ТП** уменьшается. С другой стороны, релаксация осуществляется через генерацию точечных, одномерных и двумерных дефектов кристалла, которые, в свою очередь, влияют на кинетику **ТП**. Морфологическое влияние на развитие **ТП** является более эффективным и разнообразным. Различные дефекты, образующиеся при пластической деформации, сильно меняют локальную структуру и свойства твердых реагентов и могут значительно повлиять как на скорость элементарных

стадий реакции, протекающих вблизи дефектов, так и на диффузионную подвижность реагента. При релаксации напряжений разрушением происходит дробление твердого реагента, что приводит к ограничению диффузионного торможения гетерогенных реакций. Делается вывод о том, что изменение скорости релаксации напряжений может позволить регулировать кинетику **ТП**.

Далее анализируются известные из литературы по прочности и пластичности твердых тел механизмы релаксации механических напряжений и способы, позволяющие изменить скорость релаксации (допирование, наклеп, облучение, дисперсионное упрочнение, изменение окружающей среды, температуры, внешнего давления, геометрии образца и т.д.).

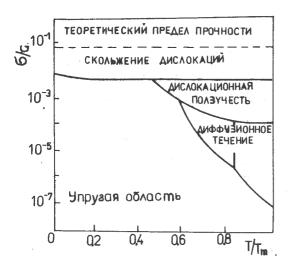


Рис.1. Карта областей действия различных механизмов пластической деформации.

Реализация того или иного механизма релаксации напряжений существенно зависит от механических свойств реагентов, величины напряжений **σ**, генерируемых **ТП**, и от температуры процесса. При исследовании пластической деформации веществ при различных температурах и напряжениях строят карты механизмов пластической деформации в зависимости от относительной температуры **Т/Т**_{пл}, как меры диффузионной подвижности (где **Т** –

температура испытания, $T_{\Pi \Pi}$ — температура плавления) и относительного напряжения σ/G (отношения напряжения испытания к модулю сдвига). Несмотря на индивидуальные особенности, такие карты имеют общие черты для разных веществ (Рис.1).

Эта карта позволяет предсказать возможность реализации того или иного механизма релаксации напряжений при **TП** на основе данных о **T**/**T**_{ПЛ}, изменении мольных объемов $\Delta V/V$ при реакции как параметра, характеризующего величину напряжений на **МГ**, и механических характеристик твердого реагента.

В заключительной части главы 1 делаются выводы из обзора литературы о том, что механические явления сопутствуют многим **ТП**, а для некоторых играют важную роль, как в кинетике, так и определяют их пространственное развитие. На основе выводов формулируется задача диссертационного исследования и обосновывается выбор объектов исследования. В качестве основных объектов были выбраны моделирующие структурную стадию химических реакций в твердом теле полиморфные превращения в NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I, NH₄SCN и Sn, с разной величиной изменения молярных объемов, как для ионных кристаллов, так и для металла, протекающие при разных значениях **Т/Т**_{Пл}, чтобы охватить различные потенциально возможные механизмы релаксации напряжений. Из химических реакций взяты реакции с уменьшением молярного объема: дегидратация гидрата силиката натрия, хлорирование КВг и натрий-литиевый ионный обмен в щелочно-силикатном стекле (77%SiO₂-8%CaO-15%Na₂O) с предполагаемым механизмом релаксации напряжений разрушением.

Глава 2 посвящена методическим вопросам. Описаны способы выращивания монокристаллов аммонийных солей и их исследования при помощи оптической микроскопии (поляризационной, интерференционной и фазовоконтрастной), а также рентгенографии по Лауэ. Дислокационная структура в кристаллах NH₄Cl выявлялась избирательным растворением или термическим травлением.

Приводятся способы приготовления образцов олова (монокристаллических, поликристаллических, различной толщины и допированных примесными атомами) и методы их исследования (оптические наблюдения, кинетические измерения). В работе использовалось олово высокой чистоты (ОСЧ-19-4, основные примеси: Al, Fe $< 3\cdot10^{-5}$, Zn, Sb $< 2\cdot10^{-5}$, As, Mg $< 1\cdot10^{-5}$ ат.%), что позволяло вводить малые количества примесных атомов. Кинетические измерения проводились прямым наблюдением в оптический микроскоп движения **МГ** в поляризованном свете, либо методом гидростатического взвешивания.

Термические исследования полиморфных превращений выполнялись в специально изготовленных оптических реакторах.

Описаны основные экспериментальные и теоретические задачи, подлежащие выполнению при исследовании натрий-литиевого ионного обмена в щелочно-силикатном стекле. Измерение кинетики ионного обмена проводилось двумя независимыми способами: по изменению массы образцов и по положению фронта разрушения, что позволяло судить о пространственной связанности фронтов реакции и разрушения.

Глава 3. Регулирование кинетики и пространственного протекания полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в NH₄Cl (тип CsCl \rightarrow NaCl)

Полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ в NH₄Cl происходит при температуре выше T_0 =457К ($T/T_{\Pi \Pi}$ =0.58) и сопровождается увеличением мольного объема $\Delta V/V$ =19%. В зависимости от величины перегрева ΔT превращение происходит либо через образование и рост отдельных зародышей α -фазы при T<464К, либо движением через весь кристалл **МГ** при T>464К.

Релаксация напряжений — необходимое условие образования зародышей

Возникновение зародышей новой фазы любой формы и любого размера вследствие изменения удельных объемов фаз при превращении NH_4Cl неизбежно приводит к возникновению напряжений на $M\Gamma$. Экспериментально эти напряжения наблюдаются в поляризованном свете в виде двулучепреломляющих областей вокруг зародыша.

Верхняя оценка величины давления, создаваемого на **МГ** зародышем сферической формы, возникшим в объеме исходной фазы, дает без учета сжимаемости и анизотропии фаз

$$P = \frac{G}{\pi} \frac{\Delta V}{V} = 900 MPa,$$

где **G**= $1.4\cdot10^4$ МПа — модуль сдвига NH₄Cl. Если считать, что пластической деформации при зарождении не происходит, то необходимый перегрев для начала превращения из фазовой **P**–**T** диаграммы NH₄Cl составляет Δ T \approx 600К.

Но экспериментально начало превращения наблюдается при перегреве ~ 1К. Отклонение реальной формы зародыша от сферической и учет сжимаемо-

сти фаз не могут объяснить расхождения в три порядка. Как показано ниже, это не связано и с возникновением зародыша на поверхности, а не в объеме. Очевидно, что только пластическая деформация может снизить реальные P и ΔT зарождения примерно на три порядка.

Как показали эксперименты по термическому травлению кристаллов NH₄Cl, в момент превращения пластическая деформация осуществляется генерацией и скольжением дислокаций в исходной β–фазе.

Эквивалентность механизма релаксации напряжений, локализованных вокруг дилатирующего выделения (в нашем случае – зародыша) и создаваемые действием сосредоточенной нагрузки (индентором), позволило установить, что релаксация напряжений от зародыша осуществляется пробиванием призматических межузельных дислокационных полупетель.

Рассмотрим процессы, которые происходят с момента флуктуационного образования области новой фазы NH₄Cl. Флуктуационно возникший зародыш из-за различия удельных объемов фаз упруго деформирует матрицу, которая, в свою очередь, стремится подавить эту флуктуацию. Продолжать рост смогут только зародыши критического размера, при котором происходит релаксация упругих напряжений. Механизм релаксации состоит в пробивании межузельных призматических дислокационных полупетель. Каждая межузельная полу-

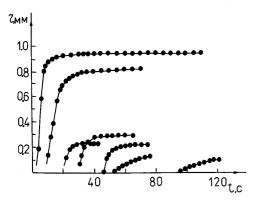


Рис.2. Линейный размер зародышей по мере их появления на кристалле NH_4Cl .

петля унесет от **МГ** объем ½π**R**²**b** (где **R**– радиус петли, **b**–вектор Бюргерса) и тем самым понизит напряжение вокруг зародыша, способствуя его росту. Пробивание полупетель малого размера (**R**≤10**b**) наиболее затруднено, и возникновение первой полупетли будет лимитировать процесс возникновения зародыша. Дальнейший рост зародыша также сопровождается генерацией дислокационных полупе-

тель, что, начиная с некоторой их концентрации, должно привести к наклепу исходной фазы вблизи $\mathbf{M}\Gamma$ зародыша.

Явление наклепа исходной β-фазы NH₄Cl обнаруживается экспериментально в увеличении количества дислокационных ямок вблизи МГ. Кроме этого, наклеп затрудняет движение последующих возникающих дислокаций, эффективность релаксации напряжений падает. Движение МГ в процессе роста должно замедляться, что и подтверждается экспериментально. Так, наблюдается (Рис.2) резкое замедление – на два порядка – скорости роста зародышей при достижении некоторого предельного размера. Остановку роста мы связываем с изменением механизма релаксации напряжений скольжением дислокаций на эффективный при данной температуре механизм диффузионнодислокационной ползучести. Кроме этого, размер и начальные скорости роста последующих зародышей уменьшаются по сравнению с соответствующими параметрами первого зародыша, т.к. каждый из предыдущих зародышей генерирует определенное количество дислокаций и, тем самым, вносит вклад в наклеп исходной фазы. Каждый из последующих зародышей стартует при все увеличивающейся концентрации дислокаций, релаксация напряжений путем скольжения все более затрудняется, что и проводит к описанному эффекту.

