

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»

А.Г. Залужный, М.Г. Исаенкова, Г.Н. Елманов

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОМУ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

*Допущено Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по УГСН 14.00.00
Ядерная энергетика и технологии в качестве
учебно-методического пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки
14.03.02, 14.04.02 «Ядерные физика и технологии»*

Москва 2021

УДК 620.22(076.1)
ББК 22.37я73
3 24

Залужный А.Г., Исаенкова М.Г., Елманов Г.Н. Сборник задач по физическому материаловедению: *Учебно-методическое пособие* [Электронный ресурс]. М.: МИФИ, 2021. 80 с.

В пособии рассматриваются вопросы теории фаз в сплавах, электронного строения кристаллов, дефектов кристаллического строения, физических свойств твердых тел, а также диффузии в металлах и сплавах.

Каждый из приведенных разделов пособия содержит краткое изложение используемых при решении задач теоретических основ, подробное рассмотрение методов решения типовых задач и задач повышенной сложности. Приведены ответы численных решений задач и справочные данные в объеме, достаточном для решения практических задач.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» и магистратуры 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», а также в качестве учебного материала для подготовки студентов по направлениям 14.04.02 и 14.03.02 «Ядерная физика и технологии».

Используется в дисциплинах «Основы теории дефектов кристаллической структуры», «Основы физической химии и вычислительная термодинамика», «Физика конденсированного состояния», «Физические свойства твердых тел» и «Металлофизика высокопрочных сплавов».

Рецензент проф., д-р физ.-мат. наук В.А. Шулов

ISBN 978-5-7262-2736-8

© Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2021

Редактор *М.В. Макарова*
Оригинал-макет подготовлен *С.В. Тялиной*

Подписано в печать 06.10.2021. Формат 60х84 1/16.
Печ.л. 5,0. Уч.-изд.л. 5,0. Изд. № 002-1.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское ш., д. 31.

СОДЕРЖАНИЕ

1. СТРОЕНИЕ ФАЗ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ	4
2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ.....	11
2.1. Межатомные взаимодействия.....	11
2.2. Точечные дефекты	12
2.3. Дислокации и их взаимодействие.....	15
2.4. Дислокационные реакции	19
3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ	22
4. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ.....	30
5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	36
5.1. Тепловые и упругие свойства	36
5.2. Электрические свойства	45
5.3. Магнитные свойства	52
6. ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ.....	56
ОТВЕТЫ	71
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	77
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	78

1. СТРОЕНИЕ ФАЗ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Основные формулы

Молярный объем кристалла: $V_m = \frac{m}{\rho}$, где m – масса одного моля

вещества; ρ – плотность кристалла.

Объем элементарной ячейки в кристаллах:

а) при кубической сингонии $V = a^3$;

б) при гексагональной сингонии $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$, где a и c – параметры решетки (если для гексагональной решетки принять теоретическое значение $c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$, то $V = \sqrt{2} \cdot a^3$).

Число элементарных ячеек в одном моле кристалла $Z_m = \frac{V_m}{V_{\text{яч}}}$

или $Z_m = \frac{kN_A}{n}$, где k – число одинаковых атомов в химической формуле соединения (например, в кристалле AgBr число одинаковых атомов Ag или Br в химической формуле соединения равно единице); N_A – постоянная Авогадро; n – число одинаковых атомов, приходящихся на элементарную ячейку.

Число Z элементарных ячеек в единице объема кристалла $Z = \frac{Z_m}{V_M}$, или в общем случае $Z = \rho \frac{kN_A}{nM}$; для кристалла, состоящего из одинаковых атомов ($k = 1$), $Z = \rho \frac{N_A}{nM}$.

Параметр a кубической решетки: $a = \sqrt[3]{\frac{nM}{\rho N_A}}$.

Наименьшее расстояние d между соседними атомами в кубической решетке:

а) в гранцентрированной $d = a/\sqrt{2}$;

б) в объемно-центрированной $d = \sqrt{3} a/2$.

Свободная энергия смешения для бинарного сплава:

$$\Delta G_K^M = \Delta H_K^M - T\Delta S_K^M = \Delta H_K^M - k \ln W_K = N_{AB} \Omega - kT \ln(W^{(1)}W^{(2)}),$$

где ΔH_K^M – теплота смешения; ΔS_K^M – конфигурационная энтропия; Ω – параметр взаимодействия, $\Omega = [\epsilon_{AB} - 0,5(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})]$; N_{AB} – количество пар атомов A - B (или число связей) на один г-атом раствора; W_K – вероятность состояния, в котором N_A атомов A и N_B атомов B распределены между «своими» (1) и «чужими» (2) узлами; $W^{(1)}$ и $W^{(2)}$ – вероятности, соответствующие числу способов распределения заданного числа и типа атомов на узлах первого и второго типа; ϵ_{AA} , ϵ_{BB} и ϵ_{AB} – энергии взаимодействия пар атомов A - A , B - B и A - B .

Степень дальнего порядка в бинарном сплаве α характеризует упорядочение: $\alpha = \frac{P_A^{(1)} - x_A}{1 - v}$, где $P_A^{(1)}$ – вероятность замещения атомами A узлов первого типа; x_A – относительная концентрация атомов A в сплаве; v – относительная концентрация узлов первого типа.

Примеры решения задач

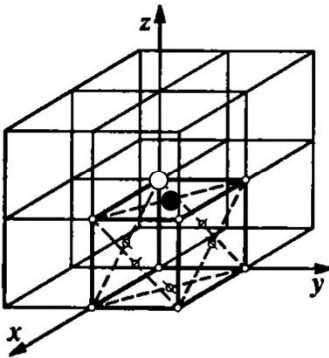


Рис. 1.1. Выделение элементарной ячейки:
● – узел A , ○ – узел B

Задача 1. Определить число n узлов, приходящихся на одну элементарную ячейку в гранецентрированной кубической решетке.

Решение. Выделим элементарную ячейку в кубической решетке (рис. 1.1) и определим, скольким соседним элементарным ячейкам принадлежит тот или иной узел выделенной ячейки. В этой ячейке имеются узлы двух типов: A (находящиеся в вершинах куба) и B (находящиеся на гранях куба в точке пересечения диагоналей).

Узел A принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам. Следовательно, в данную ячейку узел A входит с долей $1/8$. Узел B входит одновременно только в две ячейки и, следовательно, в данную ячейку узел B входит с долей $1/2$. Если учесть, что число узлов типа A в ячейке равно восьми, а число узлов типа B равно шести, т.е. числу граней, то общее число узлов, приходящихся на одну элементарную ячейку в гранецентрированной решетке,

$$n = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 1 + 3 = 4 \text{ узла.}$$

Так как число узлов равно числу атомов, то в соответствующей структуре на элементарную ячейку приходится четыре атома.

Ответ: 4 атома.

Задача 2. Определить параметр решетки a и расстояние d между ближайшими соседними атомами кристалла кальция (решетка гранецентрированная кубической сингонии, рис. 1.2). Плотность ρ кристалла кальция равна $1,55 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

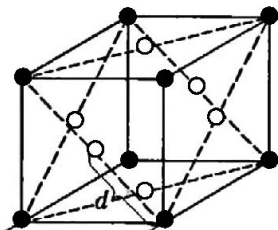


Рис. 1.2. Решетка гранецентрированная кубической сингонии

Решение. Параметр a кубической решетки связан с объемом элементарной ячейки соотношением $V = a^3$. С другой стороны, объем элементарной ячейки равен отношению молярного объема к числу элементарных ячеек в одном моле кристалла: $V = V_M / Z_M$. Приравняв правые части приведенных выражений для V , найдем

$$a^3 = \frac{V_M}{Z_M}.$$

Молярный объем кальция $V_M = M/\rho$, где ρ – плотность кальция; M – его молярная масса. Число элементарных ячеек в одном моле

$$Z_M = \frac{N_A}{n},$$

где n – число атомов, приходящихся на одну ячейку. Следовательно, $a^3 = \frac{nM}{\rho N_A}$. Отсюда $a = \sqrt[3]{\frac{nM}{\rho N_A}}$.

После подстановки значений величин n , M , ρ и N_A в последнюю формулу и учитывая, что $n = 4$ (см. предыдущий пример), найдем параметр $a = 556$ пм.

Наименьшее расстояние d между ближайшими соседними атомами находится из простых геометрических соображений:

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}.$$

Подставив в это выражение найденное ранее значение a , получим $d = 393$ пм.

Ответ: $a = 556$ пм, $d = 393$ пм.

Задача 3. Найти наименьший радиус одновалентного положительного иона, который может соседствовать в ионном кристалле с шестью одновалентными ионами фтора F^- с ионным радиусом $R = 0,133$ нм.

Решение. Радиус r октаэдрической поры, образованной ионами радиусом R , равен $r = 0,414R = 0,414 \cdot 0,133 = 0,055$ нм.

Это может быть ион лития Li^+ ($R = 0,059$ нм).

Ответ: $r = 0,055$ нм.

Задачи

1.1. Сколько узлов приходится на одну элементарную ячейку в решетке:

- а) примитивной кубической;
- б) объемно-центрированной кубической;
- в) гранецентрированной ромбической;
- г) базоцентрированной ромбической;
- д) примитивной гексагональной;
- е) гексагональной плотно упакованной?

1.2. Определить число элементарных ячеек кристалла объемом $V = 1$ м³:

- а) хлористого цезия (ОЦК-решетка), параметр решетки $a = 410$ пм;
- б) меди (ГЦК-решетка), параметр решетки $a = 361,5$ пм;
- в) кобальта (ГПУ), параметры решетки $a = 250,5$ пм, $c = 408,9$ пм.

1.3. Найти плотность ρ кристалла неона (при 20 К), характеризующегося ГЦК-решеткой. Параметр решетки a при той же температуре равен 0,452 нм.

1.4. Найти плотность ρ кристалла стронция, если известно, что кристалл имеет ГЦК-решетку, а расстояние d между ближайшими соседними атомами равно 0,43 нм.

1.5. Определить относительную массу атома A_r в ОЦК-кристалле и название химического элемента, если известно, что расстояние d между ближайшими соседними атомами равно 0,304 нм, а плотность ρ кристалла равна 534 кг/м³.

1.6. Найти постоянную a решетки и расстояние d между ближайшими соседними атомами кристалла:

а) алюминия (ГЦК) плотностью 2700 кг/м³;

б) вольфрама (ОЦК) плотностью 19600 кг/м³.

1.7. Используя метод упаковки шаров, найти отношение параметров c/a в ГПУ-решетке. Указать причины отклонения этой величины в реальном кристалле от вычисленного.

1.8. Определить параметры a и c решетки кристалла магния, который представляет собой гексагональную структуру с плотной упаковкой. Плотность кристаллического магния $\rho = 1,74 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.9. Вычислить параметр решетки a и c/a кристалла бериллия, который представляет собой гексагональную структуру с плотной упаковкой. Параметр c решетки равен 0,359 нм, а плотность ρ кристалла бериллия равна $1,82 \cdot 10^3$ кг/м³.

1.10. Найти плотность ρ кристалла гелия (при температуре $T = 2$ К), который представляет собой гексагональную структуру с плотной упаковкой. Параметр решетки a , определенный при той же температуре, равен 0,357 нм.

1.11. Вычислить относительное изменение объема кристалла при переходе железа от гранцентрированной к объемноцентрированной кубической решетке, если межатомные расстояния в этих структурах соответственно $b_r = 0,254$ и $b_o = 0,248$ нм.

1.12. Найти плотность кремния, если длина связи между атомами равна 0,2351 нм.

1.13. Начертить структуру белого олова. Найти расстояние до его первых и вторых ближайших соседей и отношение этих расстояний.

1.14. В растворах Fe-Cr содержится соответственно 35 и 60 мас. % Cr. Из каких количеств этих растворов необходимо исходить чтобы получить раствор, содержащий 50 мас. % Cr?

1.15. Определить тип твердого раствора вюститита, который содержит 47,7 ат. % Fe и 52,3 ат. % O. Его плотность $\rho = 5,613 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а период кристаллической решетки типа NaCl $a = 0,4282 \text{ нм}$.

1.16. Определить тип твердого раствора стали аустенитного класса, содержание углерода и марганца. Сталь содержит 13,3 мас. % Mn, 1,34 мас. % C, остальное Fe; ее плотность $\rho = 7,83 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; период ГЦК-решетки $a = 3,624 \text{ \AA}$.

1.17. Найти энергию связи атомов u_{AA} в кристалле меди из энергии сублимации $Q = 81 \text{ ккал/моль}$.

1.18. Найти числа связей n_{AA} и n_{AB} в зависимости от степени дальнего порядка s для сплавов типа: а) AuCu; б) AuCu₃.

1.19. Найти зависимости числа связей n_{AB} от концентрации для сплава типа: а) AuCu; б) AuCu₃.

1.20. В приближении регулярных растворов с параметром взаимодействия $\Omega^{(\beta)} = 6934 \text{ кал/г-ат.}$ (по Л. Кауфману) рассчитать критическую температуру купола расслоения для системы Zr-Nb. Построить купол расслоения и сравнить с экспериментальной диаграммой состояния.

1.21. В приближении субрегулярных растворов с $\Omega^{(\beta)} = 4010 + x_2 \cdot 1430 \text{ кал/г-ат.}$ (по А.Г. Леснику) решить ту же задачу, а также рассчитать $x_{2(\text{кр})}$. Построить купол расслоения и сравнить с экспериментальной диаграммой состояния.

1.22. Установить стехиометрию (состав) и структуру (координационное число) приведенного на рис. 1.3 кристалла. В квазихимическом приближении вычислить свободную энергию этого упорядоченного твердого раствора. С помощью минимизации полученного выражения получить температурную зависимость степени дальнего порядка.

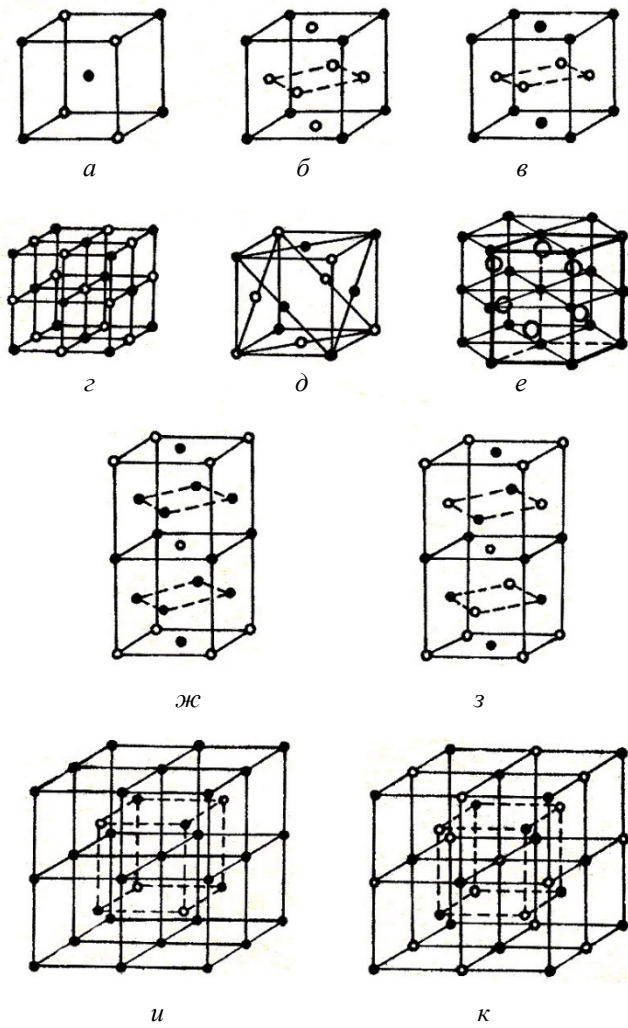


Рис. 1.3. Структура кристаллов

2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

2.1. Межатомные взаимодействия

Основные формулы

Сопротивление твердого тела изменению формы и разрушению обусловлено, в конечном счете, взаимодействием между атомами. Его простейшее описание – приближение парного взаимодействия двух атомов, когда потенциал их взаимодействия зависит только от расстояния r между ними и не зависит от присутствия других атомов (рис. 2.1).

