

ORCID: 0000-0002-2594-5559

А. М. Гусак

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
Заслужений діяч науки і техніки України,
п.н.с. лабораторії математичної фізики кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, amgusak@ukr.net

ORCID: 0000-0002-7052-6003

Я. І. Гур'єв

Студент IV курсу ННІ інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, yaroslavhuriev@vu.edu.ua

ORCID: 0000-0002-7493-9761

Д. С. Герцрікен

Старший науковий співробітник.
Кандидат фізико-математичних наук.
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ, Україна, deciatinka@gmail.com

УДК 538.9

PACS 05.70.Ln, 62.20.Fe, 64.60.–i

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-1-3-16

ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕПЦІЇ БАЛІСТИЧНИХ СТРИБКІВ ПРИ ВИРОЩУВАННІ НЕРІВНОВАЖНИХ АНІЗОТРОПНИХ СТРУКТУР ТА ІНТЕНСИВНІЙ ПЛАСТИЧНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Розглядається застосування ідей Мартена про балістичні елементарні події (стрибки всередині кристалу чи виривання атомів із кристалу) до розпаду, до обмеженої розчинності і до вирощування сильно анізотропних структур у сильно нерівноважних системах під дією інтенсивних зовнішніх факторів. Зокрема, отримана замкнута система рівнянь для опису еволюції ансамбля анізотропних наноструктур типу паралелепіпедів при різній здатності до ерозії різних граней.

Ключові слова: нерівноважні системи, відкриті системи, фазові перетворення, кінетика, кристалізація, анізотропія, балістичні стрибки, ефективна температура

1. Вступ

Концепція балістичних стрибків (ballistic jumps) разом із концепцією «керованих систем» (driven systems) була вперше запропонована відомим французьким фізиком-матеріалознавцем Жоржем Мартеном та його співробітниками для теоретичного опису впливу опромінювання на дифузію та фазові перетворення у сплавах (у першу чергу, стінках ядерних реакторів та проєктах першої стінки термоядерного реактора) [1-4]. Паралельно аналогічні підходи розроблялись В. Ваксом [5]. Згодом концепція балістичних стрибків і пов'язана з нею концепція ефективної температури були застосовані для опису фазових перетворень у сплавах при перемелюванні та при інтенсивній пластичній деформації [6-8]. Основна ідея полягає в тому, що зовнішні впливи на систему примушують атоми здійснити стрибки і обмінятися місцями в вузлах кристалічної ґратки (найближчих, а може й далеких). Частота таких «балістичних» стрибків (як антитеза до «термічних» стрибків, пов'язаних із тепловими флуктуаціями при даній температурі) не залежить від температури, а залежить від інтенсивності зовнішньої дії (скажімо, від густини потоку опромінювання і енергії частинок). Ще в своїй першій роботі 1984 року Ж. Мартен показав, що наявність балістичних стрибків

змінює фазову діаграму сплавів – наприклад, збільшує взаємну розчинність компонентів, і що це можна формально описати введенням ефективної температури, $T^{ef} = T \cdot (1 + \Delta)$, де відносна величина зсуву температури визначалась відношенням частот балістичних стрибків до термічних (точніше, відношенням балістичного коефіцієнта дифузії до термічного). Пояснимо цю ідею на найпростішому прикладі твердих розчинів із додатною енергією змішування. Такі сплави мають купол розпаду на діаграмі температура-концентрація, який є подвійним: зовнішній купол – бінодаль, поза яким сплави є абсолютно стабільними, і внутрішній купол – спінодаль, всередині якого тверді розчини є навпаки, абсолютно нестабільними. Спінодаль із термодинамічної точки зору визначається нулем другої похідної термодинамічного потенціалу Гіббса по концентрації, а з кінетичної – нулем коефіцієнта взаємної дифузії: під спінодаллю коефіцієнт взаємної дифузії є від’ємним (при цьому коефіцієнти дифузії мічених атомів, звичайно, залишаються додатними), що означає висхідну дифузію, яка збільшує амплітуду концентраційних флуктуацій, замість їх розсмоктування. Включення зовнішнього фактору у вигляді балістичних стрибків випадкового напрямку перетворює кінетичний критерій спінодалі на наступний (для спрощення тут нехтуємо нелокальною взаємодією і відповідною градієнтною енергією з теорії Кана-Хіліарда):

$$(X_A D_B^* + X_B D_A^*) \frac{X_A X_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial X_B^2} + D^{ballistic} = 0, \quad X_A + X_B = 1 \quad (1)$$

(X_A, X_B) - атомні частки компонентів сплаву, g – термодинамічний потенціал Гіббса на атом, D_A^*, D_B^* - коефіцієнти дифузії мічених атомів у твердому розчині. В рамках моделі регулярних розчинів термодинамічний множник $\frac{X_A X_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial X_B^2}$ виражається через енергію змішування:

$$\frac{X_A X_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial X_B^2} = 1 - (1 - X_B) X_B \frac{2ZE_{mix}}{kT} \quad (2)$$

Тоді з рівнянь (1, 2) слідує:

$$\frac{2ZE_{mix}}{kT} (X_B)^2 - \frac{2ZE_{mix}}{kT} X_B + \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}\right) = 0, \quad (3)$$

де $D^* = X_A D_B^* + X_B D_A^*$ - комбінація коефіцієнтів мічених атомів.

Якщо наближено вважати відношення $\frac{D^{ballistic}}{D^*}$ незалежним від складу, то рівняння спінодалі у розчині приймає вигляд

$$(X_B)_{R,L} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{kT}{2ZE_{mix}} \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}\right)}}{2}. \quad (4)$$

А вершина куполу (критична температура для відкритої системи) визначається умовою

$$\frac{2ZE_{mix}}{kT} = \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}\right) \Rightarrow T_{cr}(D^{ballistic}) = \frac{2ZE_{mix} / k}{1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}} = \frac{T_{cr}(D^{ballistic} = 0)}{1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}} \quad (5)$$

Іншими словами, реальна критична температура при наявності балістичних ефектів відповідає ефективній критичній температурі без цих ефектів:

$$T_{cr}^{ef} = T_{cr} \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*} \right) \quad (6)$$

Згадані ідеї були запроваджені для систем під опромінюванням, але пізніше застосовані до матеріалів, які перетирались у млинах (ball milling), до інтенсивної пластичної деформації [6-10], звичайно, з урахуванням подрібнення зерен. У даній роботі ми розглядаємо застосування ідей Мартена до двох явищ:

- (1) утворення, ріст та коалесценція нановолокон та нанопоясів оксидів металів у водних розчинах під дією інтенсивного перемішування,
- (2) утворення проміжних фаз металів у контактній зоні при імпульсній дії.