Таким образом, $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в кристаллах NH₄Cl сопровождается рождением дислокаций и их скольжением от **M** Γ . Отсюда следует очевидный путь воздействия на кинетику и пространственное протекание превращения – введение в исходную фазу упрочняющей добавки (стопора дислокаций), затрудняющей процесс релаксации напряжений.

Регулирование кинетики и пространственного протекания полиморфного превращения допированием кристаллов NH₄Cl

<u>Объемное допирование.</u> В качестве стопоров дислокаций в кристалл NH_4Cl вводились (сокристаллизацией с MCl_2 , M = Cu, Ni, Mn) двухзарядные ионы M^{2+} . Наиболее эффективным стопором оказалась добавка Cu^{2+} . Микротвердость допированных кристаллов NH_4Cl линейно возрастает с увеличением концентрации Cu^{2+} δ (в мол. долях) (Puc.3).

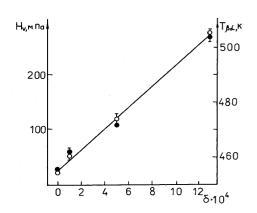


Рис.3. Зависимость микротвердости H_v и $T_{\beta\alpha}$ от δ .

Прямым доказательством того, что упрочнение связано с затруднением движения дислокаций, является уменьшение длины лучей дислокационных розеток, выявленных избирательным травлением после индентирования при одинаковой нагрузке, с увеличением концентрации добавки (Рис.4).

Как и ожидалось, затруднение релаксации напряжений введением стопоров замедляет **ТП**.

Во первых, с ростом добавки Cu^{2+} увеличивается температура начала превращения $T_{\beta\alpha}$ (Рис.3). Второй эффект допирования связан с изменением пространственного протекания $\beta \rightarrow \alpha$ превращения.

Если недопированные кристаллы NH_4Cl при T=462K превращаются через образование и рост небольшого количества зародышей (плотность $\sim 1 \text{мm}^{-2}$), то в допированных кристаллах при $T_{\beta\alpha}$ образуется большое количество мелких зародышей (плотность 10^2-10^3мm^{-2}) (Рис.5). В-третьих, с ростом добавки Cu^{2+} уменьшается размер зародыша, при котором останавливается его рост.

Поверхностное допирование. Изменить механические свойства твердого тела можно не только упрочнением объема, но и поверхностным упрочнением (эффект Роско). Для проверки такого способа изменения скорости релаксации напряжений при превращении NH₄Cl были приготовлены кристаллы с уп-

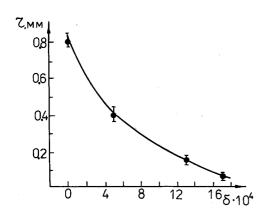


Рис.4. Длина луча дислокационной розетки от δ.

рочненным допированием Cu^{2+} поверхностным слоем ~ 10 мкм (при общей толщине кристалла ~ 1 мм). Зародышеобразование в поверхностно-допированных кристаллах происходит в объеме образца. Температура начала превращения для недопированной сердцевины кристалла на $12 \div 15$ К выше T_0 .

сердцевины кристалла на $12\div15$ К выше 1_0 . (Отметим, что увеличение перегрева всего на

15К при зародышеобразовании в объеме кристалла оправдывает упрощения, сделанные выше при оценке давления на границе зародыша). Поверхностное допирование не только увеличивает $T_{\beta\alpha}$, но и уменьшает на 1-2 порядка скорость продвижения **МГ** в сравнении с недопированными кристаллами при том

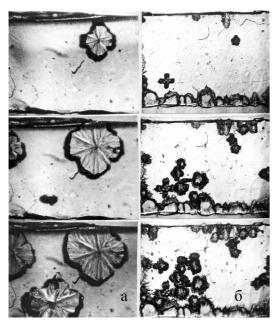


Рис.5. Превращение недопированного (а) и допированного Cu^{2+} (б) $(\delta=5\cdot10^{-4})$ NH₄Cl,

же перегреве. Во втором цикле $\beta{\to}\alpha$ превращения увеличения $T_{\beta\alpha}$ относительно T_0 не наблюдается.

Кроме довольно подробного изучения превращения в NH_4Cl было проведено сравнительное исследование аналогичного $T\Pi$ в NH_4Br ($T_{\beta\alpha}=411K$), которое показало идентичность протекания $\beta{\to}\alpha$ превращения в этих веществах. Это позволило гомофазным упрочнением (допированием Ni^{2+}) изменить скорость превращения и в NH_4Br .

Таким образом, при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении NH₄Cl и NH₄Br определяющим движение **МГ**

процессом является релаксация напряжений путем генерации и движения дислокаций в исходной β -фазе. Воздействуя на процессы генерации и движения дислокаций гомофазным (NH₄Cl и NH₄Br) или поверхностным (NH₄Cl) упрочнением можно регулировать температуру, скорость и пространственное развитие **ТП**.

Глава 4. Влияние примесных атомов и релаксации напряжений на кинетику $\beta \! \! \to \! \! \! \alpha$ превращения олова

Примером **ТП**, с параметрами $\Delta V/V$ и $T/T_{\Pi \Pi}$, близкими к NH₄Cl, но в металле, является превращение белое (β)—серое (α) олово. К тому же для него оказалась хорошо воспроизводимой скорость движения **МГ** ($\pm 5\%$), без чего трудно построить количественные кинетические модели с учетом обратной связи между превращением и релаксацией напряжений.

При $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в олове происходит перестройка тетрагональной кристаллической решетки в алмазоподобную, кубическую. Белое (β -Sn) и серое (α -Sn) олово значительно различаются мольными объемами ($\Delta V/V \sim 26\%$). Ориентационные соответствия между фазами отсутствуют, и **МГ** является *некогерентной*. Движение некогерентной границы может происходить только благодаря термически активируемым переходам атомов через границу (нормальный, или по-атомный механизм превращения). Скорость миграции некогерентной **МГ** определяется выражением:

$$\vartheta_0 = a v \cdot K^* \cdot (\Delta F_{\alpha \beta} / RT) \cdot exp(\Delta S^0 / R) \cdot exp(-\Delta H^0 / RT) = m \Delta F_{\alpha \beta}$$

где а –смещение **МГ** за один элементарный акт; ν –дебаевская частота; $\Delta F_{\alpha\beta}$ –стандартная энергия Гельмгольца (движущая сила) превращения; ΔS^0 , ΔH^0 –стандартные энтропия и энтальпия активации; m –подвижность **МГ**; K^* –доля атомов, способных участвовать в элементарном акте.

При $\beta \to \alpha$ превращении в широком интервале переохлаждений T_0 –T<100К величина $\Delta F_{\alpha\beta} = \Delta H^0 \cdot (T_0 - T)/T_0$, где ΔH^0 =2226 Дж/моль –молярная теплота превращения. Наши измерения, выполненные методом гидростатического взвешивания в олове высокой чистоты, показали, что при температуре 275К идет прямое превращение ($\beta \to \alpha$), а при 277К – обратное ($\alpha \to \beta$). Таким образом была уточнена температура равновесия между фазами T_0 =276К, в отличие от приводимой в справочниках T_0 =286К.

На рис.6 представлена температурная зависимость скорости миграции **МГ** в исходном чистом олове. Наличие максимума на температурной зависимости скорости можно объяснить действием двух факторов. С одной стороны, с понижением температуры увеличивается движущая сила превращения, а с другой, уменьшается диффузионная подвижность атомов на границе.

Примесное торможение межфазной границы при $\beta \! o \! \alpha$ превращении олова, содержащего примесные атомы Pb и Bi

Анализ литературы показал, что примесные атомы, особенно Pb и Bi, оказывают влияние на кинетику $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, и мы полагали, что это связано с затруднением релаксации механических напряжений, порождаемых превращением.

На температурной зависимости скорости миграции **МГ** (Рис.6) в Sn-Pb $(2\cdot10^{-4}$ ат.% Pb) видно, что добавка свинца катастрофически уменьшает скорость превращения при малых переохлаждениях. В интервале $T^*=263K < T < T_0=276K$ граница движется со скоростями на несколько порядков меньшими, чем в чистом олове (\mathfrak{d}_0) (при T=273K $\mathfrak{d}=1.5\cdot10^{-4}$ мм/ч, $\mathfrak{d}/\mathfrak{d}_0=5\cdot10^{-4}$). Затем, вблизи температуры $T^*=263K$, скорость резко увеличивается, приближаясь к значениям для чистого олова.

Измерение микротвердости образцов Sn-Pb, Sn-Bi показало, что механические свойства не изменяются, даже если концентрацию примеси увеличить до 1ат.%. Это однозначно говорило, что мы столкнулись с каким-то новым механизмом влияния примесных атомов на скорость движения **МГ**, не через релаксацию механических напряжений.