Потенциал $\varphi(r)$ в окрестностях точки $r = b$ описывается разложением в ряд по степеням смещения от точки равновесия $x = r - b$. Переносим начало координат в точку $[\varphi(b), b]$, запишем

$$\varphi(x) = \varphi''(0) \cdot \frac{x^2}{2!} + \varphi'''(0) \cdot \frac{x^3}{3!} + \dots,$$

где $\varphi''(0)$, $\varphi'''(0)$ – значения второй и третьей производных в точке $x = 0$, соответственно; $\varphi'(0) = 0$ из условия равновесия.

При вычислениях потенциал взаимодействия используют, как правило, в гармоническом (один член ряда) или ангармоническом (два члена ряда) приближении. Потенциал межатомного взаимодействия записывается с такими допущениями, что учитывать большее число членов ряда не имеет смысла.

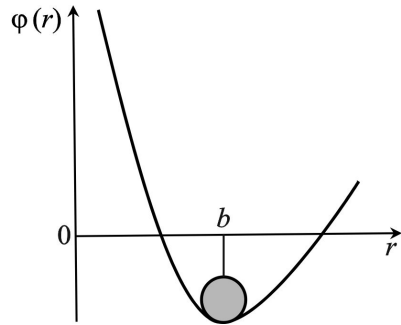


Рис. 2.1. Зависимость потенциала $\varphi(r)$ взаимодействия двух атомов от расстояния r между ними

Задачи

2.1. В простой кубической решетке с периодом b представить вторую производную парного взаимодействия $\phi''(0)$ через модуль объемной упругости $\kappa = -V \frac{dP}{dV}$, где $x/b \ll 1$. Решить в гармоническом приближении, считая, что площадь сечения атома $S = b^2$, а изменение объема $\frac{dV}{V} = \frac{3x}{b}$.

2.2. Найти зависимость модуля всестороннего сжатия $\beta(\epsilon)$ от деформации $\epsilon = x/b$, используя ангармоническое приближение. При каких деформациях ϵ изменение модуля упругости $\frac{\kappa(0) - \kappa(\epsilon)}{\kappa(0)}$ достигнет 10 % ($\gamma = 0,5$)? Постоянная Грюнайзена: $\gamma = -\frac{b \cdot \phi'''(0)}{6\phi''(0)}$.

2.3. Используя разложение потенциала межатомного взаимодействия по x , определить теоретическую прочность кристалла ($\sigma_{кр}$).

2.4. Используя разложение потенциала межатомного взаимодействия по x , найти температурную зависимость амплитуды гармонических колебаний в решетке. Выразить ее через объемный модуль упругости (модуль всестороннего сжатия κ).

2.5. Оценить температуру плавления $T_{пл}$ как точку потери устойчивости колебаний атома, где возвращающая сила проходит через максимум. Выразить $T_{пл}$ через модуль упругости κ при постоянной Грюнайзена $\gamma = 2$.

2.2. Точечные дефекты

Основные формулы

Равновесная концентрация вакансий $C_V = \exp\left(-\frac{E_V^F}{kT}\right)$, где E_V^F – энергия образования вакансии.

Равновесная концентрация дивакансий

$$C_{V_2} = \frac{1}{2} Z \cdot \exp\left(-\frac{2E_V^F - B}{kT}\right),$$

где B – энергия связи вакансий в дивакансии; z – координационное число.

Коэффициент самодиффузии

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_V^F + E_V^m}{kT}\right),$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, $D_0 = (4/3) n \cdot d \cdot r \cdot v_0$; $E_{\text{сд}}$ – энергия активации самодиффузии, $E_{\text{сд}} = E_V^F + E_V^m$; E_V^m – энергия активации миграции вакансии; r – радиус атома; d – межплоскостное расстояние; n – число ближайших соседей по направлению переноса массы вещества; v_0 – частота колебания атома, $\times 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

За радиус атома r принять половину кратчайшего расстояния между атомами.

Задачи

2.6. Вывести формулу определения равновесной концентрации

вакансий: $C_v = \exp\left(-\frac{E_V^F}{kT}\right)$.

2.7. Вывести формулу определения равновесной концентрации

дивакансий: $C_{V_2} = \frac{n_{V_2}}{N} = \frac{1}{2} Z \cdot \exp\left(-\frac{2E_V^{2F}}{kT}\right)$.

2.8. Известно, что равновесная концентрация вакансий в ГЦК-кристалле при температуре $T_1 - C_1$. Найти равновесную концентрацию дивакансий при температуре T_2 , если энергия связи вакансий в дивакансии B .

2.9. Известно, что равновесная концентрация вакансий в ОЦК-кристалле при температуре $T_1 - C_1$. Найти равновесную концентрацию дивакансий при температуре T_2 , если энергия связи вакансий в дивакансии B .

2.10. Известно, что равновесная концентрация вакансий в ГПУ-кристалле при температуре $T_1 - C_1$. Найти равновесную концентрацию дивакансий при температуре T_2 , если энергия связи вакансий в дивакансии B .

2.11. Известно отношение равновесных концентраций дивакансий при T_1 и $T_2 - K$. Известна энергия связи вакансий в дивакансии B . Найти равновесную концентрацию вакансий при T_3 .

2.12. Энергия образования вакансии в чистом Al $- E_V^E$. Энергия связи вакансии с атомом замещения Zn $- B$. Найдите равновесную концентрацию вакансий в разбавленном твердом растворе с концентрацией Zn $- C$. Оцените условия, при которых концентрация вакансий около атомов примеси будет больше, чем в остальной решетке ($c \ll 1$).

2.13. Используя формулу $D_0 = (4/3) \cdot n \cdot d \cdot r \cdot v_0$, найти предэкспоненциальный множитель D_0 для самодиффузии в ГЦК-кристалле в направлении $[111]$. Параметр решетки $- b$, радиус атома r_a $-$ половина кратчайшего расстояния между атомами.

2.14. Используя формулу $D_0 = (4/3) \cdot n \cdot d \cdot r \cdot v_0$, найти предэкспоненциальный множитель D_0 для самодиффузии в ГЦК-кристалле в направлении $[100]$. Параметр решетки $- b$, радиус атома r_a $-$ половина кратчайшего расстояния между атомами.

2.15. Используя формулу $D_0 = (4/3) \cdot n \cdot d \cdot r \cdot v_0$, найти предэкспоненциальный множитель D_0 для самодиффузии в ГПУ-кристалле в направлении $[0001]$. Параметр решетки $- b$, радиус атома r_a $-$ половина кратчайшего расстояния между атомами.

2.16. При температуре T_1 коэффициент самодиффузии $- D_1$, при температуре $T_2 - D_2$. После резкой закалки с T_3 электросопротивление образца $- R_3$, с температуры $T_4 - R_4$. Допуская, что все различие электросопротивления обусловлено наличием вакансий и пропорционально их концентрации, найти энергию миграции вакансии. Электросопротивление исходного образца $- R_0$.

2.17. Оценить возможный вклад равновесной концентрации дивакансий в диффузию в металле (ГЦК), если энергия связи вакансии в дивакансии $B = E_V^F / Z$, а энергия активации миграции $E_V^m / E_V^{2m} = 6$. Энергии образования и миграции моновакансий, соответственно, E_V^F и E_V^m , известны.

2.18. Оценить возможный вклад равновесной концентрации дивакансий в диффузию в металле (ОЦК), если энергия связи $B = E_V^F / Z$, а энергия активации миграции $E_V^m / E_V^{2m} = 2$. Энергии образования и миграции моновакансий, соответственно, E_V^F и E_V^m , известны.

2.19. Отношение равновесной концентрации вакансий к равновесной концентрации дивакансий при T_1 равно N_1 , а при T_2 – N_2 . Определить энергию связи вакансий в дивакансии – B , если энергия образования вакансии равна E_V^f .

2.3. Дислокации и их взаимодействие

Основные формулы

Тензоры полей напряжения винтовой и краевой дислокаций:

$$\sigma^B = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \sigma^{\text{кр}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}.$$

Формула Пича–Келлера: $\mathbf{f} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{t}$.

Объем материала, который надо убрать или подвести к экстраплоскости для реализации заданного переползания краевой дислокации: $V = S \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}) \cdot L$, где S – площадь, заметаемая дислокацией при движении; \mathbf{n} – нормаль к плоскости движения дислокации; \mathbf{b} – вектор Бюргерса, L – длина дислокационной линии.

Напряжения Пайерлса: $\tau_{\Pi} = \frac{2G}{k} \exp\left(-\frac{2\pi a}{kb}\right)$.

Деформация кристалла при скольжении дислокаций $e = \rho \cdot (\mathbf{b} \cdot \mathbf{v})$.

Задачи

2.20. Перечислить системы скольжения в ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-структурах.

2.21. Определить, за какое время тело увеличит свои размеры в два раза в направлении скольжения дислокации в процессе пласти-

ческой деформации, если известно: $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и скорость скольжения дислокации $v = 1 \text{ см/с}$?

2.22. Краевая дислокация в ГЦК-кристалле параллельна $[001]$, а вектор Бюргерса $\mathbf{b} = 1/2 [110]$. Вычислить объем материала (на 1 см длины дислокации), который нужно добавить к краю экстраплоскости или убрать с него, если дислокация перемещается на 10^{-4} см в направлении $[100]$ ($b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$).

2.23. Вектор Бюргерса краевой дислокации в ГЦК-кристалле $\mathbf{b} = b/2 [110]$. Определить силы, действующие на дислокацию, если на кристалл действуют растягивающие напряжения σ , параллельные:

а) $[110]$; б) $[111]$; в) $[100]$.

2.24. На кристалл с ОЦК-решеткой в плоскости (001) действуют касательные напряжения τ , направленные по $[\bar{1}10]$. Какие силы будут действовать: а) на краевую дислокацию, параллельную $[010]$ с вектором $\mathbf{b} = b [001]$; б) на винтовую дислокацию с вектором $\mathbf{b} = b/2 [111]$?

2.25. Определить силу взаимодействия между дислокациями:

- а) параллельными краевыми (одного и разного знака);
- б) параллельными винтовыми;
- в) параллельными краевой и винтовой.

2.26. В кристалле имеются краевые дислокации, параллельные $[001]$ с вектором $\mathbf{b} = b/2 [110]$. Плотность дислокаций $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-2}$. На кристалл действуют напряжения τ , направленные по $[110]$ в плоскости (001) . Определить силы, действующие на дислокацию. Если под действием этих сил дислокации скользят со скоростью $v = 1 \text{ см/с}$, определить время, за которое кристалл изменит свои размеры в два раза по направлению $[100]$. Параметр решетки $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

2.27. В кристалле с ГЦК-решеткой имеется краевая дислокация, параллельная $[\bar{1}10]$ с вектором $\mathbf{b} = \frac{b}{2} [\bar{1}10]$. В плоскости (001) действует сила τ_1 , параллельная $[010]$, в плоскости (100) действует сила τ_2 , параллельная $[001]$. Определить силы, действующие на дислокацию. Указать, какие силы могут вызвать скольжение дислокации. Определить деформацию кристалла в направлении $[010]$, вы-

званную скольжением подобных дислокаций, если плотность дислокаций $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $b = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, скорость перемещения $v = 1 \text{ см/с}$ и время 10^3 с .

2.28. Кубический кристалл растягивают в направлении $[100]$. Его деформация создается краевыми дислокациями, параллельными $[001]$ и скользящими по плоскостям (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$. Если плотность этих дислокаций ρ , величина вектора Бюргерса каждой из них b и их средняя скорость v , определить скорость деформации растяжения кристалла.

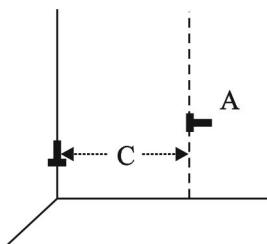


Рис. 2.2. Две прямолинейные краевые дислокации

2.29. Даны две прямолинейные краевые дислокации со взаимно ортогональными векторами Бюргерса одинаковой величины b (рис. 2.2). Вычислить работу, необходимую для перемещения дислокации A в ее плоскости скольжения от $20a$ до a ($c \ll a$).

2.30. В ГЦК-кристалле две параллельные краевые дислокации с вектором b . Расстояние между плоскостями скольжения этих дислокаций b . Если предположить, что одна дислокация неподвижна, то надо определить, какую работу совершают внешние силы, заставляя скользить подвижную дислокацию, изменяя расстояние между ними от $20a$ до a ($b \ll a$).

2.31. Краевая дислокация в ГЦК-кристалле, параллельная $[\bar{1}10]$ с вектором $b = b/2 [\bar{1}\bar{1}0]$, перемещается по направлению $[\bar{1}\bar{1}2]$ на расстояние $l = 10^{-4} \text{ см}$, затем встречает препятствие и переползает в соседнюю параллельную плоскости движения кристаллографическую плоскость и движется в ней в прежнем направлении на расстояние 10^{-2} см . Определить объем материала, который надо добавить к краю экстраплоскости или убрать с нее, чтобы реализовать данное перемещение. Параметр решетки $b = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, длина дислокации $5 \cdot 10^{-1} \text{ см}$.

2.32. Краевая дислокация в ГЦК-решетке, параллельная $[001]$ с вектором $b = b/2 [1\bar{1}0]$, перемещается по направлению $[0\bar{1}0]$ на расстояние $l = 10^{-3} \text{ см}$. Затем встречает препятствие и переползает в

соседнюю параллельную плоскости движения кристаллографическую плоскость и движется в ней в прежнем направлении на расстояние 10^{-2} см. Определить объем материала, который надо добавить к краю экстраплоскости или убрать с нее, чтобы реализовать данное перемещение. Параметр решетки $4 \cdot 10^{-8}$ см, длина дислокации $5 \cdot 10^{-1}$ см.

2.33. Краевая дислокация в ГЦК-решетке, параллельная $[\bar{1}10]$ с вектором $\mathbf{b} = b/2$ $[110]$, перемещается по направлению $[112]$ на $l = 10^{-4}$ см. Затем встречает препятствие и переползает в соседнюю параллельную плоскости движения кристаллографическую плоскость и движется в ней в прежнем направлении на расстояние 10^{-2} см. Определить объем материала, который надо добавить к краю экстраплоскости или убрать, чтобы реализовать данное перемещение. Параметр решетки $4 \cdot 10^{-8}$ см, длина дислокации $5 \cdot 10^{-1}$ см.

2.34. Найти значение нормальных напряжений σ_y двух параллельных разноименных краевых дислокаций, расположенных друг под другом на расстоянии $2b$.

2.35. Определить силы взаимодействия между двумя краевыми дислокациями, линии которых параллельны друг другу, а векторы Бюргерса ортогональны.

2.36. Начертить схему плоскости нормальной краевой дислокации в анизотропной среде. Указать на этой плоскости линии, на которых одна из компонент σ_x , σ_y , τ_{xy} обращается в нуль (дислокация параллельна оси Z , а ее вектор Бюргерса параллелен оси X). Указать знаки напряжений в разных участках плоскости.

2.37. Найти поле касательных напряжений двух параллельных разноименных краевых дислокаций с общей плоскостью скольжения, если расстояние между ними $2b$.

2.38. Даны две одноименные краевые дислокации, имеющие одну плоскость скольжения и отстоящие друг от друга на расстоянии $2b$. Найти выражение для определения поля деформации сдвига этой системы дислокаций.

2.39. Найти деформацию в точке непосредственно над или под краевой дислокацией. Вычислить всесторонние напряжения в точках, находящихся на $5b$ выше или ниже краевой дислокации.

2.4. Дислокационные реакции

На рис. 2.3 приведены стандартные тетраэдр и бипирамида. Запишите дислокационные реакции и определите энергетический критерий Франка. (Реакции необходимо записать в буквенном выражении и в кристаллографических индексах.)

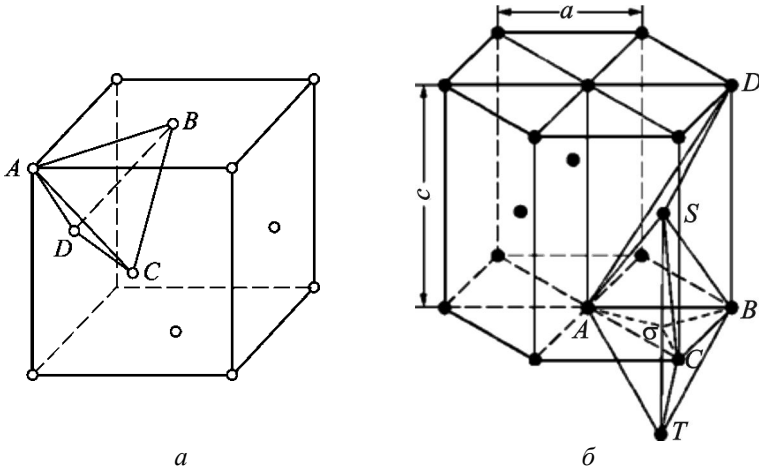


Рис. 2.3. Стандартные тетраэдр (а) и бипирамида (б)

Задачи

2.40. Расщепить дислокации с вектором Бюргерса CD на дислокации Шокли в $(\bar{1}11)$.