2. Утворення видовжених наноструктур оксидів перемішуванням розчину

Вирощування наноструктур з контрольованою формою і розмірами є предметом інтенсивних досліджень через їх широке застосування в літій-іонних акумуляторах, сенсорах та ін. [11-13]. Зокрема, гідротермальний підхід для перемішування водного розчину застосовується для контрольованого виробництва нанопоясів пентаоксиду ванадію V₂O₅ та нановолокон оксиду титану TiO₂ [14, 15]. Зокрема, стандартний порошок V₂O₅ із розмірами порошинок у кілька мікронів розчиняється в водному розчині солі і з часом перетворюється у нанопояси V₂O₅ довжиною до декількох десятків мікрметрів, шириною у кілька десятків нанометрів і товщиною лише порядку 5 нм

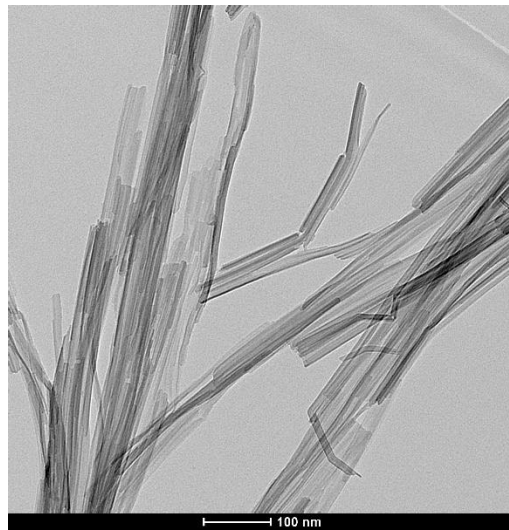


Рис.1. Типові нанопояси пентаоксиду ванадію (нанопояси отримані Денисом Коломійцем, знімки зроблені і люб'язно надані Я. Д. Королем)

Fig. 1. Typical vanadium pentoxide nanobands (nanobands received by Denis Kolomiyets, photos taken Ja.D. Korol)

У статтях [16, 17] ми запропонували перші феноменологічні моделі росту видовжених структур при інтенсивному перемішуванні порошку оксиду в водному розчині. Інтенсивне перемішування, в першу чергу, частково розчиняє порошки, «балістично» вириваючи атоми (при цьому імовірність виривання з різних граней різна, в силу анізотропії оксидів. Створене пересичення призводить до анізотропного росту оксидів у результаті перекристалізації. У статті [16] ми вивели наближені кінетичні рівняння для нанопоясів з урахуванням «балістичних» вкладів і проаналізували лише найпростіші випадки розв'язку цих рівнянь. У статті [17] ми провели більш строгий аналіз, але лише для нановолокон у вигляді циліндрів (стержнів) з двома різними розмірами – довжиною і діаметром. Тут ми розглянемо еволюцію

в часі (від зародження до коалесценції в умовах інтенсивного перемішування) ансамблю паралелепіпедів з різними сторонами $\{a_i(t), b_i(t), c_i(t); i = 1, 2, \dots, N(t)\}$. При цьому на стадії зародження кількість «учасників» ансамблю $N(t)$ росте, а на стадії коалесценції – зменшується. Виведення основних рівнянь починається з елементарних рівнянь балансу густин потоків J^{cryst} , J^{liq} у двох суміжних фазах на рухомому міжфазному інтерфейсі між кристалом і рідким розчином:

$$V_i = \frac{J^{cryst} - J^{liq}}{n^{cryst} - n^{liq}} \quad (7)$$

Тут n^{cryst} , n^{liq} - це концентрації мономерів (атомів чи інших структурних одиниць кристалу) в кристалі і в рідкому розчині, тобто кількість на одиницю об'єму. Далі частіше будемо використовувати відносну безрозмірну концентрацію $x \equiv n^{liq} / n^{cryst}$. При цьому, очевидно, $J^{cryst} = 0$ (потoki всередині кристалічної фази на багато порядків менше потоків у рідкій фазі). Далі, використовуючи загальні положення нерівноважної термодинаміки (які були розшифровані в атомістичній моделі [16]), можна прийти до наступних феноменологічних рівнянь для швидкості росту/зменшення сторін паралелепіпеда:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = 2L_a (\mu^{liq} - \mu_{bc}^{cryst}) - 2U_a, \\ \frac{db}{dt} = 2L_b (\mu^{liq} - \mu_{ca}^{cryst}) - 2U_b, \\ \frac{dc}{dt} = 2L_c (\mu^{liq} - \mu_{ab}^{cryst}) - 2U_c. \end{cases} \quad (8)$$

Тут L_a - це кінетичний коефіцієнт Онсагера для швидкості розростання чи розчинення вздовж кристалографічного напрямку $\langle a \rangle$, перпендикулярного граням bc . За відсутності перемішування це був би коефіцієнт пропорційності між швидкістю руху однієї з двох протилежних граней bc паралелепіпеда і пересиченням по хімічному потенціалу $(\mu^{liq} - \mu_{bc}^{cryst})$ над цією гранню: $\frac{d(a/2)}{dt} = L_a (\mu^{liq} - \mu_{bc}^{cryst})$. Однак в умовах інтенсивного перемішування, до термічного вкладу в потоки і швидкості, додається балістична складова U_a , яка означає швидкість ерозії грані bc вздовж напрямку $\langle a \rangle$ внаслідок інтенсивного перемішування. Хімічний потенціал грані bc визначається через зміну потенціалу Гіббса при додаванні мономерів на цю грань із урахуванням зміни площ (і відповідних поверхневих енергій) двох протилежних граней ab і двох протилежних граней ca :

$$\mu_{bc}^{cryst} = \frac{\partial G}{\partial N} = \frac{\mu_{bulk}^{cryst} \cdot \frac{bcda}{\Omega} + 2\gamma_{ab} bda + 2\gamma_{ca} cda}{\frac{bcda}{\Omega}} = \mu_{bulk}^{cryst} + \frac{2\gamma_{ab}\Omega}{c} + \frac{2\gamma_{ca}\Omega}{b}. \quad (9a)$$