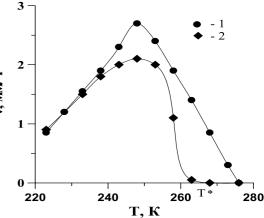


Рис.6. Температурные зависимости скорости миграции МГ: 1–Sn; 2–Sn-Pb, $(2\cdot10^{-4} \text{ at.}\% \text{ Pb})$.

Полученные нами данные объясняются в рамках теории примесного торможения. Теория основана на экспериментальном факте, что примесные атомы адсорбируются на неоднородностях структуры, в частности, на межзеренных и межфазных границах. Мигрирующая граница тащит с собой примесную «атмосферу», что уменьшает ее скорость. Теория примесного торможения была доказана во множестве работ по изучению влияния примесных атомов на миграцию большеугловых границ зерен при рекристаллизации металлов. Однако,

нам не известны экспериментальные работы, в которых бы теория примесного торможения использовалась для объяснения влияния малых добавок примесных атомов на кинетику фазовых превращений.

Итак, атомы свинца адсорбируются на **МГ**. При понижении температуры нарушается $\beta \leftrightarrow \alpha$ равновесие, граница начинает двигаться. Перемещение примесной «атмосферы» требует затрат энергии. Скорость «нагруженной» границы можно определить:

$$\vartheta = m \cdot \left(\Delta F_{\alpha \beta} - F_i \right),$$

где F_i — энергия, затраченная на движение примесной атмосферы. Величина F_i определяется концентрацией адсорбированных атомов и скоростью движения границы. Дальнейшее понижение температуры повышает скорость **МГ**, и медленно диффундирующие атомы свинца, не успевая за границей, начинают ее покидать, что уменьшает F_i и увеличивает скорость границы. Граница освобо-

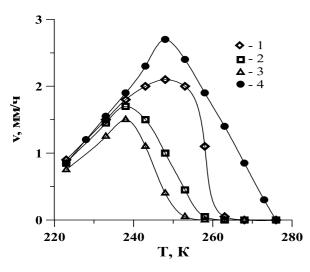


Рис.7. Температурные зависимости скорости миграции **МГ**: Sn(4); Sn-Pb $(1-2\cdot10^{-4}, 2-4\cdot10^{-4}, 3-6\cdot10^{-4} \text{ ar.}\% \text{ Pb}).$

ждается от примеси вблизи Т* и «налегке» движется со скоростью, близкой к скорости в чистом олове.

На рис.7 представлены температурные зависимости скорости миграции в Sn-Pb с содержанием $2, 4, 6.10^{-4}$ ат.% Pb.

Атомы Ві влияют на скорость превращения аналогично Рb.

На основе теории примесного торможения были определены энергии взаимодействия Рb ($-29\pm2\kappa$ Дж/моль) и Вi (-24 ± 3 кДж/моль) с **МГ**.

Влияние релаксации напряжений, возникающих при $\beta \!\! \to \!\! \alpha$ превращении олова, на кинетику превращения

Уникально большое для полиморфного превращения изменение мольных объемов фаз ($\Delta V/V\sim26\%$) вызывает возникновение значительных напряжений

и, соответственно, релаксационные процессы вблизи **МГ**. Оптические наблюдения показали, что область перед **МГ** в белом олове значительно деформирована. Методом фазового контраста видны линии скольжения дислокаций в деформированной области. Заметного формоизменения в сером олове не наблюдается, т.е. пластическая деформация алмазоподобной решетки серого олова затруднена по сравнению с пластичным белым оловом. Таким образом, оптические наблюдения дают основание полагать, что релаксация напряжений, возникающих при превращении, осуществляется движением дислокаций перед **МГ** в белом олове.

Релаксация напряжений приводит к тому, что часть энергии затрачивается на проведение деформационных процессов в ходе **ТП**. Работа деформации A_d при превращении 1 моля вещества есть:

$$A_d = \sigma \varepsilon V$$
, (1)

где σ –среднее напряжение в области **МГ**; $\varepsilon=\varepsilon_{\rm e}+\varepsilon_{\rm p}$ –соответственно, общая, упругая и пластическая деформация; V –мольный объем. Максимальная величина деформации белого олова в ходе $\beta\to\alpha$ превращения может быть оценена как $\varepsilon_{\rm p}\sim1/3\cdot\Delta {\rm V/V}\sim0.1$. Величина упругой деформации в массивном образце не превышает значения 0.01. Следовательно, величина A_d равна энергии, затраченной на пластическую деформацию образованием и движением дефектов: вакансий и дислокаций. Химическая энергия превращения, разность свободных энергий Гельмгольца α и β фаз ($\Delta F_{\alpha\beta}$), есть источник энергии процесса. Часть этой энергии идет на проведение деформационных процессов, а оставшаяся диссипирует при движении **МГ**. Поэтому выражение для скорости **МГ**:

$$\vartheta = m \left(\Delta F_{\alpha\beta} - A_d \right). (2)$$

Чем больше затраты энергии на деформационные процессы, тем меньше скорость движения $\mathbf{M}\Gamma$. Единственным способом влияния на величину A_d , а, соответственно, и на значение скорости миграции, является изменение величины средних напряжений в области $\mathbf{M}\Gamma$, что определяется скоростью релакса-

ции напряжений. Таким образом, изменяя скорость релаксации напряжений, можно влиять на кинетику полиморфного превращения.

Выбор способов влияния на кинетику превращения. Способы регулирования скорости релаксации напряжений в металлах хорошо известны. Выбор способа влияния на скорость релаксации напряжений определяется механизмом релаксации при **ТП**. Известно, что изменение геометрии образца и введение примесных атомов влияют на дислокационный механизм релаксации напряжений. Поэтому эти методы использовались в данной работе для регулирования кинетики $\beta \rightarrow \alpha$ Sn превращения.

На рис. 8 представлены экспериментальные температурные зависимости скорости миграции **МГ** при различных значениях толщины образцов (от $5 \cdot 10^{-3}$ до 3 мм). С уменьшением толщины скорость миграции уменьшается во всем исследованном температурном интервале. Причем влияние становится заметным только для образцов ниже h < 500 мкм.

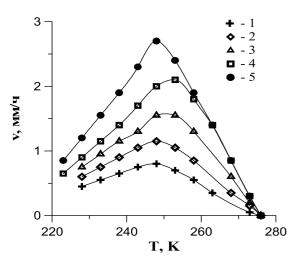
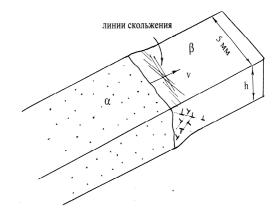


Рис.8. Размерный эффект скорости миграции МГ в олове. Толщина, мкм: 1-5-7; 2-10-12; 3-50; 4-100-120; 5->500

толщины образца приводит к уменьшению протяженности зоны пластической деформа-

Согласно принципу Сен-Венана, протяженность зоны действия напряжений для использованной в работе геометрии проведения кинетических измерений (рис. 9) соизмерима с толщиной образца. Уменьшение Рис.9. Форма, геометрические размеры образцов и направление миграции МГ.



ции. Это подтверждают оптические наблюдения. Уменьшение зоны приводит к увеличению средней плотности дислокаций р перед границей, что затрудняет скольжение дислокаций вследствие их пересечения и упругого взаимодействия с дислокациями леса, а также увеличивает критическое напряжение для образования новых дислокаций. Известно, что внутреннее напряжение, обусловленное различными взаимодействиями дислокаций, определяется универсальным выражением:

$$\sigma = \alpha G b \rho^{1/2}$$
, (3)

где α –постоянная междислокационного взаимодействия (обычно α =0.5), G –модуль сдвига, b –вектор Бюргерса, ρ –средняя плотность дислокаций. Таким образом, уменьшение толщины образца приводит к увеличению σ в области перед **МГ** и уменьшению скорости превращения.

При заданных значениях Т и h **МГ** движется с постоянной скоростью $\mathfrak{d}(T,h)$. Стационарная скорость возможна только, если перед **МГ** значения напряжения $\mathfrak{d}(T,h)$ и плотности дислокаций $\mathfrak{p}(T,h)$ поддерживаются постоянными. Подобная ситуация наблюдается на стадии установившейся ползучести при испытаниях на ползучесть. Следовательно, основные положения, разработанные для определения параметров установившейся ползучести, могут быть применены для описания процессов, происходящих в зоне пластической деформации при превращении олова. Постоянное значение плотности дислокаций обеспечивается благодаря конкуренции двух процессов: образования дислокаций и возврата, заключающегося в переползании и аннигиляции дислокаций. Выражение для скорости увеличения плотности дислокаций ($d\mathfrak{p}/dt$)⁺ при прохождении **МГ** расстояния ΔL со скоростью \mathfrak{d} имеет вид:

$$(d\rho/dt)^{+} = (\varepsilon \Delta V/br) \cdot 1/V \cdot 1/t = \varepsilon \vartheta/brh, (4)$$

где $\varepsilon \sim 1/3 \Delta V/V \sim 0.1$; h —толщина образца; b —вектор Бюргерса; r —среднее расстояние между дислокациями; $\Delta V = S \cdot \Delta L$ —превратившийся объем (S — сечение образца); $\varepsilon \Delta V/(b \cdot r)$ —число дислокаций, необходимое для проведения деформа-

ции є объема ΔV ; V=S·h —объём, в котором происходит пластическая деформация; t= $\Delta L/\vartheta$ —время. В соответствии с (4), уменьшение толщины образца приводит к увеличению скорости накопления дислокаций.