2.41. Расщепить дислокации с вектором Бюргерса ST на две $(p + c/2)$ дислокации.

2.42. Расщепить дислокации с вектором Бюргерса AB на дислокации Шокли и Франка.

2.43. Расщепить дислокации с вектором Бюргерса CB на две p -дислокации.

2.44. Расщепить дислокации с вектором Бюргерса BC на дислокации Шокли и вершинную.

2.45. Расщепить дислокации с вектором Бюргерса TA на p - и $c/2$ -дислокации.

2.46. Объединить p -дислокации с вектором Бюргера $A\sigma$ и $c/2$ -дислокацией.

2.47. Объединить две p -дислокации.

2.48. Расщепить дислокации с вектором Бюргера ST на две $(p + c/2)$ дислокации.

2.49. Расщепить дислокации с вектором Бюргера CA на две p -дислокации.

2.50. Расщепить $(p + c/2)$ дислокации на дислокацию Шокли и Франка.

2.51. Проанализировать взаимодействие расщепленной дислокации с вектором Бюргера BC , скользящей в плоскости $(1\bar{1}1)$, с расщепленной дислокацией с вектором Бюргера CD , скользящей в плоскости $(\bar{1}11)$, приводящее к образованию барьера Ломер–Коттрелла.

2.52. Проанализировать взаимодействие расщепленной дислокации с вектором Бюргера BD , скользящей в плоскости $(1\bar{1}1)$, с расщепленной дислокацией с вектором Бюргера DA , скользящей в пл. $(\bar{1}11)$, приводящее к образованию барьера Ломер–Коттрелла.

2.53. Проанализировать взаимодействие расщепленной дислокации с вектором Бюргера CD , скользящей в плоскости $(1\bar{1}1)$, с расщепленной дислокацией с вектором Бюргера DA , скользящей в плоскости $(\bar{1}11)$, приводящее к образованию барьера Ломер–Коттрелла.

2.54. Проанализировать взаимодействие расщепленной дислокации с вектором Бюргера AD , скользящей в плоскости $(\bar{1}11)$, с расщепленной дислокацией с вектором Бюргера DB , скользящей в плоскости $(1\bar{1}1)$, приводящее к образованию барьера Ломер–Коттрелла.

2.55. Проанализировать взаимодействие расщепленной дислокации с вектором Бюргера AB , скользящей в плоскости $(11\bar{1})$, с расщепленной дислокацией с вектором Бюргера BC , скользящей в плоскости $(\bar{1}1\bar{1})$, приводящее к образованию барьера Ломер–Коттрелла.

2.56. Проанализировать взаимодействие расщепленной дислокации с вектором Бюргерса AD , скользящей в плоскости $(\bar{1}11)$, с расщепленной дислокацией с вектором Бюргерса DC , скользящей в плоскости $(1\bar{1}1)$, приводящее к образованию барьера Ломер–Коттрелла.

2.57. Написать дислокационную реакцию, приводящую к образованию барьера Ломер–Коттрелла с вершинной дислокацией $\delta\beta$.

2.58. Написать дислокационную реакцию, приводящую к образованию барьера Ломер–Коттрелла с вершинной дислокацией $\alpha\gamma$.

2.59. Написать дислокационную реакцию, приводящую к образованию барьера Ломер–Коттрелла с вершинной дислокацией $\delta\gamma$.

2.60. Написать дислокационную реакцию, приводящую к образованию барьера Ломер–Коттрелла с вершинной дислокацией $\alpha\beta$.

3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ

Основные формулы

Фундаментальные уравнения Гиббса для равновесных условий:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \sum \mu_i \cdot dN_i, \\dH &= TdS + Vdp + \sum \mu_i \cdot dN_i, \\dF &= -SdT - pdV + \sum \mu_i \cdot dN_i, \\dG &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i \cdot dN_i.\end{aligned}$$

Химический потенциал:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}.$$

Уравнение Гиббса–Дюгема и его следствие:

$$SdT - Vdp - \sum_i N_i d\mu_i = 0, \quad G = U - TS + PV = \sum_i \mu_i N_i.$$

В изобарно-изотермических процессах: $\sum_i x_i d\mu_i = 0$.

Для бинарной смеси:

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = 0,$$

или

$$(1 - x_2) \cdot \left(\frac{\partial \ln[\gamma_1(T, x_2)]}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \cdot \left(\frac{\partial \ln[\gamma_2(T, x_2)]}{\partial x_2} \right)_{p,T} = 0.$$

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T\Delta V}$.

Молярные интегральные характеристики раствора в целом:

$$V_m = \sum x_i \cdot \bar{V}_i, \quad \Delta H_m = \sum x_i \cdot \Delta \bar{H}_i, \quad S_m = \sum x_i \cdot \bar{S}_i, \quad \Delta G_m = \sum x_i \cdot \Delta \bar{G}_i.$$

Парциальные характеристики раствора:

$$\bar{V}_i = \frac{\partial V_m}{\partial x_i}; \quad \bar{S}_i = \frac{\partial \Delta S_m}{\partial x_i}; \quad \Delta \bar{H}_i = \frac{\partial \Delta H_m}{\partial x_i}; \quad \Delta \bar{G}_i = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_i}.$$

Парциальные молярные характеристики смешения (разница между значением функции для одного моля компонента в растворе и соответствующим значением для чистого компонента):

$$\begin{aligned} \Delta V_i^M &= \bar{V}_i - V_i^o; & \Delta S_i^M &= \bar{S}_i - S_i^o; \\ \Delta H_i^M &= \Delta \bar{H}_i - \Delta H_i^o; & \Delta G_i^M &= \Delta \bar{G}_i - \Delta G_i^o. \end{aligned}$$

Интегральные молярные термодинамические характеристики процесса смешения (изменение при образовании одного моля раствора из чистых веществ, соответственно взятых в количествах x_i молей каждого):

$$\begin{aligned} \Delta V^M &= \sum x_i \cdot \bar{V}_i - \sum x_i \cdot V_i^o = V_m - \sum x_i \cdot V_i^o; \\ \Delta S^M &= \sum x_i \cdot \bar{S}_i - \sum x_i \cdot S_i^o = S_m - \sum x_i \cdot S_i^o; \\ \Delta H^M &= \sum x_i \cdot \Delta \bar{H}_i - \sum x_i \cdot \Delta H_i^o = \Delta H_m - \sum x_i \cdot \Delta H_i^o; \\ \Delta G^M &= \sum x_i \cdot \Delta \bar{G}_i - \sum x_i \cdot \Delta G_i^o = \Delta G_m - \sum x_i \cdot \Delta G_i^o. \end{aligned}$$

Энтродпия и энергия смешения компонентов идеального (совершенного) раствора:

$$\Delta S^M = -R \sum x_i \ln x_i, \quad \Delta G^M = -T \Delta S^M = RT \sum x_i \ln x_i.$$

Парциальные молярные свободные энергии компонентов идеального раствора:

$$\Delta \bar{G}_i(T) = \Delta G_i^o(T) + RT \ln x_i.$$

Параметр взаимодействия:

$$\Omega = z \cdot N^A \cdot [\epsilon_{AB} - 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})],$$

где ϵ_{ij} – энергии парного взаимодействия ($\epsilon < 0$); z – координационное число.

Энтальпия смешения для бинарного регулярного раствора:

$$\Delta H^M = x_A \cdot x_B \cdot \Omega = (1 - x_B) \cdot x_B \cdot \Omega.$$

Давления насыщенного пара над реальным раствором:

$$p_i^{\text{реал}}(T, \mathbf{x}) = a_i(T, \mathbf{x}) \cdot p_i^{\circ}(T),$$

где $a_i(T, \mathbf{x})$ – активность компонента; $p_i^{\circ}(T)$ – давление пара над чистым компонентом.

Коэффициент активности для регулярного бинарного раствора:

$$\gamma_A(T) = \frac{a_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_A^{\text{изб}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H_A^M}{RT}\right) = \exp\left[\frac{(1-x_A)^2}{RT} \cdot \Omega\right].$$

Примеры решения задач

Задача 1. В растворах Fe-Al коэффициент активности алюминия зависит от состава по уравнению:

$$\ln \gamma_{Al} = -3,47 + 6,0x_{Al} \quad (0 \leq x_{Al} \leq 0,25).$$

С помощью уравнения Гиббса–Дюгема определить зависимость коэффициента активности Fe от состава.

Решение. Воспользуемся формулой Гиббса–Дюгема

$$(1-x_{Fe}) \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Al}}{\partial x_{Fe}}\right) + x_{Fe} \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial x_{Fe}}\right) = 0.$$

После подстановки значения производной $\left(\frac{\partial \ln \gamma_{Al}}{\partial x_{Fe}}\right)$:

$$\ln \gamma_{Al} = -3,47 + 6,0 \cdot (1-x_{Fe}) - (1-x_{Fe}) \cdot 6 + x_{Fe} \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial x_{Fe}}\right) = 0.$$

Отсюда получим выражение $d(\ln \gamma_{Fe}) = 6 \cdot \left(\frac{1}{x_{Fe}} - 1\right) dx_{Fe}$, или

$$\ln \gamma_{Fe} = 6 \cdot (\ln x_{Fe} - x_{Fe}) + \text{const}.$$

Поскольку при $x_{\text{Fe}} = 1$ коэффициент активности $\gamma_{\text{Fe}} = 1$, определим значение константы интегрирования $\text{const} = 6$.

Окончательно получим:

$$\ln a_{\text{Fe}} = \ln(\gamma_{\text{Fe}} \cdot x_{\text{Fe}}) = \ln \gamma_{\text{Fe}} + \ln x_{\text{Fe}} = 7 \ln x_{\text{Fe}} + 6x_{\text{Al}}.$$

Ответ: $\ln a_{\text{Fe}} = 7 \ln x_{\text{Fe}} + 6x_{\text{Al}}$.

Задача 2. При 1823 К давление насыщенного пара Cu над раствором Fe-Cu с содержанием Cu 21,7 ат. % и над чистой Cu равно соответственно $5,32 \cdot 10^{-4}$ и $7,29 \cdot 10^{-4}$ бар. Считая, что энтропия смешения данного раствора равна энтропии смешения идеального раствора, определить парциальную малярную теплоту смешения (растворения) Cu. Оценить величину интегральной энтальпии смешения компонентов в приближении модели регулярных растворов.

Решение. Коэффициент активности

$$\gamma_{\text{Cu}} = \frac{a_{\text{Cu}}}{x_{\text{Cu}}} = \frac{p_{\text{Cu}}^{\text{реал}}}{x_{\text{Cu}} \cdot p_{\text{Cu}}^{\circ}} = \frac{5,32 \cdot 10^{-4}}{0,217 \cdot 7,29 \cdot 10^{-4}} = 3,363.$$

Исходя из соотношения

$$\gamma_{\text{Cu}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Cu}}^M}{RT}\right) = \exp\left[\frac{(1-x_{\text{Cu}})^2}{RT} \cdot \Omega\right] = \exp\left[\frac{x_{\text{Fe}}^2}{RT} \cdot \Omega\right]$$

парциальная малярная теплота смешения (растворения) Cu

$$\Delta H_{\text{Cu}}^M = RT \ln \gamma_{\text{Cu}} = 18375 \text{ Дж/моль},$$

а интегральная энтальпия смешения для бинарного раствора

$$\Delta H^M = x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Fe}} \cdot \Omega = x_{\text{Cu}} \cdot \frac{\Delta H_{\text{Cu}}^M}{x_{\text{Fe}}} = 5093 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H_{\text{Cu}}^M = 18375 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H^M = 5093 \text{ Дж/моль}$.

Задачи

3.1. Показать, что $X_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial X_2} + X_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial X_2} = 0$.

3.2. Показать, что $X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 = 0$.

3.3. Показать, что если $\bar{V}_i = \frac{\partial V}{\partial n_i}$, то $\sum X_i s \bar{V}_i = 0$.

3.4. Вывести уравнение: $\bar{V}_i = V_m + (1 - X_i) \frac{\partial V_m}{\partial X_i}$.

3.5. Получить соотношение: $V_m = (1 - X_1) \int_0^{X_1} \frac{\bar{V}_1}{(1 - X_1)^2} dX_1$.

3.6. Получить выражение: $V^M = X_1 V_1^M + X_2 V_2^M$.

3.7. Получить выражение: $V_1^M = V^M - X_2 \frac{\partial V^M}{\partial X_2}$.

3.8. Давление насыщенных паров над чистым железом и никелем и над раствором Fe-Ni с концентрацией железа 60 ат. % при 1500 °C равны: $P_{\text{Fe}}^{\circ} = 1,47 \cdot 10^{-7}$; $P_{\text{Fe}} = 0,882 \cdot 10^{-7}$; $P_{\text{Ni}}^{\circ} = 8,8 \cdot 10^{-6}$; $P_{\text{Ni}} = 3,52 \cdot 10^{-6}$ бар. Определить теплоту образования раствора.

3.9. Отношение давления насыщенного пара Fe над раствором Fe-C, содержащим 0,30 мас. % C, к давлению насыщенного пара над чистым железом при 1823 и 1873 К равно, соответственно, 0,962 и 0,978. Определить парциальную молярную теплоту смешения (растворения) Fe в этом растворе.

3.10. Зависимость от температуры давления насыщенного пара чистого Ag и Ag над раствором Ag-Au, содержащим 30 ат. % Ag, описывается уравнениями (P в барах): $\lg P_{\text{Ag}}^{\circ} = -\frac{16350}{T} + 7,805$;

$\lg P_{\text{Ag}} = -\frac{15250}{T} + 6,118$. Определить парциальную молярную энтропию смещения (растворения) Ag.

3.11. Зависимость давления насыщенного пара чистого Mg и Mg над раствором Mg-Cu с концентрацией магния 58,1 ат. % от темпе-

ратуры описывается уравнениями (P в барах): $\lg P_{\text{Mg}}^{\circ} = -\frac{6560}{T} + 4,723$; $\lg P_{\text{Mg}} = -\frac{6850}{T} + 4,598$. Определить парциальную молярную энтропию растворения магния.

3.12. Зависимость коэффициента активности цинка во всем интервале составов системы Cd-Zn описывается уравнением: $\lg \gamma_{\text{Zn}} = 0,87(1 - X_{\text{Zn}})^2 - 0,30(1 - X_{\text{Zn}})^3$. Определить с помощью уравнения Гиббса–Дюгема зависимость коэффициента активности Cd от состава. Построить график зависимости активности компонентов от состава.

3.13. В растворах Pb-Vi коэффициент активности свинца зависит от состава по уравнению:

$$\lg \gamma_{\text{Pb}} = -0,32(1 - X_{\text{Pb}})^2 \quad (0 \leq X_{\text{Pb}} \leq 1).$$

С помощью уравнения Гиббса–Дюгема определить зависимость коэффициента активности Vi от состава. Построить график зависимости активностей компонентов от состава.

3.14. При 523 К в растворах Hg-Sn коэффициент активности олова зависит от состава по уравнению:

$$\lg \gamma_{\text{Sn}} = -0,35(1 - X_{\text{Sn}})^2 + 0,97(1 - X_{\text{Sn}})^3 \quad (0 \leq X_{\text{Sn}} \leq 1).$$

Определить с помощью уравнения Гиббса–Дюгема зависимость коэффициента активности ртути от состава. Построить график зависимости активностей компонентов от состава для указанной температуры.

3.15. При 1873 К в растворах Fe-C коэффициент активности C зависит от состава по уравнению:

$$\lg \gamma_{\text{C}} = 4,3X_{\text{C}} \quad (0 \leq X_{\text{C}} \leq 0,21).$$

Определить с помощью уравнения Гиббса–Дюгема зависимость от состава коэффициента активности ртути. Построить график зависимости активностей компонентов от состава для указанной температуры и интервала концентраций.

3.16. Зависимость активности С от состава аустенита описывается уравнением: $\ln a_C = \ln \frac{X_C}{X_{Fe}} + 6,6 \frac{X_C}{X_{Fe}}$. Определить с помощью

уравнения Гиббса–Дюгема зависимость активности γ -Fe от состава.