Аналогічно

$$\mu_{ca}^{cryst} = \mu_{bulk}^{cryst} + \frac{2\gamma_{bc}\Omega}{a} + \frac{2\gamma_{ab}\Omega}{c}, \quad (9b)$$

$$\mu_{ab}^{cryst} = \mu_{bulk}^{cryst} + \frac{2\gamma_{ca}\Omega}{b} + \frac{2\gamma_{bc}\Omega}{a}. \quad (9c)$$

У цих рівняннях μ_{bulk}^{cryst} - це хімічний потенціал для необмеженого (фактично, макроскопічного, «об'ємного») кристалу. Пересиченням по хімічному потенціалу називаємо $\Delta\mu \equiv \mu^{liq} - \mu_{bulk}^{cryst}$. При невеликих пересиченнях наближено отримуємо:

$$\Delta\mu \equiv \mu^{liq} - \mu_{bulk}^{cryst} = kT \ln \frac{x}{x_{eq}} = kT \ln \frac{x_{eq} + \Delta x}{x_{eq}} = kT \ln \left(1 + \frac{\Delta x}{x_{eq}} \right) \approx kT \frac{\Delta x}{x_{eq}}. \quad (10)$$

Аналіз задачі поза лінійним наближенням для пересичення по концентрації (10) буде зроблено в окремій роботі. Нижче ми позначаємо це пересичення $\Delta x \equiv x - x_{eq}$ просто як Δ .

Підставляючи рівняння (9, 10) у рівняння (8), отримуємо:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{2L_a kT}{x_{eq}} \left(\Delta - \frac{2x_{eq}\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma_{ab}}{c} + \frac{\gamma_{ca}}{b} \right) - \frac{x_{eq}}{kT} \frac{U_a}{L_a} \right), \\ \frac{db}{dt} = \frac{2L_b kT}{x_{eq}} \left(\Delta - \frac{2x_{eq}\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma_{bc}}{a} + \frac{\gamma_{ab}}{c} \right) - \frac{x_{eq}}{kT} \frac{U_b}{L_b} \right), \\ \frac{dc}{dt} = \frac{2L_c kT}{x_{eq}} \left(\Delta - \frac{2x_{eq}\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma_{ca}}{b} + \frac{\gamma_{bc}}{a} \right) - \frac{x_{eq}}{kT} \frac{U_c}{L_c} \right). \end{cases} \quad (11)$$

Далі зручно перейти до безрозмірних параметрів, безрозмірних розмірів і безрозмірного часу:

$$\begin{cases} \lambda_0 = x_{eq} \frac{2(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3} \Omega}{kT}, \quad \tilde{V}^{total} = V^{total} / (\lambda_0)^3, \\ r_a^{therm} = \frac{\gamma_{bc}}{(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3}}, \quad r_b^{therm} = \frac{\gamma_{ca}}{(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3}}, \quad r_c^{therm} = \frac{\gamma_{ab}}{(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3}}, \\ r_a^{kinet} \equiv \frac{L_a}{(L_a L_b L_c)^{1/3}}, \quad r_b^{kinet} \equiv \frac{L_b}{(L_a L_b L_c)^{1/3}}, \quad r_c^{kinet} \equiv \frac{L_c}{(L_a L_b L_c)^{1/3}}, \\ r_a^{bal} \equiv \frac{U_a}{(U_a U_b U_c)^{1/3}}, \quad r_b^{bal} \equiv \frac{U_b}{(U_a U_b U_c)^{1/3}}, \quad r_c^{bal} \equiv \frac{U_c}{(U_a U_b U_c)^{1/3}}, \\ J \equiv \frac{x_{eq} (U_a U_b U_c)^{1/3}}{kT (L_a L_b L_c)^{1/3}}, \\ \tau \equiv (L_a L_b L_c)^{1/3} \frac{2kT}{\lambda_0 x_{eq}} t, \quad A \equiv \frac{a}{\lambda_0}, \quad B \equiv \frac{b}{\lambda_0}, \quad C \equiv \frac{c}{\lambda_0}. \end{cases} \quad (12)$$

При цьому кінетичні рівняння приводяться до наступного вигляду:

$$\begin{cases} \frac{dA}{d\tau} = r_a^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_c^{therm}}{C} - \frac{r_b^{therm}}{B} - \frac{r_a^{bal}}{r_a^{kinet}} J \right), \\ \frac{dB}{d\tau} = r_b^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A} - \frac{r_c^{therm}}{C} - \frac{r_b^{bal}}{r_b^{kinet}} J \right), \\ \frac{dC}{d\tau} = r_c^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A} - \frac{r_b^{therm}}{B} - \frac{r_c^{bal}}{r_c^{kinet}} J \right). \end{cases} \quad (13)$$