Скорость уменьшения плотности дислокаций в зоне пластической деформации, как известно, представляется выражением

$$(d\rho/dt)^{-} = M_d \cdot Gb^2 \cdot \rho^2, (5)$$

где $M_d = 2bc_j D/kT$ —подвижность дислокаций (с_j-концентрация дислокационных ступенек; D —коэффициент диффузии; kT —Больцмановский фактор); ρ —средняя плотность дислокаций. Тогда из условия $(d\rho/dt)^+ = (d\rho/dt)^-$ в предположении, что длина свободного пробега дислокации r не превышает расстояния между дислокациями, $r = \rho^{-1/2}$, получено выражение для средней плотности дислокаций в зоне пластической деформации перед **МГ**:

$$\rho = \left[\left(\varepsilon \vartheta \right) / \left(Gb^3 \cdot M_d \cdot h \right) \right]^{2/3}. (6)$$

Согласно (6), плотность дислокаций перед **МГ** увеличивается при понижении температуры, увеличении скорости движения границы и уменьшении толщины образца. С помощью выражений (6), (3) и (1) получено итоговое выражение для энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию при превращении 1 моля олова:

$$A_d = K_1 (\vartheta T/hD)^{1/3}, (7)$$

где D –коэффициент диффузии процесса, ответственного за переползание дислокаций; K_1 –константа.

Экспериментальные значения A_d были получены из кинетических данных с помощью выражения $A_d = ((\vartheta_0 - \vartheta)/\vartheta_0) \cdot \Delta F_{\alpha\beta}$, где ϑ —скорость миграции **МГ** для определенного h; ϑ_0 —значение скорости для образцов с h>500 мкм. Анализ показал, что предложенная модель описывает экспериментальные данные.

Механизм влияния примесных атомов германия

На рис.10 представлены температурные зависимости скорости миграции **МГ** в образцах с различным содержанием Ge и в исходном Sn. Они отличаются от температурных зависимостей в олове с добавкой Pb или Bi. Характер изменения температурной зависимости скорости от концентрации Ge качественно

подобен рассмотренному ранее при уменьшении толщины образца. Это свидетельствует о единой физической природе факторов, определяющих кинетику превращения в этих двух случаях. Согласно предложенному вырелаксации напряжений, механизму плотность дислокаций определяется конкуренцией процессов: образования двух дислокаций и их исчезновения. Уменьшение толщины образца увеличивает скорость образования дислокаций. Ho увеличить

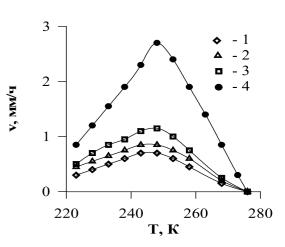


Рис.10. Температурные зависимости скорости миграции МГ в Sn-Ge, ат.% Ge: 1 - 0.3; 2 - 0.2; 3 - 0.1; 4 - чистое олово.

плотность дислокаций перед **МГ** можно и другим способом – уменьшив скорость возврата. Известно, что примесные атомы способны уменьшить скорость возврата через торможение переползающих дислокаций. Если атомы Ge адсорбируются на дислокациях, то скорость движения дислокаций будет определяться диффузионной подвижностью примеси. Скорость возврата в этом случае обратно пропорциональна концентрации Ge и определяется выражением:

$$(d\rho/dt)^{-} = (TD_i/Kc) \cdot Gb^2 \cdot \rho^2, (8)$$

где K –постоянная "размерного" взаимодействия атомов Ge c дислокацией; c – объемная концентрация Ge; D_i –коэффициент диффузии Ge вблизи ядра дислокации.

Из условия $(d\rho/dt)^+=(d\rho/dt)^-$, используя (8), (4), (3) и (1), было получено выражение для энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию при превращении 1 моля твердого раствора:

$$A_d = K_2 \cdot \left(\vartheta \cdot c/TD_i\right)^{1/3}, (9)$$

где K_2 —постоянная. Влияние атомов Ge на кинетику превращения анализировалось в рамках (9) значений A_d , полученных из экспериментальных данных с помощью выражения $A_d = ((\vartheta_0 - \vartheta)/\vartheta_0) \cdot \Delta F_{\alpha\beta}$, где ϑ_0 —скорость миграции в Sn; ϑ —скорость миграции в Sn-Ge с і-ой концентрацией Ge. Экспериментальные данные хорошо описываются предложенной моделью. Получено значение энергии активации диффузии атомов Ge вблизи ядра дислокации, равное 40 ± 3 кДж/моль.

Таким образом, существует два возможных механизма влияния примесных атомов на кинетику превращения: 1) примесное торможение **МГ** (Sn-Pb, Bi); 2) торможение переползающих дислокаций, приводящее к уменьшению скорости возврата и, как следствие, увеличению напряжения (Sn-Ge).

Глава 5. Диффузионный и доменный механизм релаксации напряжений при полиморфном превращении в NH₄SCN

Полиморфный переход III \rightarrow II в NH₄SCN, T₀=352K, является примером превращения с небольшим изменением объема (Δ V/V =–1.8%) и высоким значением T/T_{ПЛ} ~0.8, когда можно предполагать диффузионный механизм релаксации напряжений. Эксперимент показал, что в зависимости от величины перегрева Δ T наблюдаются различные кинетико-морфологические типы превращения: нормальный через образование и рост монодоменных зародышей (1-й тип, 0.3 \leq Δ T \leq 11K), нормальный через полидоменные зародыши (2-й тип, 6 \leq Δ T \leq 13K) и при Δ T \geq 13K – взрывной мартенситный (3-й тип). Образующийся при средних перегревах (тип 2) продукт является не поликристаллическим, как считалось раннее, а полидоменным. Природа доменов не изучалась, но важно отметить, что доменная структура чувствительна к механическим напряжениям.

В отличие от NH_4Cl , каких-либо признаков движения дислокаций в NH_4SCN при превращении не обнаружено. Не происходит и разрушения. Наблюдение в фазе II интенсивной рекристаллизации после III \rightarrow II превращения говорит о высокой диффузионной подвижности. Температура превращения T_0 в

NH₄SCN составляет $0.8T_{\Pi J}$, что удовлетворяет критерию возможности диффузионного течения. Это приводит нас к выводу, что релаксация дилатационных напряжений ($\Delta V/V = -1.8\%$) осуществляется при малых перегревах через пластическую деформацию по механизму диффузионного течения (монодоменные зародыши, 1-й тип). Компенсация недостатка объема происходит потоком вакансий от **МГ**, и скорость движения границы определяется диффузионными процессами. Такая модель «самодиффузионной релаксации» предложена Штремелем для полиморфных превращений в металлах. Но более эффективным механизмом релаксации оказывается доменный. Именно появление доменов обеспечивает при одном и том же ΔT и даже в пределах одного и того же кристалла скорость роста полидоменных зародышей (2-й тип) в 5÷7 раз большую, чем монодоменных (1-й тип).

Таким образом, скорость движения **МГ** при III \rightarrow II превращении в NH₄SCN можно регулировать изменением величины перегрева. Такое регулирование не сводится к тривиальному фактору влияния температуры на подвижность **МГ** через изменение движущей силы. Изменение перегрева приводит к смене механизма релаксации напряжений от диффузионного к более эффективному – доменному.

Глава 6. Превращения с релаксацией возникающих напряжений разрушением: $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфный переход в NH_4I , реакция KBr с хлором, связевая фотоизомеризация $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ (X = Cl, NO_3)

Химические реакции твердых веществ сопровождаются разрушением исходной твердой частицы реагента на более мелкие фрагменты конечного продукта. Поэтому, для полноты картины, интересно исследовать разные превращения, сопровождающиеся разрушением, и продемонстрировать на них принципиальную возможность регулирования кинетики через изменение условий релаксации механических напряжений, генерируемых самим превращением.

Полиморфное превращение α → β в NH_4I (тип NaCl→CsCl) происходит при температуре ниже T_0 =257К ($T/T_{\Pi \Lambda}$ =0.31) с уменьшением мольного объема $\Delta V/V$ = −17% и сопровождается разрушением образующейся β -фазы.

Сравнительное исследование превращения NH₄I в различных средах при одинаковом переохлаждении выявило существенные отличия в кинетике и пространственном протекании превращения (табл. 1).