3.17. Из уравнения $RT \ln \gamma_{Zn} = -4600 X_{Cu}^2$ определить с помощью уравнения Гиббса–Дюгема зависимость коэффициента активности Cu в системе Cu-Zn от состава при 1500 К. Построить график зависимости активностей компонентов от состава для указанной температуры.

3.18. Зависимость давления насыщенного пара чистых Fe и Cr от температуры описывается уравнениями:

$$\lg P_{Fe}^{\circ} = -19710 / T - 1,27 \lg T + 10,39 \text{ (бар)},$$

$$\lg P_{Cr}^{\circ} = -20400 / T - 1,82 \lg T + 13,35 \text{ (бар)}.$$

Считая жидкий раствор Fe-Cr идеальным, вычислить общее давление пара при 2223 К над раствором, содержащим 20 % Cr.

3.19. Зависимость давления насыщенного пара чистых Fe и Ni от температуры описывается уравнениями:

$$\lg P_{Fe}^{\circ} = -21080 / T - 2,14 \lg T + 14,01 \text{ (бар)},$$

$$\lg P_{Ni}^{\circ} = -22100 / T - 0,131 \cdot 10^{-3} T + 7,87 \text{ (бар)}.$$

Считая раствор Fe-Ni идеальным, определить состав пара, равновесного при 1473 К с раствором Fe-Ni, содержащим 25 % Ni. Определить температуру, при которой в растворе указанного состава для Ag соблюдается закон Рауля.

3.20. Для Ag в растворах Ag-Pb при 1490 К закон Рауля справедлив в интервале от 0 до 18 мас. % Pb. Определить давление пара серебра над раствором Ag-Pb, содержащим 17,5 мас. % Pb, если давление пара чистого Ag при 1490 К равняется $7,47 \cdot 10^{-5}$ бар.

3.21. В системе Ag-Au по отношению к Ag при 1195 К закон Генри соблюдается в интервале температур от 0 до 20 ат. % Ag. Зависимость коэффициента Генри K и давления насыщенного пара чистого Ag от температуры описывается уравнениями:

$$\lg K \text{ (бар)} = -17430 / T + 8,283 \text{ (1195–1270 К)},$$

$$\lg P^{\circ} = -16800 / T + 8,17 \quad (1195-1270 \text{ K}).$$

Определить парциальную теплоту смешения Ag в разбавленных по отношению к нему растворах Ag-Au.

3.22. Парциальная молярная энтропия растворения магния в жидких растворах Mg-Al от состава по уравнению $S_{\text{Mg}}^M = -R \ln X_{\text{Mg}} - 5,57 X_{\text{Al}}$ (Дж/г-ат.·град.). Определить зависимость избыточной энтропии Mg и парциальной энтропии Al от состава (последнее – по уравнению Гиббса–Дюгема).

3.23. При образовании одного грамм-атома раствора Si-Mn, а доля кремния в котором равна 0,3, выделилось 28700 Дж тепла. Парциальная молярная теплота смешения (растворения) Mn в растворе этого состава равна -3770 Дж/г-ат. Определить парциальную молярную теплоту растворения кремния.

3.24. При 1136 К давление насыщенного пара Cd над раствором Zn-Cd, содержащим 6,7 ат. % Cd, равно 0,42 бар, а над чистым Cd – 2,67 бар. Определить избыточную свободную энергию Cd (S_{Cd}^E) в растворе и избыточную свободную энергию этого раствора (F^{Cd}).

3.25. При 833 К теплота и энтропия смешения раствора Mg-Pb, содержащего 50 ат. % компонентов, равны $-9,0$ кДж/г-ат. и $+3,01$ Дж/г-ат.·град., соответственно, а парциальная свободная энергия магния $F_{\text{Mg}}^M = -15,7$ кДж/г-ат. Определить избыточную свободную энергию Pb в этом растворе (F_{Pb}^E) и избыточную свободную энергию раствора F^E .

4. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

Основные формулы

Распределение Ферми по энергиям для свободных электронов в металле:

$$\text{при } T \neq 0 \text{ К} \quad dn(E) = \frac{4\pi}{h^2} (2m)^{3/2} \frac{E^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1};$$

$$\text{при } T = 0 \text{ К} \quad dn(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (\text{при } E < E_F),$$

где $dn(E)$ – концентрация электронов, энергия которых заключена в интервале значений от E до $E + dE$; m и E – масса и энергия электрона, соответственно; E_F – уровень (или энергия) Ферми; h – постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Плотности распределения по энергиям электронных состояний $N(E)$ и электронов $n(E)$ в объеме металла $V = 1$:

$$N(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2},$$

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}.$$

Уровень Ферми в металле при $T = 0$ К:

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3},$$

где N – число свободных электронов в объеме металла V .

Температура $T_{\text{кр}}$ вырождения:

$$T_{\text{кр}} = \frac{h^2}{2\pi k m} n^{2/3},$$

где $n = N/V$ – концентрация свободных электронов; k – постоянная Больцмана.

Пример решения задачи

Задача. Кусок металла объемом $V = 20 \text{ см}^3$ находится при температуре $T = 0 \text{ К}$. Определить число ΔN свободных электронов, импульсы которых отличаются от максимального импульса p_{\max} не более чем на $0,1p_{\max}$. Энергия Ферми $E_F = 5 \text{ эВ}$.

Решение. Для того чтобы установить распределение свободных электронов в металле по импульсам, воспользуемся распределением Ферми для свободных электронов при $T = 0 \text{ К}$:

$$dn(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE.$$

Так как $dn(E)$ есть число электронов в единице объема, энергии которых заключены в интервале значений от E до $E + dE$ ($E < E_F$), то оно должно быть равно числу электронов $dn(p)$ в единице объема, заключенных в интервале значений импульса от p до $p + dp$, т.е.

$$dn(p) = dn(E).$$

При этом должно соблюдаться следующее условие. Данной энергии E соответствует определенный импульс p и интервалу энергии dE отвечает соответствующий ему интервал импульсов dp .

Заметив, что $E^{1/2} = p/(2m)^{1/2}$, можно получить

$$dn(p) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{p}{(2m)^{1/2}} \cdot \frac{p}{m} dp = \frac{8\pi}{h^3} p^2 dp.$$

Число электронов в единице объема, импульсы которых заключены в интервале от $p_{\max} - 0,1p_{\max}$ до p_{\max} , найдем интегрированием:

$$\Delta n = \frac{8\pi}{h^3} \int_{0,9p_{\max}}^{p_{\max}} p^2 dp = \frac{8\pi}{h^3} p_{\max}^3 (1 - 0,9^3) = 0,271 \cdot \frac{8\pi}{h^3} p_{\max}^3.$$

Учитывая, что максимальный импульс p_{\max} и максимальная энергия электронов E_F в металле (при $T = 0$) связаны соотношением $p_{\max}^2 = 2m E_F$, найдем искомое число ΔN свободных электронов в металле:

$$\Delta N = 0,271 \cdot \frac{8\pi}{h^3} (2mE_F)^{3/2} V.$$

Подставив значения величин π , m , h , E_F и V и произведя вычисления ($5 \text{ эВ} = 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), получим $\Delta T = 2,9 \cdot 10^{23}$ электронов.

Ответ: $\Delta T = 2,9 \cdot 10^{23}$ электронов.

Задачи

4.1. Определить концентрацию n свободных электронов в металле при температуре $T = 0 \text{ К}$. Энергию Ферми E_F принять равной 1 эВ .

4.2. Определить отношение концентраций n_1/n_2 свободных электронов при $T = 0 \text{ К}$ в литии и цезии, если известно, что энергии Ферми в этих металлах равны $E_{F,1} = 4,72 \text{ эВ}$, $E_{F,2} = 1,53 \text{ эВ}$.

4.3. Определить число свободных электронов, которое приходится на один атом натрия при температуре $T = 0 \text{ К}$. Энергия Ферми E_F для натрия равна $3,12 \text{ эВ}$. Плотность натрия $\rho = 970 \text{ кг/м}^3$.

4.4. Во сколько раз число свободных электронов, приходящихся на один атом металла при $T = 0$, больше в алюминии, чем в меди, если энергии Ферми равны $E_{F,1} = 11,7 \text{ эВ}$, $E_{F,2} = 7,0 \text{ эВ}$, а параметры решетки $a_{\text{Al}} = 405 \text{ пм}$, $a_{\text{Cu}} = 361,5 \text{ пм}$?

4.5. Определить вблизи уровня Ферми интервал энергий ΔE (в эВ) между соседними энергетическими уровнями электронов в кристалле цезия объемом $V = 1 \text{ мм}^3$ при температуре $T = 0 \text{ К}$. При расчетах принять, что на каждый атом цезия приходится один свободный электрон.

4.6. Вычислить среднюю кинетическую энергию \bar{E} электронов в металле при температуре $T = 0 \text{ К}$, если уровень Ферми $E_F = 7 \text{ эВ}$.

4.7. Металл находится при температуре $T = 0 \text{ К}$. Определить, во сколько раз число электронов с кинетической энергией от $E_F/2$ до E_F больше числа электронов с энергией от 0 до $E_F/2$.

4.8. Электроны в металле находятся при температуре $T \sim 0 \text{ К}$. Найти относительное число $\Delta N/N$ свободных электронов, кинетическая энергия которых отличается от энергии Ферми не более чем на 2% .

4.9. Оценить температуру $T_{\text{кр}}$ вырождения для калия, если принять, что на каждый атом приходится по одному свободному электрону. Плотность калия $\rho = 860 \text{ кг/м}^3$.

4.10. Определить отношение концентрации n_{\max} электронов в металле (при $T = 0$ К), энергия которых отличается от максимальной не более чем на ΔE , к концентрации n_{\min} электронов, энергии которых не превышают значения $E = \Delta E$. Считать $\Delta E = 0,01E_F$.

4.11. Зная распределение $dn(E)$ электронов в металле по энергии, установить распределение $dn(p)$ электронов по импульсам. Найти частный случай распределения при $T = 0$ К.

4.12. По функции распределения $dn(p)$ электронов в металле по импульсам установить распределение $dn(v)$ по скоростям: 1) при любой температуре T ; 2) при $T = 0$ К.

4.13. Определить максимальную скорость v_{\max} электронов в металле при $T = 0$ К, если уровень Ферми $E_F = 5$ эВ.

4.14. Выразить среднюю скорость \bar{v} электронов в металле при $T = 0$ К через максимальную скорость v_{\max} . Вычислить \bar{v} для металла, уровень Ферми E_F которого при $T = 0$ К равен 6 эВ.

4.15. Металл находится при температуре $T = 0$ К. Определить, во сколько раз число электронов со скоростями от $v_{\max}/2$ до v_{\max} больше числа электронов со скоростями от 0 до $v_{\max}/2$.

4.16. Выразить среднюю квадратичную скорость $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ электронов в металле при $T = 0$ К через максимальную скорость v_{\max} электронов. Функцию распределения электронов по скоростям считать известной.

4.17. Зная распределение $dn(v)$ электронов в металле по скоростям, выразить $\langle 1/v \rangle$ через максимальную скорость v_{\max} электронов в металле. Металл находится при $T = 0$ К.

4.18. Считая, что в одновалентных металлах число свободных электронов в единице объема равно числу атомов, вычислить концентрацию свободных электронов в меди при 20°C , если плотность меди $\rho = 8,89 \cdot 10^3$ кг/м³, а ее атомная масса $A = 63,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

4.19. Найти максимальную энергию электронов T_{\max} в серебре при $T = 0$ К. Концентрация свободных электронов серебра равна $5,8 \cdot 10^{28}$ м⁻³.

4.20. Концентрация свободных электронов натрия $2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Определить температуру Ферми и скорость электронов на уровне Ферми.

4.21. Вычислить плотность состояний электронов на уровне Ферми при $T = 0 \text{ К}$ для 1 м^3 и 1 моля натрия. Почему эти величины различаются? Какая доля (в %) $3s$ -электронов обладает энергией в интервале kT вблизи уровня Ферми при комнатной температуре (плотность $\rho = 0,975 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, атомная масса $A = 23 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$)?

4.22. Медь имеет ГЦК-структуру с параметром кристаллической решетки $3,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, валентная оболочка атома Cu – структуру $4s^1$. Нужно решить следующее.

а) Доказать, что сфера Ферми не достигает границы первой зоны Бриллюэна.

б) Отношение числа свободных электронов в металле к числу атомов называется отношением « e/a ». По мере замещения атомов меди в ГЦК-структуре латуни атомами цинка (имеющими валентную оболочку $4s^2$) отношение « e/a » возрастает от 1 для чистой меди. При каком составе сплава Cu-Zn произойдет касание сферой Ферми границы первой зоны Бриллюэна?

в) Показать, что поверхность Ферми коснется граней зоны Бриллюэна ОЦК-решетки, когда $e/a = 1,48$.

4.23. Атомная масса одновалентного металла равна $0,039 \text{ кг/моль}$, вероятность нахождения электронов в состоянии с энергией $E = 5,5 \text{ эВ}$ составляет 10^{-5} . Найти: а) среднюю энергию свободного электрона при температуре $27 \text{ }^\circ\text{C}$; б) концентрацию свободных электронов; в) удельную массу металла.

4.24. Рассчитать энергию Ферми E_F при $T = 0 \text{ К}$ для Cu и Nb , выразив число свободных электронов через число атомов в элементарной ячейке Z и объем элементарной ячейки a^3 (Cu – структура ГЦК, $a = 3,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; Nb – структура ОЦК, $a = 3,30 \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

4.25. Объяснить качественно (используя зависимость плотности числа состояний $f(E)$ от энергии) слабое изменение химического потенциала E_F металла при изменении температуры. На сколько (в %) происходит это изменение при увеличении температуры севера от 0 до 300 К ($A_{\text{Ag}} = 109,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\rho = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$)?

4.26. Для первой зоны Бриллюэна в случае примитивной кубической решетки сравнить энергии свободного электрона для волно-

вого вектора углов зоны и центров граничных поверхностей зоны.

4.27. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брэгговского отражения электронных волн.

4.28. Пусть N – число атомов в объеме металла, имеющего форму куба с ребром L , и каждый атом имеет ν валентных электронов. Получить выражение для радиуса сферы Ферми (в k -пространстве) в приближении свободных электронов.

4.29. Медь – одновалентный металл со сферической поверхностью Ферми ($\rho = 8,89 \cdot 10^3$ кг/м³, $A = 63,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль).

Рассчитать:

- а) энергию Ферми при $T = 0$ К и температуру Ферми;
- б) радиус k_F сферы Ферми в k -пространстве;
- в) скорость электронов на поверхности Ферми;
- г) среднюю длину свободного пробега электронов проводимости при комнатной температуре, если удельное сопротивление равно $1,6 \cdot 10^{-8}$ Ом · м;
- д) длину ребра кубической элементарной ячейки;
- е) длину векторов первых двух координационных сфер в k -пространстве;
- ж) объем первой зоны Бриллюэна.

4.30. Найти функцию распределения Ферми для:

- а) $E \leq E_F$ и $T = 0$ К;
- б) $E - E_F = 0$, $T > 0$ К;
- в) $E - E_F = +kT$, $-kT$;
- г) $E - E_F = +4kT$, $-4kT$.

4.31. Найти индексы плоскостей, ограничивающих первую зону Бриллюэна для кристалла, имеющего ГПУ-структуру. *Указание:* использовать плоское сечение обратной решетки для плоскостей зоны [001] и [100]; первая зона Бриллюэна образуется плоскостями, соответствующими ближайшим к началу координат узлам обратной решетки (проводятся через середины радиусов-векторов обратной решетки).

5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

5.1. Тепловые и упругие свойства

Основные формулы

Сила $f(x)$, возвращающая частицу в положение равновесия при ангармонических колебаниях, определяется выражением:

$$f(x) = -ax + bx^2,$$

где a – коэффициент гармоничности, $a = r_0 E$; b – коэффициент ангармоничности, который по порядку величины $b \cong \frac{1}{2} \frac{a}{r_0}$.

Коэффициент линейного расширения $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$. Он выражается как $\alpha = \frac{bk}{a^2 r_0}$, или приближенно $\alpha = \frac{1}{2} \frac{k}{a r_0^2}$.

Коэффициент линейного расширения металла:

$$\alpha = \frac{1}{3DV} \left[\gamma C_V^{\text{реш}} + \frac{2}{3} C_V^{\text{эл}} \right],$$

где $C_V^{\text{реш}}$ и $C_V^{\text{эл}}$ – решеточная и электронная молярная теплоемкости; γ – постоянная Грюнайзена ($\gamma = 1,5-2,5$).