Детальний аналіз стадії зародження з використанням рівнянь (13) для дрейфових членів у рівнянні Фоккера-Планка в просторі розмірів буде проведено в окремій роботі. Тут ми проведемо лише аналіз стадії коалесценції і покажемо, що залежно від параметрів, існує можливість виросування як нанопоясів, так і нанопластин. При моделюванні коалесценції ми розв'язуємо систему з $3N$ рівнянь для ансамблю частинок з урахування можливості їх зникнення (коли принаймні один із розмірів стає менше або рівним нулю) і, звичайно, враховувати умову збереження речовини:

$$\begin{cases} \frac{dA_i}{d\tau} = r_a^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_c^{therm}}{C_i} - \frac{r_b^{therm}}{B_i} - \frac{r_a^{bal}}{r_a^{kinet}} J \right), \\ \frac{dB_i}{d\tau} = r_b^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A_i} - \frac{r_c^{therm}}{C_i} - \frac{r_b^{bal}}{r_b^{kinet}} J \right), \\ \frac{dC}{d\tau} = r_c^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A_i} - \frac{r_b^{therm}}{B_i} - \frac{r_c^{bal}}{r_c^{kinet}} J \right). \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} n^{cryst} \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i + n^{liq} \left(V^{tot} - \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i \right) &= n^{cryst} \sum_{i=1}^{N_0} a_{i0} b_{i0} c_{i0} + n_0^{liq} \left(V^{tot} - \sum_{i=1}^{N_0} a_{i0} b_{i0} c_{i0} \right) = const \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(V^{tot} - \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i \right) dn^{liq} &= - \left(n^{cryst} - n^{liq} \right) \sum_{i=1}^{N(t)} (a_i b_i dc_i + b_i c_i da_i + b_i c_i da_i) \\ \Rightarrow dx &= - \frac{(1-x) \frac{1}{V^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} (a_i b_i dc_i + b_i c_i da_i + b_i c_i da_i)}{\left(1 - \frac{1}{V^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i \right)} = - \frac{(1-x) \frac{1}{\tilde{V}^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} (A_i B_i dC_i + B_i C_i dA_i + B_i C_i dA_i)}{\left(1 - \frac{1}{\tilde{V}^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} A_i B_i C_i \right)}, \end{aligned} \quad (15)$$

де $\tilde{V}^{tot} = V^{tot} / (\lambda_0)^3$ - безрозмірний повний об'єм рідини разом із порошком. Детальний аналіз задачі (14-15) при довільних параметрах буде проведений в окремій роботі. Поки що приводимо лише результати чисельних розрахунків для виродженого випадку, коли здатність до «балістичної» ерозії (під впливом інтенсивного перемішування) граней С-А (перпендикулярних до ребер В) і А-В (перпендикулярних до ребер С) однакова і більша, ніж здатність до ерозії граней В-С (перпендикулярних до ребер А). Як видно з рисунків 2-4, результати чисельних експериментів узгоджуються з аналітичними результатами аналітичних оцінок для ансамблю циліндрів у нашій попередній роботі [17], які передбачають лінійне зростання середньої довжини з часом, і параболічний закон росту середніх попередніх розмірів.

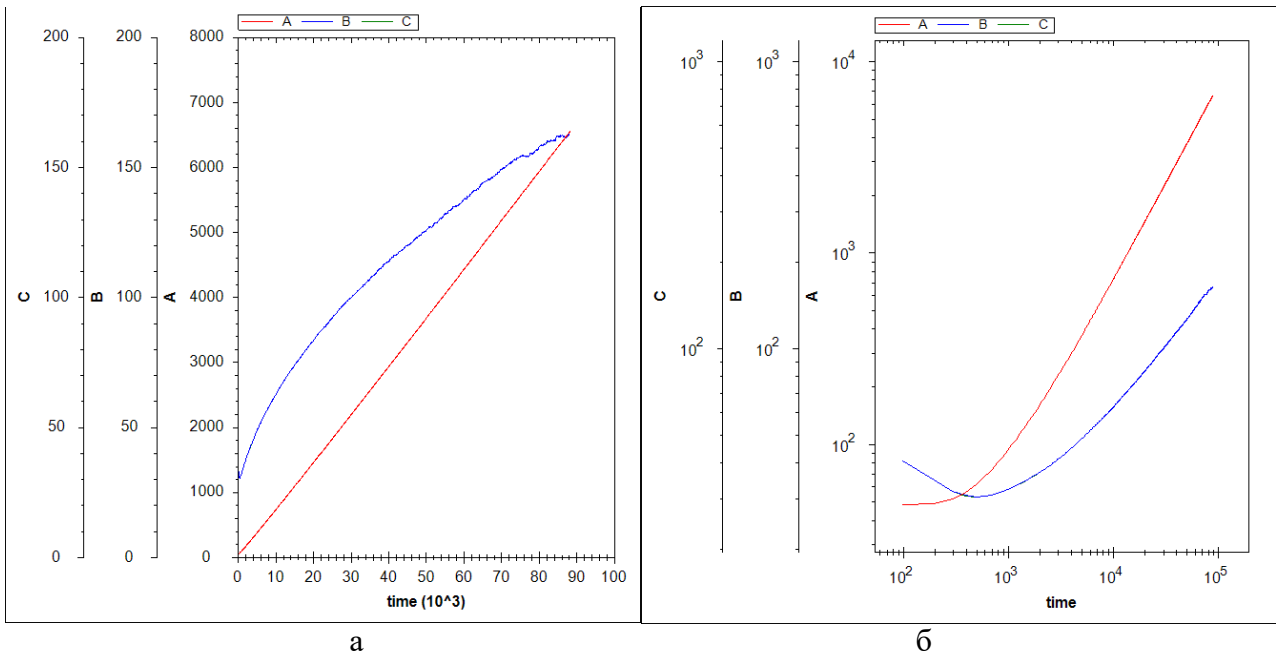


Рис. 2. Залежності середніх розмірів від часу (а) і логарифмів середніх розмірів від логарифму часу (б) при параметрах

$$J = 0.045, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Показники степенів росту середніх розмірів асимптотично виходять на значення:

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.45$$

Fig. 2. Dependencies of average sizes on time (a) and dependence of logarithms of average sizes on logarithm of time (b) at:

$$J = 0.045, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Indicators of growth rates of medium size asymptotically come to the value