Таблица 1

Среда	Индукцион-	Скорость	Форма зародышей на
	ный период, с	роста, см/с	грани (100)
гексан	10^3	$10^{-5} \div 10^{-4}$	⟨100⟩
гексан + 1%C ₂ H ₅ OH	1	$10^{-3} \div 10^{-2}$	⟨100⟩
p-р NH ₄ I в ацетоне	1	$10^{-3} \div 10^{-2}$	⟨110⟩+⟨100⟩
пары воды*	10	$10^{-4} \div 10^{-3}$	⟨100⟩

<u>*</u>Превращение проводилось на воздухе в присутствии паров воды, которые конденсировались на поверхности кристалла.

Факт влияния внешней среды на индукционный период, скорость продвижения МГ, ориентацию зародышей интерпретируется на основе известных данных о влиянии внешней среды на прочность и пластичность твердых веществ (эффекты Иоффе и Ребиндера).

Xимическая реакция $KBr_{TB} + Cl_2 = KCl_{TB} + BrCl$ имеет место при комнатной температуре, при $T/T_{\Pi\Pi}$ =0.3 и $\Delta V/V$ = -14%, как и фазовый переход в NH_4I , с образованием дисперсного KCl. Важно было убедиться, что добавление химической стадии не скажется на процессах возникновения и релаксации напряжений.

Нами установлено, что, изменяя среду проведения реакции, можно регулировать форму зародышей реакции КВr с Cl_2 так же, как и для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в NH_4I . Так, при проведении реакции монокристаллов КВr с хлором, растворенным в CCl_4 или гексане, образуются зародыши, ориентированные по $\langle 110 \rangle$ (в объеме пирамиды), в то время, как известно, при реакции с газообразным хлором растут кубические зародыши, ориентированные по $\langle 100 \rangle$.

Мы полагаем, что такое изменение формы зародышей в зависимости от окружающей среды объясняется изменением условий релаксации генерируемых ТП механических напряжений, как и при $\alpha \rightarrow \beta$ превращении в NH_4I .

Связевая нитро-нитрито фотоизомеризация [Co(NH₃)₅NO₂]X₂ (X = Cl, Br, NO₃) также сопровождается разрушением, если размеры кристаллов превышают $0.1 \times 0.1 \times 0.1$ мм, при этом наблюдается явление, получившее в литературе название «прыгающие кристаллы» — разлет фрагментов разрушения. Данное превращение любопытно тем, что протекает не термически, а под действием света, и в отличие от ранее рассмотренных, гомогенное — накопление нитрито-изомера в исходном нитро-изомере происходит в виде твердого раствора.

При использовании тонких игольчатых кристаллов (толщиной ~30мкм) и одностороннем их освещении разрушения не происходит, наблюдается их изгиб, так как часть напряжений релаксирует формоизменением. Таким образом, меняя условия возникновения и релаксации напряжений можно изменять макрокинетику изомеризации.

Глава 7. Кинетика твердофазных химических реакций с положительной обратной связью между реакцией и разрушением

Твердофазные реакции, особенно реакции термического разложения, происходящие при $T/T_{\Pi \Pi}$ <0.5 и $\Delta V/V$ до -60% и более, согласно карте механизмов релаксации (рис. 1), должны сопровождаться разрушением. Действительно, при таких реакциях, как правило, наблюдается разрушение исходной частицы реагента на более мелкие фрагменты конечного продукта.

Среди реакций термического разложения, сопровождающихся дроблением продукта, наше внимание привлекла хорошо изученная реакция дегидратации кристаллогидратов, считающаяся своего рода модельной. Наиболее глубоко понят механизм так называемой «цеолитоподобной» дегидратации. Необходимо было найти удобную модельную систему, в которой химической реакции не сопутствовала структурная стадия.

Так, при дегидратации стеклообразного гидрата силиката натрия, топохимический характер процесса (образование и рост зародышей) обусловлен релаксацией механических напряжений разрушением напряженного, вследствие протекания химического процесса, поверхностного слоя гидрата. Продвижение фронта дегидратации в данной системе обусловлено наличием обратной связи между реакцией и возникающими трещинами, эффективным стоком молекул воды. К сожалению, эта система не годилась для количественного описания кинетики, прежде всего из-за того, что механические свойства продукта сильно изменялись от содержания в нем воды.

В качестве объекта для кинетических исследований была выбрана модельная реакция натрий-литиевого ионного обмена в щелочно-силикатном стекле (77%SiO₂-8%CaO-15%Na₂O), протекающая в расплаве состава $60\%\text{LiNO}_3$ - $40\%\text{CsNO}_3$ ($T_{\Pi J} \approx 165^{\circ}\text{C}$). Данная реакция практически идеально удовлетворяет условиям «цеолитоподобной» дегидратации:

- реакция заключается в протекании двух (основных) последовательных стадий – поверхностной реакции катионного обмена и взаимной диффузии ионов в стекле;
- как реагент, так и продукт являются аморфными твердыми веществами (отсутствует структурная стадия превращения), которые обладают почти одинаковыми механическими свойствами;
- при реакции происходит уменьшение объема твердой фазы;
- релаксация возникающих напряжений осуществляется по механизму хрупкого разрушения.

При полном обмене Na^+ на Li^+ объем стекла уменьшается ($\Delta V/V = -5\%$), что было определено методом гидростатического взвешивания.

Низкотемпературная (180°С -250°С) кинетика ионного обмена в стекле при реакции в расплаве $60\% LiNO_3$ - $40\% CsNO_3$

Оптико-микроскопическое изучение начальных стадий кинетики показало, что в течение некоторого времени реакция протекает, не вызывая разрушения исходной поверхности стекла. По окончании этого индукционного периода на поверхности реагирующего стекла появляется сетка трещин, после чего происходит первый откол поверхностного слоя продукта. В ходе дальнейшей реакции наблюдается стационарное распространение совместного фронта реакции и

разрушения. При смыкании фронтов, движущихся с двух противоположных поверхностей исходного образца, реакция завершается. Электронномикроскопическое изучение образующегося продукта показывает, что он пред-



Рис.11. Морфология продукта ионного обмена в расплаве 60%LiNO₃-40%CsNO₃.

ставляет собой однородно разрушенное стекло (Рис. 11), причем форма и характерные размеры фрагментов разрушения не зависят от температуры проведения реакции. Фрагменты разрушения имеют пластинчатую форму и располагаются параллельно фронту разрушения. Характерная толщина пластинок составляла $h \sim 1.5 \div 2$ мкм, а их продольный размер $L \sim 8 \div 10$ мкм.

Изучение кинетики индукционного периода показало, что она описывается параболическим законом, соответствующим диффузионному механизму реакции. Описание индукционного периода решением задачи о диффузии вещества в полупространство позволило определить по виду кинетических кривых коэффициент взаимной диффузии ионов в стекле— D.

Энергия активации диффузии ионов, определенная по температурной зависимости полученных коэффициентов диффузии, составила $\sim 95 \pm 6$ кДж/моль.

Анализ температурной зависимости скорости движения стационарного фронта реакции V приводит к энергии активации $\sim 90 \pm 6$ кДж/моль, совпадающей в пределах погрешности с энергией активации коэффициента взаимной диффузии ионов в стекле.

Таким образом, в рассматриваемых условиях реакция характеризуется не зависящей от температуры морфологией разрушения (пластинки толщиной $h \sim 1.5 \div 2$ мкм) и пропорциональностью скорости фронта коэффициенту диффузии ионов. Этот результат позволяет характеризовать совместный фронт реак-

ции и разрушения постоянным безразмерным соотношением $Vh/D \approx 7 \pm 2.4$, не зависящим от температуры.

Модель стационарного фронта реакции и разрушения при ионном обмене в щелочно-силикатном стекле в расплаве 60%LiNO₃ - 40%CsNO₃

С целью построения модели, отражающей наблюдаемую в эксперименте морфологию, будем предполагать, что разрушение осуществляется путем откола фрагментов в виде пластинок некоторой толщины, параллельных фронту реакции (Рис. 12). После откола очередного слоя пластинок реакционный расплав протекает по образовавшимся трещинам к свежей поверхности стекла и вступает в поверхностную реакцию ионного обмена. Ионы лития, заместившие ионы натрия на поверхности стекла, проникают в его объем посредством взаимной диффузии с ионами натрия, покидающими стекло. При этом в приповерхностном слое стекла возникают растягивающие напряжения. Со временем, как сами напряжения, так и ширина напряженного слоя растут вследствие диффузии ионов. При достижении критического напряженного состояния, связанного с накопленной в напряженном слое упругой энергией, происходит откол пластинки определенной толщины, при этом механическая энергия, выделившаяся при свободной деформации пластинки (сжатие и изгиб) расходуется на образование новой поверхности (поверхности трещин). Далее цикл реакции и разрушения повторяется в следующем слое стекла, при этом за фронтом разрушения реакция обмена завершается в течение определенного конечного времени, соответ-

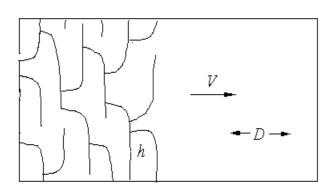


Рис.12. Схема строения реакционного фронта с пластинчатой морфологией разрушения.