Связь молярных теплоемкостей твердого тела при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_V :

$$C_p = C_V + \frac{\beta^2 T V_M}{K},$$

где β – коэффициент объемного термического расширения, $\beta \cong \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; K – коэффициент всестороннего сжатия, $K \cong - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 1/D$; D – модуль всестороннего сжатия; V_M – молярный объем.

Максимальная частота колебаний атомов в цепочке:

$$\omega_{\max} = 2\pi\nu / \lambda_{\min} = \pi v_{\text{зв}} / a ,$$

где $v_{\text{зв}}$ – скорость распространения волн (звука) в цепочке; λ_{\min} – длина волны; a – период цепочки.

Закон Дюлонга и Пти. Молярная теплоемкость химически простых твердых тел:

$$C_V = 3R.$$

Закон Неймана–Коппа. Молярная теплоемкость химически сложных твердых тел с числом атомов в молекуле n :

$$C_V = n \cdot 3R.$$

Средняя энергия квантового осциллятора, приходящаяся на одну степень свободы, в квантовой теории Эйнштейна:

$$\bar{E} = \frac{h\nu_E}{2} + \frac{h\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1}.$$

Молярная теплоемкость кристалла в теории Эйнштейна:

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = \frac{\partial(3N\bar{E})}{\partial T} = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2};$$

при низких температурах ($T \ll \theta_E$) $C_V = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}$.

Функция распределения колебаний по частотам в теории Дебая при частотах $\nu \leq \nu_{\max}$:

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \nu^2.$$

Характеристическая температура Дебая: $\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$.

Молярная внутренняя энергия кристалла в теории Дебая:

$$U_{\text{реш}} = \frac{9Nk\theta_D}{8} + 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

где $x = \frac{h\nu}{kT}$, $x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$.

Молярная теплоемкость кристалла в теории Дебая:

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

при низких температурах ($T \ll \theta_D$):

$$C_V = \frac{\partial U_{\text{реш}}}{\partial T} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3.$$

Характеристическая температура: $\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3N_A}{4\pi A} \right)^{1/2} \rho^{1/2} v_{\text{зв}}$.

Эмпирическая формула Линдемана:

$$\theta_D = 137 \sqrt{\frac{T_{\text{пл}}}{AV_M^{2/3}}},$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; A – атомная масса, а. е. м.; V_M – молярный объем металла, см³/моль.

Электронная теплоемкость:

$$C_V^{\text{эл}} = \pi^2 Nk \frac{kT}{2E_F} = \gamma T,$$

где N – число свободных электронов.

Концентрация фононов зависит от температуры по закону:

$$n_{\text{ф}} \sim \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Коэффициент теплопроводности решетки:

$$\lambda_{\text{реш}} = l_{\text{ф}} c_V v_{\text{зв}} / 3,$$

где c_V – теплоемкость единицы объема кристалла; $v_{\text{зв}}$ – скорость звука; $l_{\text{ф}}$ – длина свободного пробега фононов.

Коэффициент теплопроводности электронного газа:

$$\lambda_{\text{эл}} = c_{\text{эл}} v_F l_{\text{эл}} / 3 = \frac{\pi^3}{3} \frac{Nk^2}{mv_F} l_{\text{эл}} T,$$

где $c_{\text{эл}}$ – теплоемкость единицы объема газа; v_F – фермиевская скорость электронов; $l_{\text{эл}}$ – длина свободного пробега электронов.

Скорости распространения продольных (v_l) и поперечных (v_τ) волн в кристалле:

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{и} \quad v_\tau = \sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

где E – модуль нормальной упругости (Юнга); G – модуль сдвига.

Усредненное значение скорости звука $v_{\text{зв}}$:

$$\frac{3}{v_{\text{зв}}^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_\tau^3}.$$

Пример решения задачи

Задача. Определить количество теплоты ΔQ , необходимое для нагревания кристалла NaCl массой $m = 20$ г на $\Delta T = 2$ К, в двух случаях, если нагревание происходит от температуры: 1) $T_1 = \theta_D$; 2) $T_2 = 2$ К. Характеристическую температуру Дебая θ_D для NaCl принять равной 320 К.

Решение. Количество теплоты ΔQ , подводимое для нагревания тела от температуры T_1 до T_2 , может быть вычислено по формуле:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT,$$

где C – теплоемкость тела (системы).

Теплоемкость тела связана с молярной теплоемкостью C_m соотношением: $C = (m/M)C_m$, где m – масса тела; M – молярная масса.

В общем случае C_m является функцией температуры, поэтому за знак интеграла ее выносить нельзя. Однако в первом случае изменением теплоемкости по сравнению с ее значением при температуре T_1 можно пренебречь и считать ее на всем интервале температур ΔT постоянной и равной $C_m(T_1)$. Поэтому можно считать

$$\Delta Q = (m/M)C_m(T_1) \Delta T.$$

Молярная теплоемкость в теории Дебая с учетом закона выражается через сложный интеграл, поэтому при проведении расчетов обычно используют табулированные значения отношения $C_V/3nk$ для различных приведенных температур T/θ_D . Соответствующая таблица приведена в прил. 3. Из нее следует, что при $T/\theta_D = 1$ отношение $C_V/3nk = 0,952$. С учетом закона Неймана-Коппа для молярной теплоемкости химически сложных твердых тел окончательно для NaCl получим

$$\Delta Q = (m/M) \cdot 2 \cdot 3R \cdot 0,952 \cdot \Delta T = 32,5 \text{ Дж.}$$

Во втором случае ($T \ll \theta_D$) нахождение ΔQ облегчается тем, что можно воспользоваться предельным законом Дебая, согласно которому теплоемкость пропорциональна T^3 . В этом случае теплоемкость сильно изменяется в пределах заданного интервала температур и ее нельзя выносить за знак интеграла при расчете ΔQ . Тогда

$$\Delta Q = 2 \cdot \frac{m}{M} \frac{12\pi^4}{5} \frac{R}{\theta_D^3} \int_{T_2}^{T_2+\Delta T} T^3 dT = \frac{m}{M} \frac{24\pi^4}{5} \frac{R}{\theta_D^3} \left(\frac{(T_2 + \Delta T)^4}{4} - \frac{T_2^4}{4} \right).$$

С учетом того, что $T_2 + \Delta T = 2T_2$, получим

$$\Delta Q = \frac{m}{M} \frac{6\pi^4}{5} \frac{R}{\theta_D^3} 15T_2^4 = 2,44 \text{ мДж.}$$

Задачи

5.1. Найти коэффициент объемного расширения β для анизотропного кристалла, коэффициенты линейного расширения которого по трем взаимно перпендикулярным направлениям составляют $\alpha_1 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_2 = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $\alpha_3 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

5.2. Каково максимальное изменение $\Delta \Pi_{\text{макс}}$ потенциальной энергии атомов в кристаллической решетке твердого тела при гармонических колебаниях, если амплитуда тепловых колебаний составляет 5 % от среднего межатомного расстояния? Среднее расстояние r_0 между атомами принять равным 0,3 нм, модуль Юнга $E = 100 \text{ ГПа}$.

5.3. Показать, что если смещение частиц в кристаллической решетке твердого тела подчиняется закону Гука $F(x) = -ax$, то тепловое расширение отсутствует.

5.4. Вычислить для железа коэффициент ангармоничности b в уравнении $f(x) = -ax + bx^2$, если температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, модуль Юнга $E = 200 \text{ ГПа}$, межатомное расстояние $r_0 = 0,25 \text{ нм}$.

5.5. Показать, считая коэффициент Грюнайзена $\gamma = 1$, что электронный вклад в тепловое расширение металла становится существенным только при очень низких температурах – порядка 10 К.

5.6. Оценить значение коэффициента линейного расширения α вольфрама при 100 К, если $\theta_D = 400 \text{ К}$, $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при 298 К. Считать, что в указанном интервале сжимаемость вольфрама не зависит от температуры. К какому результату приведет учет температурной зависимости модуля всестороннего сжатия?

5.7. Удельные теплоемкости свинца и алюминия при постоянном объеме и температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ составляют, соответственно, 126 и 896 Дж/(кг · К). Вычислить теплоемкость килограмм-моля (C_V) для каждого из этих металлов и сравнить со значениями, получаемыми по закону Дюлонга и Пти.

5.8. Определить с учетом нулевой энергии:

1) среднюю энергию \bar{E} линейного одномерного квантового осциллятора при температуре $T = \theta_E$ ($\theta_E = 200 \text{ К}$);

2) энергию U системы, состоящей из $N = 10^{25}$ квантовых трехмерных независимых осцилляторов, при температуре $T = \theta_E$ ($\theta_E = 300 \text{ К}$).

5.9. Найти частоту ν колебаний атомов серебра по теории теплоемкости Эйнштейна, если характеристическая температура металла $\theta_E = 165 \text{ К}$.

5.10. Во сколько раз изменится средняя энергия \bar{E} квантового осциллятора, приходящаяся на одну степень свободы, при повышении температуры от $T_1 = \theta_E/2$ до $T_2 = \theta_E$? Учесть нулевую энергию.

5.11. Определить отношение \bar{E} / \bar{E}_T средней энергии квантового осциллятора к средней энергии теплового движения молекул идеального газа при температуре $T = \theta_E$.

5.12. Используя квантовую теорию теплоемкости Эйнштейна, вычислить изменение ΔU_M молярной внутренней энергии кристалла при нагревании его на $\Delta T = 2$ К от температуры $T = \theta_E/2$.

5.13. Найти количество теплоты Q , необходимое для нагревания одного моля кристалла золота от температуры $T_1 = \theta_E$ до температуры $T_2 = 2\theta_E$. Расчеты выполнить, используя классическую теорию теплоемкости (закон Дюлонга и Пти) и квантовую теорию Эйнштейна. Характеристическая температура Эйнштейна $\theta_E = 125$ К. Найти относительную погрешность, даваемую расчетами по классической теории в указанном температурном интервале.

5.14. При не слишком низких температурах квантовая теория теплоемкости Эйнштейна достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Определить по Эйнштейну изменение ΔU внутренней энергии кристалла германия массой $m = 30$ г при его нагревании от температуры $T_1 = (1/4)\theta_E$ до $T_2 = (1/2)\theta_E$, где $\theta_E = 280$ К. Во сколько раз полученное значение ΔU меньше рассчитанного по классической теории (закон Дюлонга и Пти)?

5.15. Теплоемкость серебра при 10 К равна 199 Дж/(кмоль·К). Определить характеристическую температуру.

5.16. Определить приближенную скорость звука в алмазе, зная, что $\theta_D = 1860$ К и $d = 0,154$ нм.

5.17. Найти характеристическую температуру меди по формуле Линдемана, если $T_{пл} = 1356$ К.

5.18. Найти значение разностей теплоемкостей $C_p - C_V$ для висмута при 300 К ($\alpha = 40 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$; коэффициент всестороннего изотермического сжатия $K = 2,97 \cdot 10^{-11}$ м 2 /Н; $\rho = 9,8 \cdot 10^3$ кг/м 3).

5.19. Определить максимальную частоту ω_{\max} собственных колебаний в кристалле золота по теории Дебая. Характеристическая температура $\theta_D = 180$ К.

5.20. Вычислить максимальную частоту ω_{\max} собственных колебаний в кристалле серебра, если молярная теплоемкость серебра при $T = 20$ К равна $C = 1,7$ Дж/(моль·К).

5.21. Используя квантовую теорию теплоемкости Дебая, вычислить изменение ΔU_M молярной внутренней энергии кристалла при нагревании его на $\Delta T = 2$ К от температуры $T = \theta_D/2$.

5.22. Кристалл хрома массой $m = 104$ г имеет при температурах $T_1 = 50$ К и $T_2 = 60$ К теплоемкости $C_1 = 1,94$ Дж/К и $C_2 = 3,36$ Дж/К.

Найти характеристическую температуру θ_D и молярную теплоемкость C_M хрома при температуре $T = 30$ К.

5.23. Определить изменение ΔU внутренней энергии кристалла никеля массой $m = 50$ г при его охлаждении от температуры $T_1 = 45$ К до $T_2 = 30$ К. Характеристическая температура Дебая $\theta_D = 450$ К.

5.24. Кристалл бериллия массой $m = 20$ г помещен в калориметр. Определить количество теплоты Q , подведенное к кристаллу, если его температура изменилась с $T_1 = 72$ К до $T_2 = 96$ К. Характеристическая температура Дебая $\theta_D = 1440$ К.

5.25. Вычислить электронную теплоемкость $C_V^{\text{эл}}$ меди при 2 и 1000 К и сравнить ее с теплоемкостью решетки $C_V^{\text{реш}}$ при тех же температурах ($\theta_D = 316$ К; $\gamma = 7,28 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль \cdot град.²)).

5.26. Показать, что при низких температурах коэффициенты термического расширения α кристаллов стремятся к нулю.

5.27. По экспериментальным данным по молярной теплоемкости сплава $V + 90\%$ Cr, приведенным в табл. 5.1, построить график зависимости C_V/T от T^2 и показать, что температурная зависимость теплоемкости описывается уравнением: $C_V = \gamma T + \beta T^2$. Определить константы γ и β .

Таблица 5.1

$T, \text{ К}$	$C_V \cdot 10^5, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$C_V \cdot 10^5, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$C_V \cdot 10^5, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
1,407	3,05	2,106	4,68	3,637	8,61
1,450	3,17	2,523	5,69	3,848	9,20
1,500	3,32	2,994	6,90	4,073	9,87
1,618	3,58	3,236	7,52		
1,824	4,05	3,489	8,20		

5.28. Известно, что электронная теплоемкость металла изменяется с температурой линейно, а решеточная – по закону Дебая. Используя экспериментальные данные для сплава $V + 80\%$ Cr, приведенные на рис. 5.1, определить: а) две температуры, при которых электронная теплоемкость равна решеточной; б) какую часть полной теплоемкости при комнатной температура составляет электронная теплоемкость.

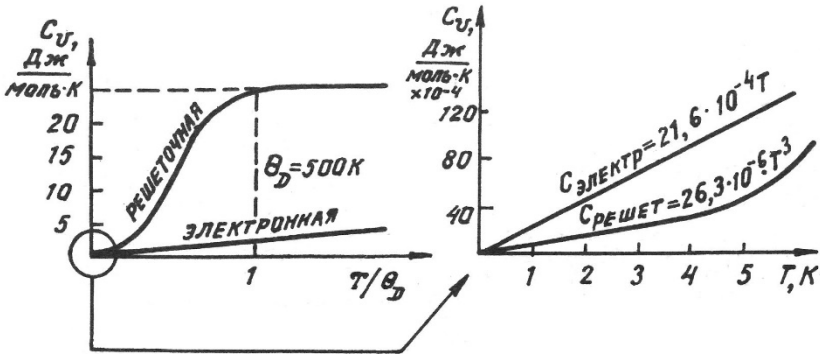


Рис. 5.1. Зависимость решеточной и электронной составляющих теплоемкости металла от температуры

5.29. Найти энергию ϵ фона, соответствующего максимальной частоте ω_{\max} Дебая, если характеристическая температура Дебая $\theta_D = 250$ К.

5.30. Вычислить усредненную скорость $v_{\text{зв}}$ фононов (скорость звука) в серебре. Модули продольной E и поперечной G упругости, а также плотность ρ серебра считать известными.

5.31. Характеристическая температура Дебая для вольфрама равна $\theta_D = 310$ К. Определить длину волны l_ϕ фононов, соответствующих частоте $\nu = 0,1\nu_{\max}$. Усредненную скорость звука в вольфраме вычислить. Дисперсией волн в кристалле пренебречь.

5.32. Определить усредненную скорость v звука в кристалле, характеристическая температура которого $\theta_D = 300$ К. Межатомное расстояние d в кристалле равно $0,25$ нм.

5.33. Вычислить среднюю длину свободного пробега фононов в кварце l_ϕ при некоторой температуре, если при той же температуре теплопроводность $\lambda = 13$ Вт/(м·К), молярная теплоемкость кварца $C = 44$ Дж/(моль·К) и усредненная скорость звука равна $v = 5$ км/с. Плотность кварца $\rho = 2,65 \cdot 10^3$ кг/м³.