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.45$$

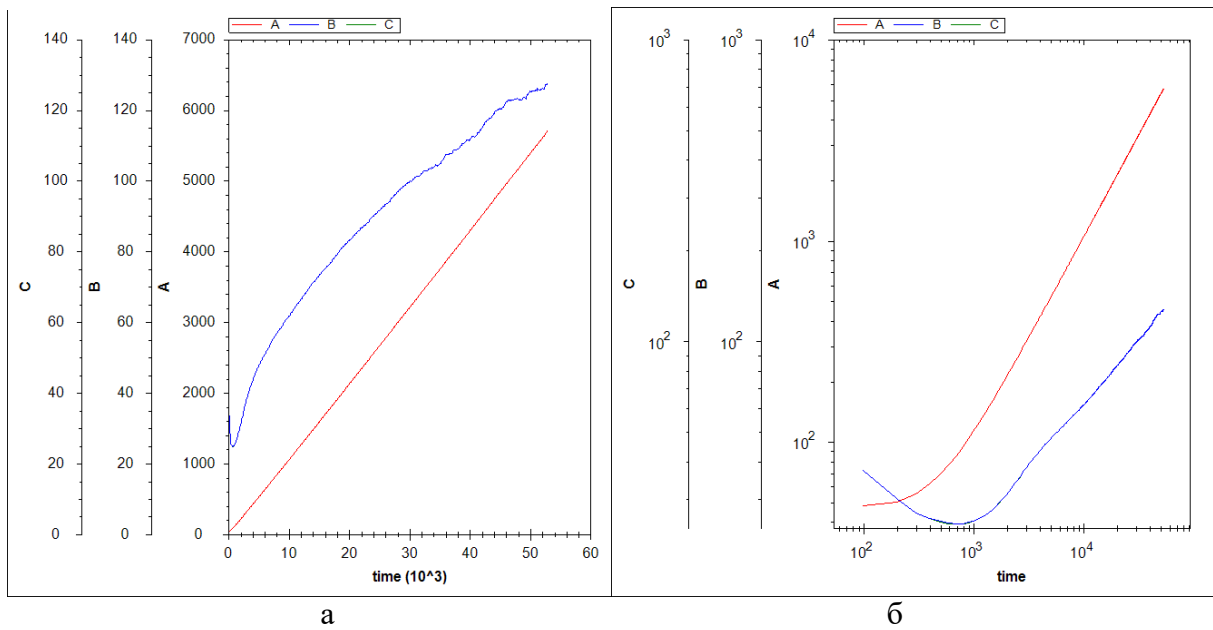


Рис.3. Залежності середніх розмірів від часу (а) і логарифмів середніх розмірів від логарифму часу (б) при параметрах $J = 0.065, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$
Показники степенів росту середніх розмірів асимптотично виходять на значення:

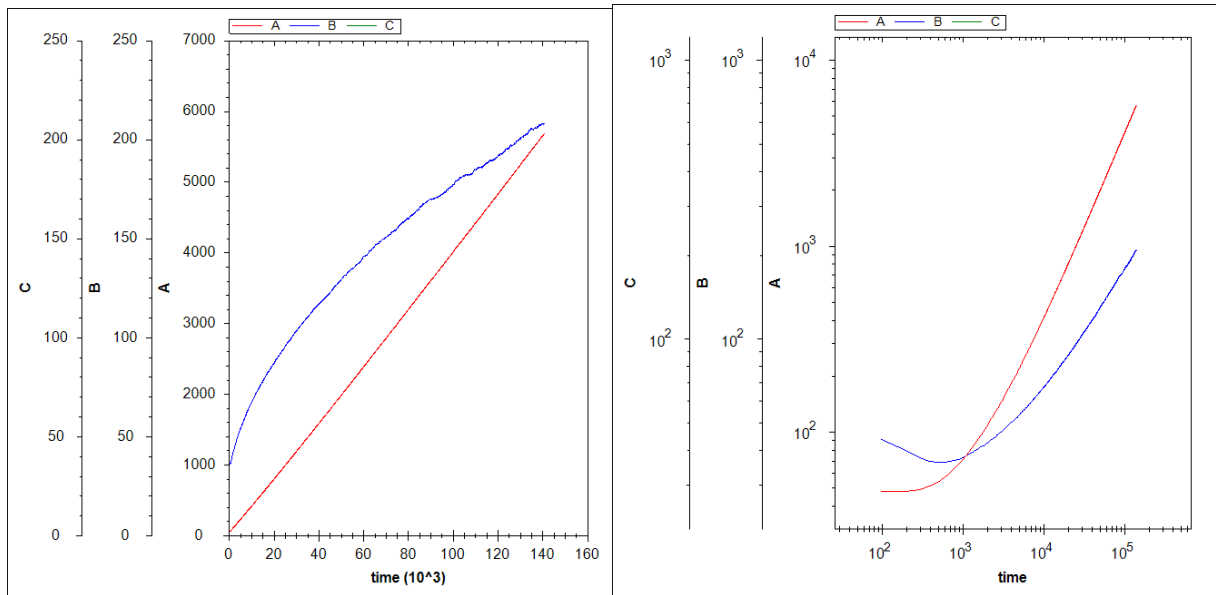
$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

Fig. 3. Dependencies of average sizes on time (a) and dependence of logarithms of average sizes on logarithm of time (b) at:

$$J = 0.065, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Indicators of growth rates of medium size asymptotically come to the value

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$



а

б

Рис. 4. Залежності середніх розмірів від часу (а) і логарифмів середніх розмірів від логарифму часу (б) при параметрах

$$J = 0.025, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Показники степенів росту середніх розмірів асимптотично виходять на значення:

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

Fig. 4. Dependencies of average sizes on time (a) and dependence of logarithms of average sizes on logarithm of time (b) at:

$$J = 0.025, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Indicators of growth rates of medium size asymptotically come to the value

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

3. Застосування підходу Мартена до фазоутворення при імпульсній дії на дифузійні пари

У циклі експериментальних робіт Лабораторії нестационарного масоперенесення Інституту металофізики вивчалась не лише власне перенесення ізотопів в металах при імпульсній дії [18], але й утворення метастабільних твердих розчинів і навіть проміжних фаз у дифузійних парах при інтенсивній пластичній деформації [19-22].