ствующего характерному размеру образующихся фрагментов. В результате повторяющихся циклов реакции и разрушения формируется совместный фронт реакции и разрушения, движущийся со стационарной, в среднем, скоростью.

В первом приближении можно считать, что продольные размеры от-калывающихся пластинок бесконеч-

ны, а потом учесть их конечность в виде поправки на поверхность, образующуюся при отколе пластинки. Это приводит к одномерной формулировке задач о диффузии и деформации. При решении задачи диффузии явным образом учитывался начальный концентрационный профиль, остающийся в слое после завершения предыдущего цикла диффузии и разрушения. Аналитическими методами данная задача была сведена к интегральному уравнению на диффузионный профиль, достигаемый к моменту откола. Полученное уравнение решалось численно для различных длительностей цикла. Полученные концентрационные профили были использованы при постановке задач о деформациях и напряжениях в слое до разрушения и в отколовшейся пластинке, которая могла свободно сжиматься и изгибаться в цилиндрическую поверхность. Положение будущего откола (толщина пластинки) определялось условием максимума выделения энергии при релаксации напряжений. При этом само значение максимума высвобождаемой энергии определяло величину безразмерного управляющего параметра реакции (kh_0/D) , соответствующую полученному циклу. Таким образом, в результате расчетов была получена неявная зависимость длительности цикла и толщины откалывающихся пластинок от управляющего параметра kh_0/D .

Результатом модели является выделение двух характерных предельных режимов кинетики. Параметром, определяющим режим, является безразмерное соотношение $r = kh_0/D$, в котором k –константа скорости поверхностной реакции, $h_0 \sim \gamma/E\beta^2$ –характерный масштаб модели, связанный с минимально достижимым масштабом разрушения, где γ -удельная поверхностная энергия разрушения, E –модуль Юнга, β –линейная усадка при реакции. Один предельный режим является кинетическим (r<<1, скорость реакции в разрушенном реагенте определяется поверхностной стадией), другой – диффузионным (r>>1, диффузионный контроль реакции в разрушенном реагенте).

Теоретически полученное значение безразмерного параметра Vh/D = 5.6, а блока дробления 1.8 ± 0.3 мкм. Таким образом, макрокинетическая модель, по-

строенная на основе концепции обратной связи между реакцией и разрушением, описывает экспериментальные результаты:

- стационарную скорость движения фронта реакции ионного обмена;
- морфологию и характерные масштабы разрушения твердого продукта.

Важнейшим параметром модели является $h_0 \sim \gamma / E \beta^2$ —характерный масштаб минимально возможного разрушения. Минимальный блок дробления h_0 , есть следствие закона сохранения энергии: работа, затраченная на образование новой поверхности равна энергии поля механических напряжений, высвобождаемой при образования трещины. Как уже упоминалось выше, многие **ТП**, особенно реакции термического разложения типа дегидратации, разложения карбонатов, гидроксидов и др., сопровождаются разрушением исходного реагента на мелкие фрагменты продукта. Продукт сформирован в виде псевдоморфозы,



Рис.13. Зависимость характерного масштаба разрушения h_0 от линейной усадки β при реакции

повторяющей форму исходного кристалла и содержащую долю пустоты, равную изменению мольных объемов между исходным реагентом и продуктом. Механизм формирования псевдоморфозы обусловлен релаксацией механических напряжений, возникающих на **МГ** из-за разницы мольных объемов между исходным реагентом и твердым продуктом. Трещины, образующиеся в

реакционной зоне, являясь эффективными стоками газообразного продукта, ускоряют разложение — одно из конкретных проявлений положительной обратной связи при $\mathbf{T}\mathbf{\Pi}$.

Величина механических напряжений и, соответственно, эффективность разрушения, т.е. размер частиц образующегося продукта, в первую очередь определяется величиной усадки при реакции. Объемная усадка $\Delta V/V$ нам известна, линейная усадка может быть оценена как β =½ $\Delta V/V$. Точные значения γ –удельной поверхностной энергии разрушения и E –модуль Юнга, как правило,

не известны, но известно что, при хрупком разрушении численное значение отношения $\sim \not\!\!\!/ E$ имеет величину межплоскостного расстояния, перпендикулярного к направлению распространения трещины. Соответственно, можно сделать оценку минимально возможного блока дробления в зависимости от линейной усадки для данного типа процессов термического разложения (Рис. 13), что, безусловно, важно для прогнозирования морфологических свойств образующегося твердого продукта.

Таким образом, наши представления объясняют особенности поведения кинетики и морфологии разрушения, наблюдаемые при ионном обмене в условиях, приводящих к возникновению неупорядоченных морфологий твердого продукта. Это доказывает справедливость применения концепции обратной связи между реакцией и разрушением к построению макрокинетического описания данной модельной реакции.

Как показано в гл. 3-7, различия в механических свойствах реагентов, $T/T_{\Pi\Pi}$, $\Delta V/V$ и других условий проведения процесса приводят к реализации различных механизмов релаксации механических напряжений в исследованных **ТП**. Знание механизмов релаксации напряжений, порождаемых самим **ТП**, позволяет целенаправленно выбирать для регулирования кинетики и пространственного развития превращений различные способы изменения скорости и/или механизма релаксации напряжений. В таблице 2 приведена сводка основных результатов.

Глава 8. Примеры прямого влияния механических напряжений на твердофазные превращения

Прямое влияние напряжений на энергетику элементарных стадий **ТП** и диффузии, вообще говоря, ограничено в силу относительно невысоких величин энергии упругих напряжений. Если принять, что напряжения, генерируемые **ТП**, достигают теоретического предела прочности **G**/10 (где **G**—модуль сдвига, равный $10^3 \div 10^4$ МПа), то величина упругой энергии $\sigma^2/2$ Составит $4\div 40$ кДж/моль. Очевидно, что это верхняя оценка. Таким образом, значительного

Таблица 2

Процесс	AV/V,	$ m T/T_{min}$	Механизмы релаксации на-	Реализованные способы регули-
	%		пряжений	рования механических свойств
β→α превращение NH₄Cl	19	85.0	 Скольжение дислокаций Диффузионно- 	a) введение стопоров ${\rm Me}^{2+}$ (${\rm Cu}^{2+}, {\rm Ni}^{2+}, {\rm Mn}^{2+}$)
-			дислокационная ползучесть	б) поверхностное упрочнение (эффект Роско)
β→α превращение NH₄Br	18.2	0.5	Скольжение дислокаций	Введение стопоров $\mathrm{Me^{2^+}(Ni^{2^+})}$
β→α превращение	26	0.55	Диффузионно-дислокационная	а) введение примесных атомов
олова			ползучесть	б) изменение геометрии образца
III→II превращение	-1.8	8.0	1. Доменный	Изменение величины перегрева
$\mathrm{NH_4SCN}$			2. Диффузионное течение	
α→β превращение	-17	0.31	Разрушение	Изменение внешней среды
$\mathrm{NH_4I}$				(эффект Ребиндера)
$KBr + Cl_2$	-14	0.3	Разрушение	Изменение внешней среды
				(эффект Ребиндера)
$[\mathrm{Co}(\mathrm{NH}_3)_5\mathrm{NO}_2]\mathrm{X}_2$			Разрушение	изменение геометрии образца
Обмен Na ⁺ на Li ⁺ в	-5		Разрушение	Изменение температуры и
стекле				концентрации Li

прямого влияния напряжений на кинетику реакций можно ожидать лишь в следующих случаях:

- 1. превращения с низким значением энтальпии, главным образом различные фазовые превращения;
 - 2. реакции с большими величинами активационных объемов;
- 3. реакции в механически упрочненных реагентах, в которых могут возникнуть протяженные области с высоким уровнем напряжений, что повлияет на подвижность диффундирующих компонентов и на диффузионные потоки.

Влияние механических напряжений на полиморфные превращения, как внешних, так и порождаемых самим превращением, хорошо известно. По правилу Ле-Шателье, за счет энергии механических напряжений происходит смещение температуры равновесия фаз и наиболее яркое проявление этого — наличие гистерезиса между прямым и обратным превращением. Малая величина гистерезиса (~1K) при превращении NH₄Cl, происходящего с большим увеличением объема ($\Delta V/V=19\%$), легла в основу предположения о пластической деформации как необходимом условии образования зародышей превращения. Очевидность влияния механических напряжений на полиморфные превращения позволило нам сконцентрироваться в данной работе на механизмах релаксации напряжений и способах целенаправленного управления скоростью релаксации.