5.34. Оценить значение отношения электронной и решеточной составляющих теплопроводности чистого металла при температуре 298 К, считая $c_{\text{эл}}/c_V \cong 0,01$, $v_{\text{зв}} \cong 5 \cdot 10^3$ м/с, $v_F \cong 10^6$ м/с, $l_\phi \cong 10^{-9}$ м, $l_{\text{эл}} \cong 10^{-8}$ м.

5.35. Резонансная частота цилиндрического никелевого стержня длиной 0,1 м и диаметром 0,442 см равна 1880 Гц. Определить модуль Юнга, если плотность никеля равна $8,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

5.36. Пики внутреннего трения, связанные с диффузионным перемещением атомов кислорода по междоузлиям в ниобии, наблюдались при 130 °С (резонансная частота 0,45 Гц) и при 260 °С (резонансная частота 2096 Гц). Определить коэффициенты диффузии D кислорода в ниобии при этих температурах и температурную зависимость D .

5.2. Электрические свойства

Основные формулы

Подвижность носителей заряда:

$$\mu = v_{др} / E = e\tau_p / m^*,$$

где $v_{др}$ – скорость дрейфа; E – напряженность поля; τ_p – время релаксации; m^* – эффективная масса заряда.

Электропроводность металлов:

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m^*} \tau_p = \frac{ne^2 l_F}{m^* v_F},$$

где τ_p – время релаксации; m^* – эффективная масса электронов; l_F – средняя длина свободного пробега электронов.

Удельная электропроводность собственных полупроводников:

$$\sigma = en(\mu_n + \mu_p),$$

где e – заряд электрона; n – концентрация носителей заряда; μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок.

Напряжение U_X на гранях образца при эффекте Холла:

$$U_X = R_X B l j,$$

где R_X – постоянная Холла; B – индукция магнитного поля; l – ширина пластины; j – плотность тока.

Постоянная Холла для полупроводников типа алмаза, обладающих носителями одного типа:

$$R_X = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{en}.$$

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить для металлического натрия: а) время релаксации τ_p при $T = 300$ К; б) среднюю длину свободного пробега l_{cp} при 300 К; в) дрейфовую скорость $v_{др}$ в поле $E = 100$ В/м.

Электропроводность натрия $\sigma = 2,17 \cdot 10^7$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$. Считать, что отношение эффективной массы электрона к массе свободного электрона $m^*/m = 1,2$; параметр ОЦК-решетки натрия $a = 4,3 \cdot 10^{-10}$ м; энергия Ферми $E_F = 3,16$ эВ.

Решение. Из теории электропроводности свободных электронов

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_p}{m^*} = \frac{ne^2\tau_p}{1,2m}.$$

В выражении для электропроводности n – концентрация электронов в Na. На элементарную кубическую ячейку Na приходится по два атома натрия и, следовательно, по два свободных электрона, поскольку этот металл одновалентен. Таким образом, концентрация электронов

$$n = \frac{2}{a^3} = \frac{2}{4,3^3 \cdot 10^{30}} = 2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

а) Вычислим время релаксации τ_p , воспользовавшись формулой для σ : $\tau_p = \frac{1,2\sigma m}{ne^2} = 3,7 \cdot 10^{-14}$ с.

б) Для вычисления средней длины свободного пробега l_{cp} необходимо знать среднее время между столкновениями τ и среднюю скорость электронов. При рассеянии электронов на высокоэффективных центрах рассеяния (например, на высокочастотных фонах, когда электрон теряет скорость направленного движения в единичном акте рассеяния) за среднее время между столкновениями τ можно принимать время релаксации τ_p . Поскольку средняя

скорость электронов в металле, ответственных за электронную проводимость, равна скорости Ферми, то

$$l_{cp} = \tau v_F \approx \tau_p \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} = 3,7 \cdot 10^{-14} \cdot 0,96 \cdot 10^6 = 3,55 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

в) Дрейфовую скорость электрона $v_{др}$ вычислим по формуле равноускоренного движения

$$v_{др} = \frac{eE}{m^*} \tau_p = 0,54 \text{ м/с.}$$

Задача 2. Вычислить, при каком соотношении концентраций электронов n и дырок p в примесном германии ЭДС Холла становится равной нулю, если подвижности электронов и дырок, соответственно, $\mu_n = 3900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $\mu_p = 1900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Решение. Запишем выражение для холловского напряжения U_X в виде $U_X = R_X B l j$, где R_X – постоянная Холла; B – индукция магнитного поля; l – ширина пластины; j – плотность тока.

Распишем постоянную Холла для полупроводника с носителями заряда обоих типов:

$$R_X = \frac{A \mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{e \mu_p p + \mu_n n}.$$

Из приведенного выражения вытекает, что постоянная Холла, а следовательно, и ЭДС Холла обращаются в нуль при условии:

$$\mu_p^2 p - \mu_n^2 n = 0.$$

Окончательно получим

$$\frac{n}{p} = \frac{\mu_p^2}{\mu_n^2} = 0,273.$$

Ответ: $n/p = 0,273$.

Задача 3. Построить графики концентрационной зависимости электросопротивления при комнатной температуре для сплавов, подвергнутых различным видам термической обработки:

а) Zr-Nb, закаленных с температуры $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, и после длительного отжига при $600 \text{ }^\circ\text{C}$;

б) Fe-V, закаленных с температуры 1400 °С, и после длительно отжига при 900 °С.

Диаграммы состояний этих систем приведены на рис. 5.2.

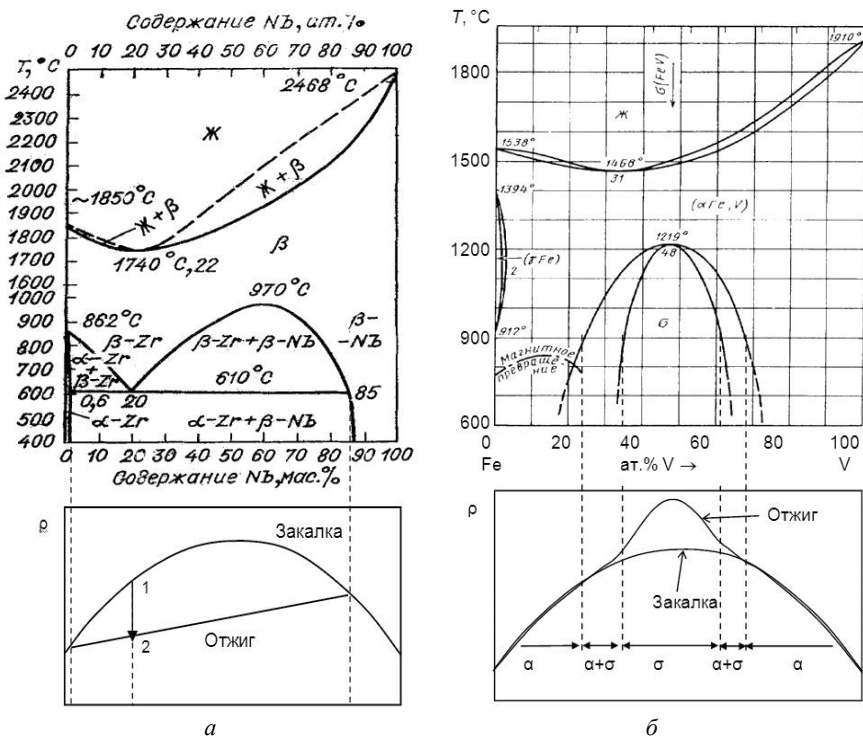


Рис. 5.2. Диаграммы состояний систем Zr-Nb (а) и Fe-V (б), а также концентрационные зависимости изменения электросопротивления ρ этих сплавов после различных термических обработок

Решение. В обеих системах в высокотемпературных областях, из которых производится закалка, сплавы образуют непрерывные ряды твердых растворов замещения, которые фиксируются в результате закалки. Поскольку все рассматриваемые металлы являются переходными и имеют сходное электронное строение, то величина электросопротивления твердых растворов этих металлов определяется, главным образом, длиной свободного пробега электронов. В свою очередь, длина свободного пробега зависит от степени ис-

кажения кристаллической решетки, которая максимальна при одинаковом содержании металлов в твердом растворе.

В итоге концентрационная зависимость электросопротивления закаленных сплавов носит параболический характер с максимумом при 50 ат. %.

В результате отжига сплавов системы Zr-Nb, содержащих (0,6–85,0) мас. % Nb, из однофазных сплавов образуется механическая смесь двух фаз α -Zr + β . Поскольку электрическая проводимость сплава, состоящего из двух и более фаз, аддитивно складывается из проводимостей фаз, то концентрационная зависимость электросопротивления сплавов Zr-Nb в указанной области концентраций должна носить практически линейный характер. Таким образом, отжиг закаленных сплавов, приводящий к распаду твердого раствора, будет сопровождаться заметным уменьшением электросопротивления (точки 1 и 2 на рис. 5.2, а). В областях твердых растворов, прилегающих к чистым металлам, кривые представляют собой отрезки параболы.

В системе Fe-V отжиг однофазных закаленных сплавов с примерно одинаковым количеством металлов приводит к образованию промежуточной σ -фазы, для которой характерно наличие как металлической, так и ковалентной типов связей. При образовании ковалентной связи, которая обуславливает и хрупкость σ -фазы, уменьшается концентрация свободных электронов, а значит, возрастает величина электрического сопротивления. В однофазных областях твердого раствора как закаленных, так и отожженных сплавов системы Fe-V концентрационная зависимость носит параболический характер.

Следует отметить, что поскольку отжиг сопровождается уменьшением дефектности кристаллической решетки, то из-за некоторого уменьшения средней длины свободного пробега при отжиге происходит небольшое снижение величины электросопротивления (не более нескольких десятых долей процента).

Задачи

5.37. По медному проводнику с площадью поперечного сечения $0,2 \text{ см}^2$ протекает ток $I = 1 \text{ А}$. Чему равна добавка к скорости электрона в направлении поля – $v_{\text{др}}$ (скорость дрейфа)?

5.38. Чему равна подвижность μ электронов натрия при 0°C , если его электропроводность $\sigma = 0,23 \cdot 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а концентрация носителей зарядов $n = 2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$?

5.39. Отношение электропроводности Ag и Cu при некоторой температуре равно $6,12/5,76$. Вычислить отношение подвижностей электронов в этих металлах.

5.40. Электропроводность одновалентной меди при 0°C $\sigma = 6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Найти время релаксации электрона.

5.41. Удельное сопротивление серебряного провода при комнатной температуре равно $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Вычислить скорость дрейфа электронов при напряженности электрического поля 1 В/см , считая, что в 1 м^3 серебра имеется $5,8 \cdot 10^{28}$ электронов проводимости. Определить подвижность и время релаксации электронов.

5.42. Вычислить скорость дрейфа $v_{\text{др}}$ электрона меди при 0°C и напряженности электрического поля 100 В/м . Электропроводность меди при этой температуре $\sigma = 6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Чему равно отношение скорости дрейфа к скорости Ферми, если энергия Ферми для меди составляет 7 эВ ?

5.43. Наличие вакансий в меди приводит к возрастанию удельного сопротивления приблизительно на $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ при увеличении числа вакантных мест в кристаллической решетке на 1% . Предположим, что медь закалили от точки плавления ($T_{\text{пл}} = 1083^\circ\text{C}$) до температуры жидкого воздуха ($T = -190^\circ\text{C}$) так быстро, что равновесная концентрация вакансий, существующая при $T_{\text{пл}}$, осталась зафиксированной в образце. Приведет ли избыток вакансий к заметному возрастанию удельного сопротивления по сравнению с соответствующим равновесному состоянию при -190°C ? Энергия образования вакансии меди $\sim 1 \text{ эВ}$.

5.44. Собственный полупроводник (германий) имеет при некоторой температуре удельное сопротивление $\rho = 0,48 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Определить концентрацию носителей n заряда, если подвижности электронов и дырок равны, соответственно, $\mu_n = 0,36$ и $\mu_p = 0,16 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

5.45. Удельная проводимость σ кремния с примесями равна $112 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Определить подвижность μ_p дырок и их концентрацию n_p , если постоянная Холла $R_X = 3,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Принять, что полупроводник обладает только дырочной проводимостью.

5.46. Построить графики концентрационной зависимости электросопротивления и коэффициента теплопроводности для сплавов:

а) Fe-Ni, закаленных с температур 1300 и 750 °С, а также после длительного отжига при 340 °С;

б) Fe-Ti после отжига и закалки с температуры 900 °С до 1200 К, а также после длительного отжига при 580 °С.

Диаграммы состояний этих систем приведены на рис. 5.3–5.4.

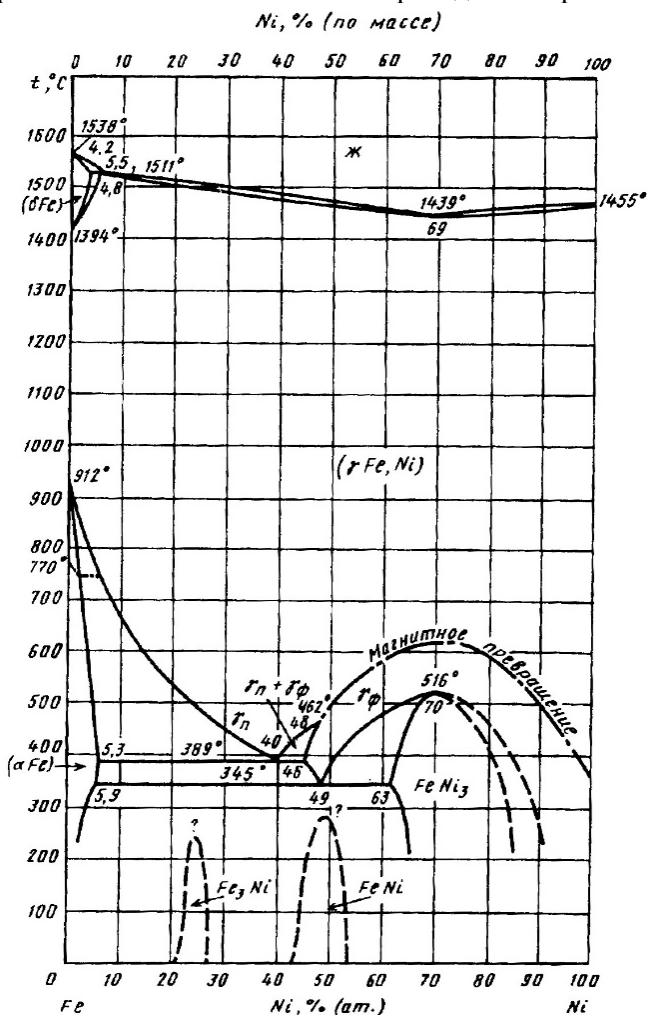


Рис. 5.3. Диаграмма состояний системы Fe-Ni

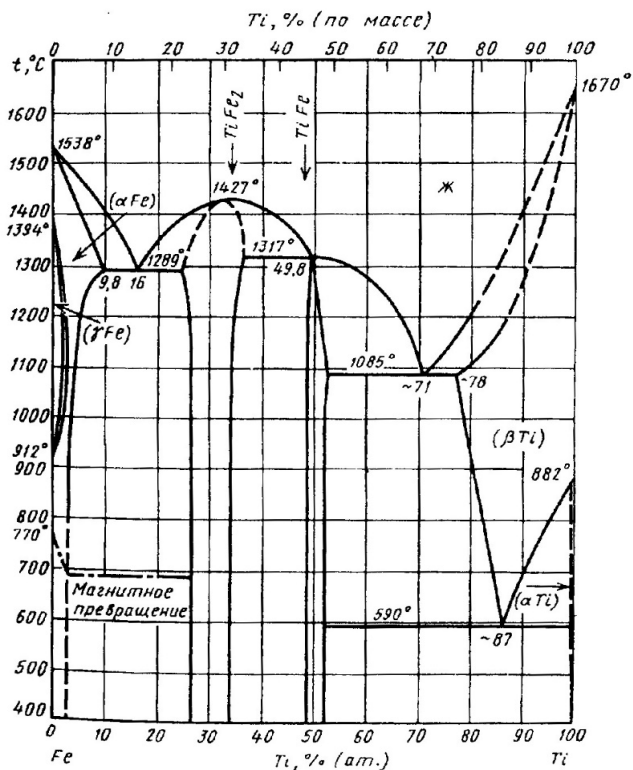


Рис. 5.4. Диаграмма состояний системы Fe-Ti

5.3. Магнитные свойства

Основные формулы

Объемная магнитная восприимчивость:

$$\chi = \frac{I}{H},$$

где I – намагниченность; H – напряженность поля.