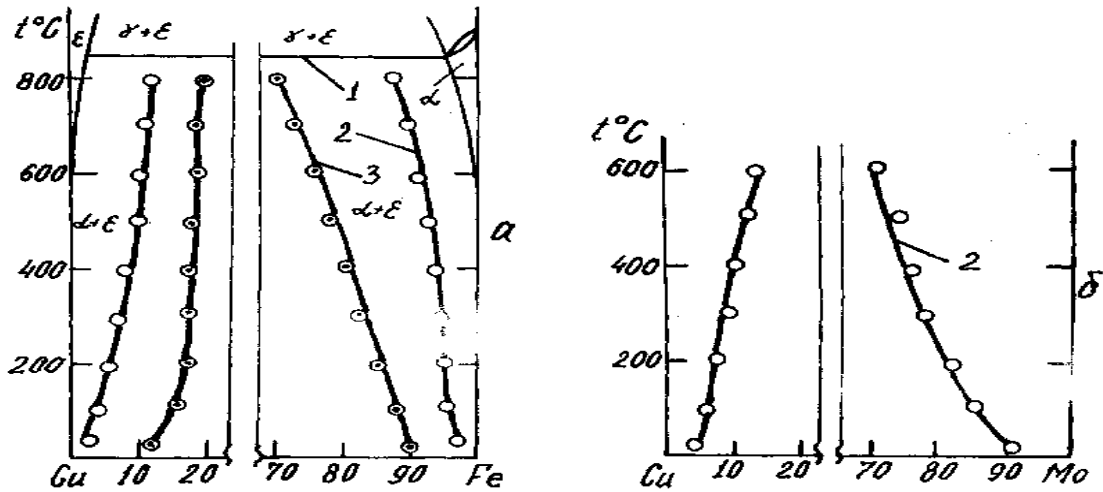


Рис. 5. Криві розчинності в парах: (а) мідь-залізо при швидкостях деформації $0,5 \text{ s}^{-1}$ та 200 s^{-1} , (б) мідь-молібден при 150 s^{-1}

Fig.5. Vapor solubility curves: (a) copper-iron at strain rates $0,5 \text{ s}^{-1}$ and 200 s^{-1} , (b) copper-molybdenum at 150 s^{-1}

Проілюструємо застосування ідей Мартена на простому прикладі рівнянь рівності потоків компонентів А і В між фазами α, β з урахуванням балістичних подій. Для ілюстрації виберемо найпростіший у математичному плані випадок обмінного механізму, при якому потік компонента із однієї фази в сусідню через міжфазну межу пропорційний концентрації цього компонента в цій фазі і складається з термоактивованого вкладу (за законом типу Ареніуса) і балістичного, пропорційного інтенсивності зовнішньої дії:

$$\begin{cases} X_A^\alpha n^\alpha v_{A0}^\alpha \exp\left(-\frac{E_A^{Saddle} - E_A^\alpha}{kT}\right) + X_A^\alpha n^\alpha v^{bal} = X_A^\beta n^\beta v_{A0}^\beta \exp\left(-\frac{E_A^{Saddle} - E_A^\beta}{kT}\right) + X_A^\beta n^\beta v^{bal} \\ (1 - X_A^\alpha) n^\alpha v_{B0}^\alpha \exp\left(-\frac{E_B^{Saddle} - E_B^\alpha}{kT}\right) + X_B^\alpha n^\alpha v^{bal} = X_B^\beta n^\beta v_{B0}^\beta \exp\left(-\frac{E_B^{Saddle} - E_B^\beta}{kT}\right) + X_B^\beta n^\beta v^{bal} \end{cases} \quad (16)$$

Тут $E_A^\alpha, E_A^\beta, E_A^{Saddle}$ - енергії атома сорту А відповідно по альфа-бік від міжфазної межі, по бета-бік від неї і в сідловій точці при подоланні міжфазного бар'єру (для сорту В аналогічно), $X_A^\alpha X_A^\beta, (1 - X_A^\alpha), (1 - X_B^\beta)$ - частки атомів сортів А і В у фазах α, β , n^α, n^β - повні концентрації атомів у фазах (на одиницю об'єму). $v_{A0}^\alpha, v_{A0}^\beta, v_{B0}^\alpha, v_{B0}^\beta$ частоти коливань у вузлах (частоти спроб стрибків). Система двох рівнянь (15) відносно двох невідомих X_A^α, X_A^β має аналітичний, але дещо громіздкий вигляд. Для ілюстрації розглянемо значно спрощений симетричний випадок:

$$\begin{aligned} E_A^\alpha = E_B^\beta, E_B^\alpha = E_A^\beta, E_A^\beta - E_A^\alpha = E_B^\alpha - E_B^\beta = \Delta E > 0, E_A^{Saddle} - E_A^\alpha = E_B^{Saddle} - E_B^\beta = Q > 0, \\ n^\alpha = n^\beta, v_{A0}^\alpha = v_{A0}^\beta = v_{B0}^\alpha = v_{B0}^\beta = v_D. \end{aligned} \quad (17)$$

Тоді дві невідомі зводяться до однієї: $X \equiv X_B^\alpha = X_A^\beta, X_A^\alpha = X_B^\beta = 1 - X$.

При цьому

$$X = \frac{1 + J}{1 + \exp(\Delta E / kT) + 2J},$$

$$J \equiv \frac{v^{bal}}{v_D \exp(-Q / kT)}. \quad (18)$$

Отже, розчинність стає чисто термодинамічною, коли зануляється параметр зовнішньої дії, і прямує до максимуму (1/2) при $J \rightarrow \infty$.

4. Висновки

Приведені приклади застосування ідей Мартена про балістичні елементарні події у відкритих системах залишається плідною. Зокрема, вона може пояснити аномально високу анізотропію наноструктур у сильно нерівноважних відкритих системах. Необхідно детальніше проаналізувати стадії зародження і коалесценції анізотропних структур у широких областях введених вище безрозмірних параметрів. Перспективним видається також застосування підходу Мартена до еволюції зерених структур при інтенсивній пластичній деформації.