Влияние внешних одноосных механических напряжений на кинетику связевой изомеризации

Влияние механических напряжений на химические реакции в твердой фазе не так однозначно. Связано это со сложностью механизма химических реакций, в первую очередь, с многостадийностью. Вычленить влияние механических напряжений на ту или иную стадию твердофазного процесса не представляется возможным. Необходимо было найти простые одностадийные химические реакции и связевая изомеризация в кристаллических комплексных соединениях идеально подходит для этой цели. Нами было экспериментально исследовано влияние внешних механических напряжений на кинетику нитро—нитрито фотоизомеризации в кристаллах

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3) \rightarrow [Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3).$

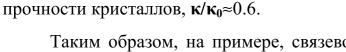
Обнаружено, что облучение светом кристаллов [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃), имеющих форму иголок, вызывало их изгиб, выпуклой стороной к источнику света. Связано это с тем, что нитрито-форма, образующая твердый раствор в кристалле нитро-формы, вызывает деформацию растяжения вдоль оси иголки. При полном превращении в нитрито-форму линейная деформация кристалла в этом направлении составляет +3.5%. При нагревании идет обратное превращение, и исходный размер кристалла восстанавливается. Используя методику, основанную на измерении упругого изгиба при одностороннем освещении монокристаллов игольчатой формы, было показано, что связевая фотоизомеризация затрудняется при приложении сжимающих одноосных внешних механических напряжений (Рис.15).

В приближении, что квантовый выход фотоизомеризации **к** зависит от величины механических напряжений σ_{xx} как

$$\kappa = \kappa_0 \cdot (1 + q \cdot \sigma_{xx}/Y)$$

где κ_0 –квантовый выход реакции в ненагруженном кристалле, Y –модуль Юнга, было выполнено количественное описание изгибной деформации кристалла

при фотоизомеризации. Величина \mathbf{q} , характеризующая чувствительность реакции к внешним напряжениям, была определена из экспериментальных данных ($\mathbf{q} \approx 40$). Влияние сжимающих напряжений на квантовый выход фотопревращения относительно слабое и, например, при напряжениях $\mathbf{\sigma}_{xx}$ =100МПа, сопоставимых с реальным пределом



Таким образом, на примере, связевой нитронитрито фотоизомеризации экспериментально ис-

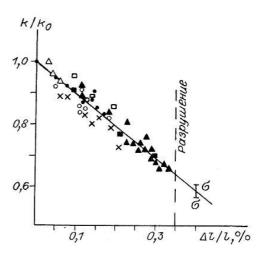


Рис.15. Влияние внешней нагрузки на кинетику фотоизомеризации

следовано влияние внешних механических напряжений на кинетику $\mathbf{T}\mathbf{\Pi}$ и получена количественная оценка этого влияния.

Влияние механических напряжений, возникающих при электромиграции, на диффузионный массоперенос

Известно, что при диффузионной гомогенизации контактирующих твердых веществ из-за независимости термически активированных актов перемещения атомов разных сортов возникают механические напряжения. Процессы, происходящие в диффузионной зоне и ведущие к установлению во всем объеме образца равновесного фазового состава, сложны и, часто, взаимообусловлены. Вычленить и продемонстрировать роль механических напряжений в этих процессах не представляется возможным. Диффузионная гомогенизация при неравных парциальных коэффициентах диффузии сопровождается потоком вакансий, что является одной из причин появления механических напряжений. Направленный вакансионный поток в металле может быть создан и внешней силой, например, химической, как при окислении многих металлов, или пропусканием через него постоянного электрического тока плотностью $10^3 \div 10^4 \text{A/cm}^2$ в электромиграционных экспериментах. При электромиграции измеряется смещение во времени катодного конца ограниченного металлического проводника сечением ~1 мкм², нанесенного на массивную подложку из инертного плохо проводящего материала (W, TiN). Такая геометрия эксперимента позволяет эффективно снимать тепло с проводника, не допуская его перегрева при столь больших плотностях электрического тока. Интерес к электромиграции возник в связи с отказами в интегральных микросхемах по причине нарушения целостности связи между проводниками и контактными площадками.

Известно, что на вакансии в металле с электрическим током действует сила, направленная против потока электронов, вызывая их направленное перемещение и нарушая изначально однородное распределение. Отклонение от равновесия запускает механизм внутренних источников и стоков вакансий (образование или разбор атомных плоскостей на дислокациях и границах зерен). Эффективность действия источников и стоков настолько высока, что в любой точке металла вакансии находятся в равновесии с источниками и стоками. Дей-

ствие источников и стоков в теле с закрепленными границами приводит к возникновению механических напряжений. Величина напряжений и их распределение пропорциональны изменению концентрации решеточных узлов по длине проводника. Когда градиент механических напряжений уравновесит силу, создаваемую потоком электронов, направленное перемещение вакансий прекратится. Максимальная величина градиента напряжений в проводнике ограничена пределом текучести на его противоположных концах, что задает критическое значение плотности тока. Превышение плотностью тока критического значения вызывает пластическую деформацию на концах проводника и ничем не ограниченный перенос вещества. Действительно, на одном конце проводника в области растягивающих напряжений образуются полости или каверны, на другом, в области сжимающих напряжений, растут бугорки. Изложенная теория предсказывает симметричную картину – равенство зон бугорков и каверн. Экспериментально же, при превышении критического значения плотности тока, наблюдается широкая, захватывающая практически весь проводник, область бугорков и локализованная вблизи конца проводника зона каверн.

Этот экспериментальный факт потребовал от нас пересмотра стандартной теории и учета зависимости диффузионной подвижности атомов от механических напряжений при описании эволюции напряжений в металлических проводниках при электромиграции. Показано, что стационарное распределение напряжений в упругой зоне по длине проводника нелинейно и ассиметрично при сверхпороговых по току условиях, зона сжимающих напряжений имеет большую протяженность, чем зона растягивающих. Ассиметричны и зоны пластической деформации, зона бугорков более протяженная, чем зона каверн (пустот) в катодной области.

Таким образом, для химических реакций в твердой фазе, в которых могут возникнуть протяженные области с высоким уровнем напряжений, необходимо учитывать изменения диффузионной подвижности компонентов от механических напряжений.

Основные результаты и выводы

- 1. Экспериментально показано, что при полиморфных превращениях в ряде аммонийных солей (NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I, NH₄SCN) и олове, связевой фотоизомеризации $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$, хлорировании KBr, дегидратации гидрата силиката натрия, обмене натрия на литий в щелочно-силикатном стекле и электромиграции в металлах возникают механические напряжения, существенно влияющие на скорость, пространственное развитие, морфологию твердого продукта и другие характеристики этих превращений. Разнообразие систем по типам физико-химических превращений (фазовые переходы, изомеризация, детвердое + газ, гидратация, реакции типа твердое + жидкость, дое + твердое), по характеру химических связей в системах, по кристалличности (моно- и поликристаллы, аморфное стекло), по пространственной локализации (гетеро- и гомогенные превращения) вместе с фундаментальными представлениями физики твердого тела позволяют сделать вывод об универсальности возникновения механических напряжений при твердофазных превращениях на контакте между твердыми реагентом и продуктом и существенности этого явления для макрокинетики.
- 2. Предложена концепция обратной связи между твердофазным превращением и релаксацией порождаемых им механических напряжений, в основе которой лежат представления современной физики прочности и пластичности. Эта концепция позволяет прогнозировать интенсивность механических напряжений при твердофазных превращениях и вероятные механизмы релаксации в зависимости от механических свойств реагентов, разности их плотности и конкретных условий проведения процесса. В зависимости от характера превращения, соотношения молярных объемов реагента и продукта, и механизма релаксации напряжений, обратная связь может быть положительной или отрицательной. Исходя из этой концепции, предложен общий метод управления твердофазными превращениями через изменение скорости и/или механизма релаксации механических напряжений, генерируемых самим превращением.

- 3. Экспериментально установлены механизмы релаксации возникающих при полиморфных превращениях напряжений: скольжением дислокаций для $\beta \rightarrow \alpha$ в NH₄Cl и NH₄Br; диффузионно-дислокационной ползучестью для $\beta \rightarrow \alpha$ в олове; образованием и перестройкой структуры упругих доменов или диффузионным течением для III \rightarrow II в NH₄SCN; разрушением для $\alpha \rightarrow \beta$ в NH₄I. Для хлорирования KBr, связевой фотоизомеризации [Co(NH₃)₅NO₂]X₂, дегидратации гидрата силиката натрия, ионного обмена натрия на литий в щелочносиликатном стекле возникающие напряжения релаксируют через разрушение, при электромиграции по диффузионному механизму.
- 4. На основе концепции обратной связи между превращением и релаксацией возникающих механических напряжений предложены макрокинетические модели, описывающие размерный эффект и влияние примесных атомов Ge при β→α полиморфном превращении олова.
- 5. Экспериментально обнаружено торможение межфазной границы примесными атомами при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении олова, что объяснено их адсорбцией на межфазной границе. Получены количественные значения энергии взаимодействия примесных атомов Pb и Bi с межфазной границей превращения. Уточнена температура равновесия $\beta = \alpha$ модификаций олова: 3 ± 1 0 C.
- 6. Экспериментально показано, что дегидратация гидрата силиката натрия и реакция натрий-литиевого обмена в щелочно-силикатном стекле в литий-содержащем солевом расплаве начинается с индукционного периода, описываемого параболическим законом, затем происходит растрескивание исходного реагента и формируется стационарно движущийся совместный фронт реакции/разрушения.
- 7. На основе концепции обратной связи между реакцией и релаксацией напряжений разрушением для ионного обмена в щелочно-силикатном стекле предложена количественная математическая модель, достоверно предсказывающая строение и свойства совместного фронта реакции/разрушения. В модели используются только независимо измеряемые физико-химические характеристики (механические свойства твердого реагента и продукта, изменение объ-

ема при реакции, транспортные свойства реагентов, константы скорости поверхностных стадий реакции).