Магнитная индукция в изотропных материалах:

$$B = \mu_0 (H + I) = \mu_0 \mu H,$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; μ – относительная магнитная проницаемость вещества, $\mu = 1 + \chi$.

Объемная диамагнитная восприимчивость:

$$\chi = -\frac{\mu_0 n z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \approx (-2,8z \cdot 10^{-9}) \cdot \frac{4\pi}{V_M},$$

где n – число атомов в единице объема; z – порядковый номер элемента; $\langle r^2 \rangle$ – среднее значение квадрата радиуса электронных орбит; V_M – молярный (атомный) объем.

Закон Кюри (для паров металлов и солей):

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{n\mu_0 M_{\text{ат}}^2}{3kT},$$

где $M_{\text{ат}}$ – магнитный момент атома; n – число атомов в единице объема.

Закон Кюри–Вейсса (для твердых парамагнитных металлов):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta},$$

где C – постоянная Кюри; θ – парамагнитная температура Кюри (в ферромагнетиках она несколько выше θ_K).

Примеры решения задач

Задача 1. Найти значения намагниченности I и индукции B для куска Ge, помещенного в поле напряженностью $H = 10^6$ А/м. Определить изменение индукции ΔB при помещении Ge в вакуум. Магнитная восприимчивость германия $\chi = -1,26 \cdot 10^{-6}$.

Решение. Намагниченность образца I можно вычислить следующим образом:

$$I = \chi H = -1,26 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 1,26 \text{ А/м.}$$

Индукция магнитного поля определяется соотношением

$$B = \mu_0(H + I) = 4\pi \cdot 10^{-7}(10^6 - 1,258) = (1,258 - 1,576 \cdot 10^{-6}) \text{ Тл.}$$

Таким образом, изменение индукции при внесении Ge в вакуум составляет $\Delta B = -1,576 \cdot 10^{-6}$ Тл.

Ответ: $I = 1,26$ А/м, $\Delta B = -1,576 \cdot 10^{-6}$ Тл.

Задача 2. Предположим, что никель парамагнитен при всех температурах T и его восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейсса с критической температурой $T_k = 0$ К. Допустим далее, что приближенное соотношение для намагниченности

$$I = \frac{nBM_{\text{ат}}^2}{3kT}$$

справедливо вблизи насыщения (закон Кюри–Вейсса). Здесь $M_{\text{ат}}$ – магнитный момент атома; n – число атомов в единице объема; k – постоянная Больцмана.

Вычислить индукцию внешнего магнитного поля B , необходимую для того, чтобы создать в этом парамагнитном металле при температуре $T = 300$ К ту же намагниченность $I_{\text{нас}} = 0,44 \cdot 10^6$ А/м, которая спонтанно существует при этой температуре в ферромагнитном никеле.

Решение. Поскольку образец намагничен почти до насыщения, то приближенно положим

$$I_{\text{нас}} = nM_{\text{ат}}.$$

Подставив это выражение в закон Кюри–Вейсса, получим

$$I_{\text{нас}} = \frac{I_{\text{нас}}^2 B}{3nkT}.$$

Отсюда для индукции магнитного поля B получим выражение:

$$B = \frac{3kTn}{I_{\text{нас}}} = \frac{3kT\rho N_A}{I_{\text{нас}}A}.$$

Здесь ρ – плотность никеля; N_A – число Авогадро; A – атомная масса никеля. Подставив значения атомной массы $A = 58,7 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, плотности $\rho = 9,8 \cdot 10^3$ кг/м³, получим $B = 2,6 \cdot 10^6$ Тл.

Ответ: $B = 2,6 \cdot 10^6$ Тл.

Задачи

5.47. Оценить, во сколько раз атомная диамагнитная восприимчивость χ_a ионов бария превосходит χ_a кальция.

5.48. Показать, что магнитная восприимчивость α -железа, выше точки Кюри, подчиняется закону Кюри–Вейсса. Найти константу θ и эффективное число магнетонов Бора на атом. Значения $1/\chi$ для α -Fe для температур, выше точки Кюри, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

T, K	$(1/\chi) \cdot 10^{-4}$	T, K	$(1/\chi) \cdot 10^{-4}$
1097	1,425	1157	4,29
1111	2,09	1167	4,66
1130	3,07	1177	5,03
1145	3,62	1182	5,40
1148	3,84		

5.49. Найти значение намагниченности I и индукцию B для ниобия в поле $H = 10^6 \text{ А/м}$, если $\chi = 1,88 \cdot 10^{-5}$. Как изменится величина B в присутствии Nb по сравнению с индукцией в вакууме при том же значении напряженности поля?

5.50. Известно, что в изотропном магнетике плотность энергии магнитного поля $W = \mu_0 \mu H^2 / 2$. Доказать, что парамагнетик втягивается в магнитное поле, а диамагнетик – выталкивается.

5.51. Атом водорода помещен в магнитное поле 10^5 А/м . Найти магнитный момент атома, если среднее значение квадрата радиуса электрона $\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3} r_1^2$, где r_1 – радиус первой боровской орбиты, $r_1 = 0,053 \text{ нм}$.

5.52. Атомная магнитная восприимчивость оксида хрома Cr_2O_3 при $T = 300 \text{ К}$ составляет $\chi_a = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Рассчитать магнитный момент одной молекулы Cr_2O_3 , выраженный в магнетонах Бора $M_B = 0,92 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.

5.53. Рассчитать магнитный момент атома железа и выразить его в магнетонах Бора $M_B = 0,92 \cdot 10^{-23} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, если в состоянии насыщения магнитная восприимчивость равна $1,57 \cdot 10^6 \text{ А/м}$.

Считать $A = 56 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\rho = 7,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

5.54. Рассчитать намагниченность насыщения никеля, если известно, что число электронов, находящихся на незаполненной $3d$ -оболочке равно 0,6.

Считать $A = 58,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $\rho = 9,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

6. ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Основные формулы

Линейные феноменологические уравнения потоков:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

где J_i – потоки; X_k – термодинамические силы.

Теорема Онзагера (соотношение взаимности): $L_{ik} = L_{ki}$.

Скорость роста энтропии в необратимом процессе:

$$\sigma = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial t} = \frac{1}{T} \sum_i J_i X_i,$$

где $J_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial t}$ ($i = 1, 2, \dots, n$); $X_i = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i}$, α_i – флуктуации известных параметров состояния системы.

ных параметров состояния системы.

Первый закон диффузии Фика: $J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$.

Второй закон Фика: $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$.

а) Нестационарное решение для бесконечного тонкого слоя диффундирующего вещества:

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right),$$

где t – время; x – расстояние по нормали к исходному слою диффузанта толщины h ; D – коэффициент диффузии; $\alpha = C_0 h$.

б) Нестационарное решение для полубесконечных твердых тел:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right],$$

где функция ошибок (интеграл Гаусса): $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии:

$$D^* = D_0 \exp\left(\frac{-Q^*}{KT}\right),$$

где энергия активации Q^* равна сумме энергий образования E_f и миграции точечных дефектов E_m .

Соотношение Эйнштейна: $D^* = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau}$.

Термодинамическая сила диффузии:

$$X_i = -\text{grad}\mu_i,$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента.

Формула Даркена для взаимной диффузии в бинарной системе:

$$\tilde{D} = (C_1 D_2^* + C_2 D_1^*) \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln C_1} \right),$$

где D_1^* – парциальные коэффициенты самодиффузии компонентов; f_i – коэффициент термодинамической активности i -го компонента.

Поправка Маннинга к формуле Даркена:

$$S = 1 + \frac{2C_1 C_2 (D_1^* - D_2^*)^2}{M_0 (C_1 D_1^* + C_2 D_2^*) (C_1 D_2^* + C_2 D_1^*)},$$

где структурный коэффициент M_0 равен 7,15 для ГЦК-структур и 5,33 для ОЦК-структур.

Решение Фишера для зернограничной диффузии:

$$C(x, y, t) = C_0 \exp\left[-(4D_l / \pi t)^{1/4} y / (2aD_g)^{1/2}\right] \text{erf } C(x / 2\sqrt{D_l t}),$$

$$C'(y, t) = C_0 \exp\left[-(4D_l / \pi t)^{1/4} y / (2aD_g)^{1/2}\right].$$

Примеры решения задач

Задача 1. В табл. 6.1 приведены результаты измерений радиоактивности изотопа ^{63}Ni в зависимости от глубины проникновения. В начале опыта изотоп ^{63}Ni был нанесен бесконечно тонким слоем на поверхность образцов никеля. Диффузионный отжиг проведен при температуре 1200 °С в течение 20 ч.

Таблица 6.1

Расстояние от поверхности x , мкм	100	200	300	400	500
Радиоактивность I , имп./мин	5012	3981	2512	1413	525

Определить коэффициент самодиффузии никеля.

Решение. Поскольку радиоактивность пропорциональна концентрации меченных атомов никеля, а зависимость концентрации от глубины проникновения выражается как

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right),$$

то $\ln I = \ln A + \ln \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt}$, где A – коэффициент пропорциональности между радиоактивностью и концентрацией.

Так как это выражение является уравнением прямой вида

$$\ln I = a + bx^2, \text{ где } b = -\frac{1}{4Dt},$$

то построив график зависимости $\ln I (x^2)$, можно методом наименьших квадратов определить тангенс наклона прямой:

$$b = \operatorname{tg} \varphi = -\frac{1}{4Dt} = -9,4 \cdot 10^6 \text{ м}^2.$$

Окончательно получим

$$D = -\frac{1}{4t \cdot \operatorname{tg} \varphi} = \frac{1}{4 \cdot 7,2 \cdot 10^4 \cdot 9,4 \cdot 10^6} = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Ответ: $D = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$

Задача 2. Рассчитать диффузионный путь атома за сутки для коэффициентов диффузии $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Решение. Считая, что диффузионный путь – среднее квадратичное смещение частицы за время t и $X_{\text{диф}} = \sqrt{2Dt}$, получаем:

для $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$

$$X_{\text{диф}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-12} \cdot 24 \cdot 3600} \cong 4 \cdot 10^{-4} = 0,4 \text{ мм};$$

для $D = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}^{-1}$

$$X_{\text{диф}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-7} \cdot 24 \cdot 3600} \cong 1,3 \cdot 10^{-1} = 13 \text{ см.}$$

Ответ: для $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ $X_{\text{диф}} = 0,4 \text{ мм}$,

для $D = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ $X_{\text{диф}} = 13 \text{ см.}$

Задача 3. В табл. 6.2 приведены результаты исследования температурной зависимости коэффициентов самодиффузии меди. Рассчитать параметры температурной зависимости: предэкспоненциальный множитель D_0 и энергию активации самодиффузии Q .

Таблица 6.2

$T, ^\circ\text{C}$	660	760	860	960	1060
$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$2,7 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$9,1 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$

Решение. В соответствии с уравнением Аррениуса можно построить линейную зависимость между логарифмом коэффициентов диффузии и обратной температурой. Данные для построения графика и расчета параметров температурной зависимости приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

$T, \text{ К}$	933	1033	1133	1233	1333
$10^3/T, \text{ К}^{-1}$	1,06	0,97	0,88	0,81	0,75
$\ln D$	-35,8	-33,8	-31,7	-30,0	-28,6

Расчет методом наименьших квадратов дает значение тангенса угла наклона зависимости $\ln D$ от T^{-1} , равное

$$\text{tg } \alpha = -23,7 \cdot 10^3 \text{ К.}$$

Согласно уравнению Аррениуса $\text{tg } \alpha = -\frac{Q}{R}$, и, следовательно,

$$Q = -R \cdot \text{tg } \alpha = 8,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 23,7 \cdot 10^3 \text{ К} = 197 \text{ кДж/моль.}$$

Предэкспоненциальный множитель находится как значение $\ln D$ при $T^{-1} = 0$ из полученного линейного уравнения температурной зависимости: $\ln D_0 = -10,8$, откуда $D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, температурная зависимость коэффициентов самодиффузии меди имеет следующий вид:

$$D = 2 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{197 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Ответ: $D = 2 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{197 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$

Задача 4. За какое время серебро пройдет на глубину 1 мкм в медь (в объем и по границам зерен) при 200 °С? Коэффициент объемной диффузии серебра в меди при этой температуре: $D = 3,2 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2/\text{с}$. Параметры температурной зависимости коэффициентов граничной диффузии: ширина границы $\delta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $D'_0 = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $Q' = 96 \text{ кДж/моль}$.

Решение. В соответствии с моделью Фишера глубина проникновения по границам зерен:

$$X' = \left(\frac{\delta D' \sqrt{\pi \cdot t}}{2\sqrt{D}}\right)^{1/2},$$

глубина объемного проникновения

$$X' = \sqrt{D \cdot t},$$

следовательно:

$$t = \frac{x^2}{2 \cdot D} = \frac{10^{-12}}{6,4 \cdot 10^{-24}} = 1,5625 \cdot 10^{11} \text{ с} \approx 5000 \text{ лет}.$$

Для проникновения по границе из формулы Фишера следует, что

$$t \cong \frac{D \cdot (X')^4}{(\delta \cdot D')^2}.$$

При 200 °С

$$\delta D' = \delta D_0 \exp\left(\frac{-Q'}{R \cdot 473}\right) \cong 10^{-25} \text{ м}^3/\text{с},$$

и, соответственно,

$$t = \frac{3,2 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-24}}{10^{-50}} = 320 \text{ с} = 5,3 \text{ мин}.$$

Ответ: 5,3 мин.

Задача 5. Вещество, нанесенное бесконечно тонким слоем на поверхность полуограниченного образца, диффундирует внутрь (одномерная задача). Найти значение X , при котором кривизна на концентрационной кривой $C(x)$ равна нулю, и сравнить это значение с величиной среднеквадратичного смещения атомов за это же время ($\langle X^2 \rangle = 2Dt$). Оценить долю (от первоначально нанесенного количества) вещества, которое продиффундирует за время t на расстояние, большее, чем удвоенное среднеквадратичное.

Решение. Используя соответствующее решение уравнения Фика

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right),$$

получаем из условия $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$, что $X = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$.

Доля продиффундирующего вещества для $X = 2\sqrt{2 \cdot D \cdot t}$:

$$C(x, t) = \int_{2\sqrt{2Dt}}^{\infty} C(x, t) dx = C_0 \operatorname{erfc}\sqrt{2}.$$

Окончательно имеем $\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\sqrt{2} \approx 0,045$.

Ответ: $X = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$, $\frac{C}{C_0} = 0,045$.

Задача 6. В течение 16 ч проведен отжиг диффузионной пары, состоящей из чистого металла А и разбавленного раствора В в А с постоянной начальной концентрацией В, равной C_0 , при нескольких температурах. Затем измерено расстояние x между первоначальной плоскостью раздела и плоскостью, в которой $C(x) = 0,3C_0$. Эти расстояния составляют 0,125; 0,156; 0,21 и 0,321 мм при 800, 850, 900 и 1000 °С соответственно.

Полагая, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, найти значение коэффициентов диффузии D для всех указанных температур и вычислить Q и D_0 .

Решение. Для указанных условий эксперимента решение уравнения Фика

$$C(x, t) = \frac{C}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}.$$

Поскольку в соответствии с условием задачи при всех температурах $C/C_0 = 0,3$, то с помощью табулированных значений функции ошибок (интеграла Гаусса) можно найти, что

$$\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = 0,37.$$

Отсюда определяемые значения коэффициентов диффузии равны:

$$4,95 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 800 \text{ }^\circ\text{C);}$$

$$7,71 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 850 \text{ }^\circ\text{C);}$$

$$1,40 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 900 \text{ }^\circ\text{C);}$$

$$3,24 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 1000 \text{ }^\circ\text{C).}$$

Построив зависимость $\ln D$ от T^{-1} методом наименьших квадратов, находим параметры температурной зависимости коэффициентов диффузии:

$$Q = 26 \text{ ккал/моль (1,13 эВ) и } D_0 \approx 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Ответ: $4,95 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ (при $800 \text{ }^\circ\text{C}$);

$$7,71 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 850 \text{ }^\circ\text{C);}$$

$$1,40 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 900 \text{ }^\circ\text{C);}$$

$$3,24 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} \text{ (при } 1000 \text{ }^\circ\text{C);}$$

$$Q = 1,13 \text{ эВ и } D_0 = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Задача 7. Полуограниченный образец из сплава железо-углерод, содержащий вначале 1 мас. % С, отжигали в течение 20 ч при постоянной температуре в вакууме, в результате чего он потерял 0,376 г углерода. Вычислить коэффициент диффузии углерода и его концентрацию на глубине 100 мкм от поверхности, если диффузия происходит перпендикулярно поверхности (80 см^2) и концентрация углерода на этой поверхности равна нулю. Плотность образца равна плотности чистого железа ($7,8 \text{ г/см}^3$).