Список використаної літератури:

1. Martin G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects. / George Martin. // *Physical Review B*. – 1984. – V. 30, №3. – P. 1424.
2. Bellon P. Irradiation-induced formation of metastable phases: a master-equation approach. / P. Bellon, G. Martin. // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38, № 4 – P. 2570.
3. Martin G. Modelling materials driven far from equilibrium. / George Martin. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1998. – V. 3, №6. – P. 552–557.
4. Enrique R. A. Nonequilibrium fluctuations, effective temperature, and effective interactions driven by irradiation of alloys. / R. A. Enrique, P. Bellon. // *Physical Review B*. – 2004. – V.70, №22. – P. 224106.
5. Vaks V. G. On the theory of open systems: statistical thermodynamics and decomposition type phase transitions for the model of an alloy under irradiation / V. G. Vaks, V. V. Kamyshenko. // *Physics Letters A*. – 1993. – V. 177, №3. – P. 269–274.
6. Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling / P.Pochet, E. Tominez, L. Chaffron, G. Martin. // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52, №6. – P. 4006.
7. Phase transformations under ball milling: Theory versus experiment / P.Pochet, P. Bellon, L. Chaffron, G. Martin. // *Materials Science Forum*. – 1996. – V. 225. – P. 207–216.
8. Phase transformations induced by severe plastic deformation / [A. Mazilkin, B. Straumal, A. Kilmametov et al.]. // *Materials transactions*. – 2019. – V. 60, №8. – P. 1489–1499.
9. Phase Transformations in Nd–Fe–B-Based Alloys under High Pressure Torsion at Different Temperatures / [B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al.]. // *JETP Letters*. – 2020. – V. 112, №1. – P. 37–44.
10. Phase Transformations in Copper–Tin Solid Solutions at High-Pressure Torsion / [B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, I. A. Mazilkin et al.]. // *JETP Letters*. – 2019. – V. 110, №9. – P. 624–628.
11. Tailoring light–matter–spin interactions in colloidal hetero-nanostructures / J.Zhang, Y. Tang, K. Lee, M. Ouyang. // *Nature*. – 2010. – V. 466. – P. 91–95.
12. Identifying the Origin and Contribution of Surface Storage in TiO₂ (B) Nanotube Electrode by In Situ Dynamic Valence State Monitoring / [Y. Tang, Y. Zhang, O. I. Malyi et al.]. // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30.
13. Correlating the Peukert’s Constant with Phase Composition of Electrode Materials in Fast Lithiation Processes / [Y. Zhang, Y. Tang, J. Deng et al.]. // *ACS Materials Letters*. – 2019. – V. 1, №5. – P. 519–525.

14. Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications / [X. Rui, Y. Tang, O. I. Malyi et al.]. // *Nano Energy*. – 2016. – V. 22. – P. 583–593.
15. Unravelling the correlation between the aspect ratio of nanotubular structures and their electrochemical performance to achieve high-rate and long-life lithium-ion batteries / [Y. Tang, Y. Zhang, J. Deng et al.]. // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2014. – V. 53, №49. – P. 13488–13492.
16. Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth / A. Gusak, Y. Huriev, O. I. Malyi, Y. Tang. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22, №17. – P. 9740–9748.
17. Gusak A. Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring – A Phenomenological Model / A. Gusak, Y. Huriev, J. W. Schmelzer. // *Entropy*. – 2020. – V. 22, №11. – P. 1254.
18. Герцрикен Д. С., Мазанко В. Ф., Фальченко В. М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах // Киев: Наук. думка. – 1991. – Т. 205. – С. 3.
19. Особенности фазообразования при низкотемпературных мартенситных превращениях со взрывной кинетикой и импульсных деформациях / [В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, Ю. Н. Коваль и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction of Radiation with Solids* : материалы 13-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. / редкол.: В. В. Углов (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2019. – С. 276-279.
20. Gertzricken D. S. Possible mechanism of anomalous mass transfer under pulse loading / D. S. Gertzricken, T. V. Kolenova - Zaporozhets, A. Gusak. // *Defect and Diffusion Forum*. – 2001. – V. 194. – P. 1469–1476.
21. Phase formation under pulse loading / D. S. Gertzricken, V. F. Mazanko, T. V. Zaporozhets, A. Gusak. // *Defect and Diffusion Forum*. – 2005. – V. 237. – P. 715–720.
22. Models of mutual solubility increasing under the pulse loading / A. O. Koval'chuk, D. S. Gertsriken, A. Gusak, V. F. Mazanko. // *Defect and Diffusion Forum*. – 2008. – V. 277. – P. 69–74.

References:

1. Martin, G. (1984). Phase stability under irradiation: Ballistic effects. *Physical Review B*, 30(3), 1424.
2. Bellon, P., & Martin, G. (1988). Irradiation-induced formation of metastable phases: a master-equation approach. *Physical Review B*, 38(4), 2570.
3. Martin, G. (1998). Modelling materials driven far from equilibrium. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(6), 552-557.
4. Enrique, R. A., & Bellon, P. (2004). Nonequilibrium fluctuations, effective temperature, and effective interactions driven by irradiation of alloys. *Physical Review B*, 70(22), 224106.
5. Vaks, V. G., & Kamyshenko, V. V. (1993). On the theory of open systems: statistical thermodynamics and decomposition type phase transitions for the model of an alloy under irradiation. *Physics Letters A*, 177(3), 269-274.
6. Pochet, P., Tominez, E., Chaffron, L., & Martin, G. (1995). Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling. *Physical Review B*, 52(6), 4006.
7. Pochet, P., Bellon, P., Chaffron, L., & Martin, G. (1996). Phase transformations under ball milling: Theory versus experiment. In *Materials Science Forum* (Vol. 225, pp. 207-216). Trans Tech Publications Ltd.
8. Mazilkin, A., Straumal, B., Kilmametov, A., Straumal, P., & Baretzky, B. (2019). Phase transformations induced by severe plastic deformation. *Materials transactions*, MF201938.
9. Straumal, B. B., Mazilkin, A. A., Protasova, S. G., Kilmametov, A. R., Druzhinin, A. V., & Baretzky, B. (2020). Phase Transformations in Nd–Fe–B-Based Alloys under High Pressure Torsion at Different Temperatures. *JETP Letters*, 112(1), 37-44.