- 8. Экспериментально показано, как для различных конкретных твердофазных превращений можно целенаправленно регулировать их временное и пространственное развитие, изменяя скорость и/или механизм релаксации возникающих механических напряжений:
- а) введением стопоров дислокаций в NH₄Cl и NH₄Br;
- б) введением атомов Ge, тормозящих переползание дислокаций в олове;
- в) изменением граничных условий (размерный эффект) в олове и при связевой фотоизомеризации $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$;
- г) изменением внешней среды (через эффект Ребиндера) для NH₄I и химической реакции KBr с хлором;
- д) изменением величины перегрева для NH₄SCN.

Основные научные результаты опубликованы в следующих работах:

- 1. Сидельников, А.А. Поатомный и кооперативный механизм и различные кинетико-морфологические типы полиморфных превращений / А.А. Сидельников, А.П. Чупахин, В.В. Болдырев // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266, Вып.5. С. 1181—1183.
- 2. Деформация и механическое разрушение кристаллов $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ $(X=Cl^-, Br^-, NO_3^-)$ в ходе фотостимулированной связевой изомеризации / Е.В. Болдырева, А.А. Сидельников, А.П. Чупахин, Н.З. Ляхов, В.В. Болдырев // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277, Вып.4. С. 893—896.
- 3. Чупахин, А.П. Влияние возникающих при твердофазных превращениях механических напряжений на их кинетику. І. Общий подход / А.П. Чупахин, А.А. Сидельников, В.В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1985. Т. 17, Вып. 6. С. 31-38.
- 4. Сидельников, А.А. II. Регулирование температуры полиморфного превращения NH₄Cl (типа CsCl-NaCl) гомофазным и поверхностным упрочне-

- нием / А.А. Сидельников, А.П. Чупахин, В.В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1985. Т. 17, Вып. 6. С. 39-49.
- 5. Сидельников, А.А. III. Дислокационный механизм релаксации напряжений при полиморфном превращении NH₄Cl (типа CsCl-NaCl) / А.А. Сидельников, А.П. Чупахин, В.В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1985. Т. 17, Вып. 6. С. 49-56.
- 6. Сидельников, А.А. IV. Доменный и диффузионный механизм релаксации напряжений при полиморфном превращении NH₄SCN / А.А. Сидельников, А.П. Чупахин, В.В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1985. Т. 17, Вып. 6. С.56-61.
- 7. Чупахин, А.П. V. Воздействие внешней среды на полиморфное превращение NH₄I и реакцию KBr с хлором / А.П. Чупахин, А.А. Сидельников, В.В. Болдырев // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1985. Т. 17, Вып. 6. С. 61-66.
- 8. Kinetics of nitro–nitrito linkage isomerization [Co(NH₃)₅NO₂]X₂→ [Co(NH₃)₅ONO]X₂ (X=Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻) in the solid state. Computer simulation and experimental results / E.V. Boldyreva, A.A. Sidelnikov, N.Z. Lyakhov, K.M Salikhov // Thermochim. Acta. − 1985. − Vol. 92. − P. 109–111.
- 9. Болдырева, Е.В. Влияние механических напряжений на скорость деформации кристаллов [Co(NH)₅NO]Cl(NO₃) в ходе связевой нитро-нитрито фотоизомеризации / Е.В. Болдырева, А.А. Сидельников // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1987. Вып.5. С. 139-145.
- 10. Chupakhin, A.P. Control of the reactivity of solids by changing their mechanical properties / A.P. Chupakhin, A.A. Sidelnikov, V.V. Boldyrev // React. of Solids. 1987.– N.3. P. 1-19.
- 11. Якобсон, Б.И. Количественное описание изгибной деформации игольчатого кристалла в ходе фотопревращения при одностороннем облучении / Б.И. Якобсон, Е.В. Болдырева, А.А. Сидельников // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1989. Вып.1. –С. 6 10.

- 12. Boldyrev, V.V. Reciprocal effect during nuclei growth in solid state transformations / V.V. Boldyrev, A.A. Sidelnikov, A.P. Chupakhin // Mater. Letts. 1993. Vol. 16, N 1. P. 51–52.
- 13. Сидельников, А.А. Релаксация механических напряжений разрушением как причина автолокализации топохимических процессов в твердой фазе / А.А. Сидельников, Р.П. Митрофанова, В.В. Болдырев // Доклады РАН. 1993. Т.328, N 4. С. 481-483.
- 14. Sidelnikov, A.A. Relaxation of mechanical stress by fracture as a reason for autolocalization of topochemical solid state reactions / A.A. Sidelnikov, R.P. Mitrofanova, V.V. Boldyrev // Thermochim. Acta. 1994. Vol. 243. P. 269–274.
- 15. Матвиенко, А.А. Кинетика миграции межфазной границы при полиморфном превращении олова / А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, В.В. Болдырев // Доклады РАН. 1993. Т.328, N 2. С.196—198.
- 16. Матвиенко, А.А. Размерный эффект при полиморфном превращении олова, обусловленный релаксацией механических напряжений / А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, В.В. Болдырев // ФТТ. 1994. Т.36, N 11. С.3194–3201.
- 17. Матвиенко, А.А. Влияние примесных атомов германия на кинетику полиморфного превращения олова / А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников, В.В. Болдырев // ФТТ. 1995. Т.37, N 4. С.1007–1014.
- 18. Матвиенко, А.А. Влияние релаксации напряжений, возникающих при полиморфном превращении олова, на кинетику превращения / А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников // ФММ. 1996. Т.82, Вып.5. С.89–96.
- 19. Matvienko A.A., Sidelnikov A.A. The influence of relaxation of stresses occurring during the β→α transformation of tin on the kinetics of the transformation / A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov // J. Alloys and Chem. Compounds. 1997. Vol.252. P.172–178.

- 20. Матвиенко, А.А. Торможение межфазной границы примесными атомами при β→α превращении олова / А.А. Матвиенко, А.А. Сидельников // ФММ.
 − 1997. Т.84, Вып.2. С.89–96.
- 21. Matvienko, A.A. The influence of relaxation of stresses occuring during the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation of tin on the kinetics of the transformation / A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov, V.V. Boldyrev // Solid State Ionics. 1997. Vol.101–103. P.641–645.
- 22. Matvienko, A.A. The impurity drag effect of the interface during the polymorphous transformation of tin / A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov, V.V. Boldyrev // Solid State Ionics. 1997. Vol.101–103. P.565–569.
- 23. Чижик, С.А. Кинетика твердофазных реакций с положительной обратной связью между реакцией и разрушением. Сообщение 1. Количественная модель движения фронта разрушения / С.А. Чижик, А.А. Сидельников // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. N 4. C.626-631.
- 24. Чижик, С.А. Кинетика твердофазных реакций с положительной обратной связью между реакцией и разрушением. Сообщение 2. Кинетика ионного обмена в щелочно-силикатном стекле / С.А. Чижик, А.А. Сидельников // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. N 4. С.632-636.
- 25. Чижик, С.А. Кинетика ионного обмена Na⁺ на Li⁺ в щелочно-силикатном стекле / С.А. Чижик, А.А. Сидельников // Физика и Химия Стекла. 2000. Т.26, № 3. –С.403-413.
- 26. Chizhik, S.A. Stress evolution and drift kinetics in confined metal lines / S.A. Chizhik, A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov // Microelectronic Engineering. 2000. Vol.50. P.341–347.
- 27. Chizhik S.A., Matvienko A.A., Sidelnikov A.A., Proost J. Modeling electromigration—induced stress evolution and drift kinetics with a stress—dependent diffusivity / S.A. Chizhik, A.A. Matvienko, A.A. Sidelnikov // J. of Appl. Phys. 2000. Vol.88, N6. P.3301—3309.

- 28. **A. с. 1368654 СССР, МКИ⁴ G 01 J 1/04.** Фотометр [Текст] / Е.В. Болдырева, А.А. Сидельников, Н.И. Рукосуев, А.П. Чупахин, Н.З. Ляхов (СССР). № 3990874; заявл. 17.12.85; опубл. 23.01.88. Бюл. №3. 4 с. : ил.
- 29. **Пат. 2238919 Российская Федерация, МПК**⁷ **С 03 С 15/00.** Паста для матирования [Текст] / Сидельников А.А., Свистунов Д.В., Сидельникова О.Н.; № 2002135787; заявл. 30.12.02; опубл. 27.10.04. Бюл. №30 6 с.