10. Straumal, B. B., Kilmametov, A. R., Mazilkin, I. A., Korneva, A., Zieba, P., & Baretzky, B. (2019). Phase Transformations in Copper—Tin Solid Solutions at High-Pressure Torsion. *JETP Letters*, 110(9), 624-628.
11. Zhang, J., Tang, Y., Lee, K., & Ouyang, M. (2010). Tailoring light–matter–spin interactions in colloidal hetero-nanostructures. *Nature*, 466(7302), 91-95.
12. Tang, Y., Zhang, Y., Malyi, O. I., Bucher, N., Xia, H., Xi, S., ... & Srinivasan, M. (2018). Identifying the origin and contribution of surface storage in TiO₂ (B) nanotube electrode by in situ dynamic valence state monitoring. *Advanced Materials*, 30(33), 1802200.
13. Zhang, Y., Tang, Y., Deng, J., Leow, W. R., Xia, H., Zhu, Z., ... & Malyi, O. I. (2019). Correlating the Peukert's constant with phase composition of electrode materials in fast lithiation processes. *ACS Materials Letters*, 1(5), 519-525.
14. Rui, X., Tang, Y., Malyi, O. I., Gusak, A., Zhang, Y., Niu, Z., ... & Yan, Q. (2016). Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications. *Nano Energy*, 22, 583-593.
15. Tang, Y., Zhang, Y., Deng, J., Qi, D., Leow, W. R., Wei, J., ... & Chen, X. (2014). Unravelling the correlation between the aspect ratio of nanotubular structures and their electrochemical performance to achieve high-rate and long-life lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 126(49), 13706-13710.
16. Gusak, A., Huriev, Y., Malyi, O. I., & Tang, Y. (2020). Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(17), 9740-9748.
17. Gusak, A., Huriev, Y., & Schmelzer, J. W. (2020). Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring – A Phenomenological Model. *Entropy*, 22(11), 1254.
18. Gertzricken, D., Mazanko, V., & Falchenko, V. (1991). Pulse treatment and mass transfer in metals at low temperatures (Ympulsnaia obrabotka y massoperenos v metallakh pry nyzkykh temperaturakh. *Kiev: Naukova dumka*, 205, 3.
19. Mazanko, V., Gertzricken, D., Koval, Yu., Novomlynets, O., Mironov, D., Mironov, V., & Alekseeva, V. (2019). Features of phase formation during low-temperature martensitic transformations with explosive kinetics and impulsive deformations (Osobennosti fazoobrazovaniya pri nizkotemperaturnykh martensitnykh prevrascheniyah so vzryivnoy kinetikoy i impulsnykh deformatsiyah). 13th International Conference “Interaction of Radiation with Solids”, September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus, 3. 276-279.
20. Gertzricken, D. S., Kolenova-Zaporozhets, T. V., & Gusak, A. (2001). Possible mechanism of anomalous mass transfer under pulse loading. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 194, pp. 1469-1476). Trans Tech Publications Ltd.
21. Gertzricken, D. S., Mazanko, V. F., Zaporozhets, T. V., & Gusak, A. (2005). Phase formation under pulse loading. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 237, pp. 715-720). Trans Tech Publications Ltd.
22. Koval'chuk, A. O., Gertsriken, D. S., Gusak, A., & Mazanko, V. F. (2008). Models of mutual solubility increasing under the pulse loading. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 277, pp. 69-74). Trans Tech Publications Ltd.

A. M. Gusak

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,
 Honored Worker of Science and Technology of Ukraine
 Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Physics, Department of Physics of
 Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies,
 The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
amgusak@ukr.net

Ya. I. Huriev

Undergraduate student of physics,
Department of Physics of Educational-Scientific
Institute of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,
Cherkasy, Ukraine, yaroslavhuriev@vu.cdu.edu.ua

D. S. Gertsricken

Senior researcher,
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
Kyiv, Ukraine, deciatinka@gmail.com

APPLICATION OF BALLISTIC JUMPS CONCEPT TO FORMATION OF NON-EQUILIBRIUM ANISOTROPIC STRUCTURES AND TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Summary. *The application of Martin's ideas about ballistic elementary events (jumping inside a crystal or atoms detachment from a crystal) to decomposition, to limited solubility, as well as to the growth of strongly anisotropic structures in strongly nonequilibrium systems under the influence of intense external factors is considered. The essence of these ideas is that external influences on the system force atoms to make jumps and exchange places in the sites of the crystal lattice. The frequency of such "ballistic" jumps (as the antithesis to "thermal" jumps that are associated with thermal fluctuations at a given temperature) doesn't depend on temperature, but depends on the intensity of external action (say, the radiation flux density and energy of particles). These ideas had been first introduced for irradiated systems, but later applied to ball milling, to severe plastic deformation, of course, taking into account the grinding of grains. In this paper, we consider the application of Martin's ideas to two phenomena:*

(1) nucleation, growth and ripening of nanofibers and nanobands of metal oxides in aqueous solutions under the action of intensive stirring,

(2) formation- of solid solutions and intermediate phases of metals in the contact zone by pulsed action.

The time evolution of an ensemble of three-dimensional parallelepipeds is being considered in the first part of the present article. For this purpose, we derived a system of differential equations for the rate of change of each size, taking into account the balance of attachment and detachment fluxes. Based on the solutions of these equations, the asymptotic values of the growth rates of average sizes can be predicted. Graphs of dependences of average sizes on time for different intensities of mixing for a symmetric case are presented.

The application of the idea of ballistic jumps to phase formation with impulse action on diffusion pairs is being briefly considered in the second part. The influence of external action on the solubility of components for the simplest (mathematically) case is analyzed.

Keywords: nonequilibrium systems, open systems, phase transformations, kinetics, crystallization, anisotropy, ballistic jumps, effective temperature.

Одержано редакцією 21.07.2020

Прийнято до друку 18.09.2020