Решение. Решение выражается уравнением:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}},$$

а для потерянного количества вещества справедливо уравнение:

$$q = \int_0^t J dt = -D \int_0^t \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} dt = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) C_0 \sqrt{Dt}.$$

Подставляя численные значения, получим

$$D = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} \text{ и } C/C_0 \approx 0,1.$$

Таким образом, $C \approx 0,1$ мас. %.

Ответ: $D = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; $C \approx 0,1$ мас. %.

Задача 8. Показать, что соотношения взаимности Онзагера выполняются при наличии линейной зависимости между потоками:

$$\sum_{k=1}^{m-1} b_k J_k = 0, \text{ где } b_k - \text{коэффициенты.}$$

Решение. Если $b_k \neq 0$, то

$$J_m = - \sum_{k=1}^{m-1} \frac{b_k}{b_m} J_k$$

и скорость роста энтропии σ трансформируется к виду

$$\omega = \sum_{k=1}^{m-1} J_k \left(X_k - \frac{b_k}{b_m} X_m \right) \geq 0.$$

В этом представлении X_k и J_k образуют независимые системы переменных, и могут быть сформулированы независимые линейные законы Онзагера в форме:

$$J_k = \sum_{j=1}^{m-1} L'_{kj} X'_j; \quad X'_j = X_j - \frac{b_j}{b_m} X_m \quad (j = 1; 2; \dots; m-1),$$

где $L'_{ik} = L'_{ki}$ ($k = 1; 2; \dots; m-1$), т.е. соотношения взаимности удовлетворяются.

Сравнивая линейные законы можно установить связь между феноменологическими коэффициентами:

$$L_{kj} = L'_{ki}; \quad L_{km} = - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{b_j}{b_m} L'_{kj}; \quad L_{mk} = - \sum_{j=1}^{m-1} \frac{b_j}{b_m} L'_{jk}; \quad L_{mn} = - \sum_{k,j=1}^{m-1} \frac{b_k b_j}{b_m^2} L'_{kj}.$$

Откуда, так как $L'_{ik} = L'_{ki}$, следует

$$L_{kj} = L_{jk}, \quad L_{km} = L_{mk} \quad (k, j = 1; 2; \dots; m-1).$$

Задача 9. Сдвиг меток при исследовании эффекта Киркендалла в системе Ag-Au при 940 °С за 100 ч составил 0,029 см. Коэффициент взаимной диффузии в плоскости, где расположены метки ($N_{\text{Ag}} = 0,635$, $\partial N_{\text{Ag}}/\partial x = 7,2 \text{ см}^{-1}$), равен $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Рассчитать парциальные коэффициенты диффузии серебра и золота.

Решение. Скорость сдвига меток

$$v = \frac{x}{2t} = \frac{0,029 \text{ см}}{3,6 \cdot 10^5 \text{ с}} = 4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{см}}{\text{с}}.$$

Следовательно, необходимо решать систему уравнений:

$$\begin{cases} 4 \cdot 10^{-8} = (D_{\text{Ag}} - D_{\text{Au}}) \cdot 7,2; \\ 3,7 \cdot 10^{-9} = D_{\text{Ag}} \cdot 0,365 + D_{\text{Au}} \cdot 0,635. \end{cases}$$

Решение дает

$$D_{\text{Ag}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с} \text{ и } D_{\text{Au}} = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Таким образом, метки сдвигаются в сторону серебра.

Ответ: $D_{\text{Ag}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{Au}} = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Задачи

6.1. Неравновесная система характеризуется скоростью роста энтропии вида

$$\sigma T = J_1 X_1 + J_2 X_2 \geq 0,$$

а линейные законы Онзагера выражаются как

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{21}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \quad \text{и} \quad J_1 + J_2 = 0.$$

Показать, что для этих условий $L_{12} = L_{21}$.

6.2. Для случая одномерной диффузии получить форму решения второго уравнения Фика для пары полубесконечных твердых тел с использованием функции ошибок (интеграла Гаусса) $\text{erf } z$ при условии: $\text{erf}(0) = 0$, $\text{erf}(\infty) = 1$, $\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$.

6.3. Показать справедливость «обратных» соотношений взаимности Онзагера $L_{ik}^{-1} = L_{ki}^{-1}$ для бинарной системы при условии:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^2 J_i X_i, \quad J_i = \sum_{k=1}^2 L_{ik} X_k \quad (i=1; 2), \quad \sum_{i=1}^2 J_i = 0, \quad \sum_{k=1}^2 X_k = 0.$$

Указание: записать линейные соотношения Онзагера в виде

$$X_k = \sum_{j=1}^2 L_{kj}^{-1} J_j.$$

6.4. Показать, что соотношение взаимности Онзагера $L_{ik} = L_{ki}$ является частным случаем более общих соотношений вида

$$\frac{\partial J_i}{\partial x_k} = \frac{\partial J_k}{\partial x_i}.$$

6.5. Тонкую пленку радиоактивной меди нанесли на поверхность медного образца. После отжига при постоянной температуре в течение 20 ч образец разделили на слои, параллельные поверхности (x – координата середины слоя), и измерили радиоактивность J каждого слоя. Эти величины приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

x , мкм	100	200	300	400	500
J , имп./мин	5012	3981	2512	1413	525

Найти коэффициенты самодиффузии меди, считая образец полубесконечным, а радиоактивность – пропорциональной концентрации изотопа. Считая, что для самодиффузии меди $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, а $Q = 47,1 \text{ ккал/моль}$, определить температуру отжига и коэффициенты самодиффузии при температурах: 800, 900 и 1000 °С.

6.6. Известно, что диффузионные параметры лития в кремнии: $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и $Q = 0,65 \text{ эВ}$. Рассчитать температуру, при которой атом лития, растворенный в кремнии, будет совершать один прыжок в секунду. Параметр решетки кремния $a = 5,43 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.7. Оценить величину коэффициента диффузии D радиоактивного натрия в обычной натрии при комнатной температуре, если $Q = 0,5 \text{ эВ}$, $\nu = 10^{12} \text{ Гц}$ и параметр решетки $a = 4,282 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.8. Для повышения износостойкости стальных деталей производится цементация. Коэффициент диффузии углерода в сталь

$$D = 0,12 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-32000 \text{ кал}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Сколько нужно времени для образования цементированного слоя толщиной 0,5 мм на стальной пластине при температуре диффузионного отжига 927 °С?

6.9. В рамках теории дефектов кристаллической решетки получить температурную зависимость коэффициента диффузии D . Вычислить параметры диффузии Q (в кДж/моль) и D_0 . Оценить значение суммы энергии и энтропии образования и миграции вакансий, считая механизм диффузии вакансионным. При расчетах использовать экспериментальные данные, приведенные в табл. 6.5.

Таблица 6.5

$T, \text{ К}$	1350	1100	950	800
$D, \text{ см}^2/\text{с}$	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}

Продолжение 1 табл. 6.5

$T, \text{ К}$	1250	1110	1000	910
$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$2,24 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	10^{-10}	$2 \cdot 10^{-11}$

Продолжение 2 табл. 6.5

$T, \text{ К}$	1250	1110	1000	910
$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$9,55 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-12}$

Окончание табл. 6.5

$T, \text{ К}$	1250	1110	1000	910
$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$

6.10. Тонкую пленку радиоактивного железа нанесли на поверхность железного образца. После отжига при температурах:

- а) 800 °С в течение 10 ч;
- б) 900 °С, 5 ч;
- в) 1000 °С, 2 ч;
- г) 1100 °С, 1 ч

образец разделили на слои, параллельные поверхности (x – координата середины слоя), и измерили радиоактивность J каждого слоя. Эти величины представлены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

а	х, МКМ	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
	J, имп./мин	964	862	717	553	396

Продолжение 1 табл. 6.6

б	х, МКМ	1	2	3	4	5
	J, имп./мин	960	845	685	510	350

Продолжение 2 табл. 6.6

в	х, МКМ	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5
	J, имп./мин	970	882	755	606	460

Окончание табл. 6.5

г	х, МКМ	3	6	9	12	15
	J, имп./мин	956	836	670	490	328

Определить коэффициент самодиффузии железа, считая образец полубесконечным, а радиоактивность – пропорциональной концентрации изотопа. Используя результаты задач, определить параметры самодиффузии железа Q (в кДж/моль) и D_0 (в м²/с) и записать уравнение температурной зависимости коэффициентов самодиффузии.

6.11. Сто шариков размещены вдоль некоторой линии и могут перекачиваться только в перпендикулярном направлении. Длина скачка – 0,25 см. Через 12 ч измерено расстояние каждого шарика от линии. Сумма квадратов расстояний, деленная на 100, равна 90 см².

Вычислить частоту скачков и коэффициент диффузии шариков.

6.12. Вычислить γ для меченных атомов в чистом металле ГЦК- и ОЦК-решеток, если $D = \gamma a^2 \omega N_{\emptyset}$, где N_{\emptyset} – доля вакантных узлов. Вычислить также γ для диффузии по междоузлиям в разбавленном сплаве с ОЦК-решеткой для различных положений внедренного атома.

6.13. Коэффициент диффузии кислорода в тантале выражается в виде

$$D = 10,5 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-110,4 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Вычислить энтропию миграции для диффузии атомов кислорода, если средняя частота колебаний атома кислорода в решетке равна 10^{12} с^{-1} , а период кристаллической решетки $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.14. Вычислить температуру, при которой атомы меди при самодиффузии совершают один скачек в секунду. Воспользоваться следующими параметрами самодиффузии: $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации $Q = 47,1 \text{ ккал/моль}$. Период решетки ГЦК Cu составляет $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.15. Вычислить температуру, при которой атомы молибдена при самодиффузии совершают один скачек в секунду. Воспользоваться следующими параметрами самодиффузии: $D_0 = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации $Q = 92,2 \text{ ккал/моль}$. Период решетки ОЦК Mo составляет $3,15 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.16. Вычислить температуру, при которой атомы никеля при самодиффузии совершают один скачек в секунду. Воспользоваться следующими параметрами самодиффузии: $D_0 = 0,5 \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации $Q = 65,8 \text{ ккал/моль}$. Период решетки ГЦК Ni составляет $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.17. Вычислить температуру, при которой атомы натрия при самодиффузии совершают один скачек в секунду. Воспользоваться следующими параметрами самодиффузии: $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации $Q = 10,4 \text{ ккал/моль}$. Период решетки ОЦК Na составляет $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

6.18. Вычислить температуру, при которой атомы углерода при диффузии в α -железе совершают 1000 скачков в секунду. Параметры диффузии углерода: $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, $Q = 24,6 \text{ ккал/моль}$. Период решетки α -железа составляет $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Вычислить также энтропию миграции атомов углерода в решетку ОЦК α -железа, принимая частоту колебания атомов углерода равной 10^{13} с^{-1} .

6.19. С помощью нижеприведенных экспериментальных данных по избыточной свободной энергии G^E системы «железо-никель» рассчитать значение термодинамического множителя m_i для заданной температуры и выбранных составов:

$$G^E = -9,169 - 11,543 \cdot N_{\text{Ni}} + (2,724 + 1,83N_{\text{Ni}})(1 - N_{\text{Ni}}) \cdot N_{\text{Ni}} \cdot T \text{ (кДж/моль)},$$

где N_{Ni} – мольная доля никеля.

По формуле Даркена с использованием рассчитанных значений m_i и приведенных ниже экспериментальных данных по коэффици-

ентам диффузии компонентов D_i^* рассчитать для заданной температуры и выбранных составов значения коэффициентов взаимной диффузии \tilde{D} (1100 °С; 10...90 ат. %, через 10 ат. %):

$$\lg D_{\text{Fe}}^* = -0,142 - \frac{14961}{T} + N_{\text{Ni}} \left(1,106 - \frac{993}{T} \right);$$

$$\lg D_{\text{Ni}}^* = 0,537 - \frac{15152}{T} + N_{\text{Fe}} \left(\frac{340}{T} - 0,488 \right).$$

Рассчитать поправку Маннинга для полученных значений и проанализировать вклад потока вакансий и применимость теории Даркена.

6.20. Найти значения Q и D_0 для самодиффузии золота по измерениям А. Загрубского (табл. 6.7).

Таблица 6.7

$T, ^\circ\text{C}$	800	900	1000
$D, \text{см}^2/\text{сут.}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

6.21. Уравнение самодиффузии свинца

$$D = 57,6 \cdot \exp\left(\frac{-28050 \text{ кал}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с.}$$

Нужно решить следующее.

а) Найти коэффициент самодиффузии свинца при комнатной температуре, при $T = 165$ °С и вблизи температуры плавления.

б) При $T = 165$ °С оценить время, необходимое для проникновения радиоактивного свинца, находящегося в контакте с обычным свинцом, на глубину 0,1 мм.

6.22. Медный цилиндр соединен с латунным (70,6 % Cu и 29,4 % Zn). После отжига при постоянной температуре в течение 360 ч измерена концентрация цинка на различных расстояниях от края образца.

Концентрация цинка составила: на расстоянии 5 мм – 0,3 ат. %; 4,81 мм – 1,5 ат. %; 4,65 мм – 4,4 ат. %; 4,50 мм – 8,8 ат. %; 4,31 мм – 14,7 ат. %; 3,96 мм – 20,6 ат. %; 3,65 мм – 23,5 ат. %; 3,40 мм – 25,0 ат. %; 3,07 мм – 26,5 ат. %; 2,51 мм – 27,9 ат. %; 1,89 мм – 28,8 ат. %; 1,50 мм – 29,1 ат. %.

Найти положение плоскости Матано и рассчитать коэффициент взаимной диффузии \tilde{D} для плоскости, в которой концентрация $C = 10$ и 25 ат. % Zn.

6.23. Образец из стали, содержащий $0,1$ % C, подвергли науглероживанию при 930 °С. Концентрация углерода после отжига в течение времени t_1 составляет $0,45$ % на глубине $0,05$ см. На поверхности поддерживали постоянную концентрацию углерода (1 % при всех $t > 0$). Коэффициент диффузии углерода:

$$D = 0,15 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-32000 \text{ кал}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Рассчитать время науглероживания (t_1) и время (t_2), необходимое для того, чтобы удвоить количество углерода, введенного в образец при той же температуре (задача – одномерная, образец – полуограниченный).

6.24. Определить время, в течение которого при отжиге можно удалить 90 % водорода из железной пластинки толщиной $0,2$ см; на поверхности пластины поддерживали нулевую концентрацию H_2 . Коэффициент диффузии водорода в железе $D = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

6.25. Найти предэкспоненциальный множитель D_0 для самодиффузии в ГЦК-решетке в направлении $[111]$, выразив межплоскостное расстояние d_m , объем на один атом Ω и плотность укладки через кратчайшее межатомное расстояние b . Учесть, что возможных направлений перехода несколько.

Сравнить с диффузией вдоль направления $[100]$ в простой кубической решетке и вдоль направления $[110]$ – в решетке ОЦК.

6.26. Выразить коэффициент диффузии D_V в простой кубической решетке через частоту колебаний атомов ν и энергию миграции вакансий E_V^m . Сравнить с коэффициентом самодиффузии D . Найти соотношение D_V/D .

6.27. Зная, что энергия активации самодиффузии Q в меди равна $2,04$ эВ, а энергия миграции вакансий $E_V^m = 1,08$ эВ, определить отношение равновесной концентрации вакансий при 500 °С к концентрации при 1000 °С.

6.28. Используя решение уравнения Фишера, найти среднюю концентрацию диффундирующего вещества $\langle C \rangle$ в данном сечении.

ОТВЕТЫ

- 1.1. а) 1; б) 2; в) 4; г) 2; д) 1; е) 2.
1.2. 1) $1,44 \cdot 10^{28}$; 2) $2,1 \cdot 10^{28}$; 3) $4,54 \cdot 10^{28}$.
1.3. $1,46 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
1.4. $2,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
1.5. 6,95 (литий).
1.6. а) 0,404 нм; 0,286 нм; б) 0,316 нм; 0,274 нм.
1.7. 1,63. Отклонение обусловлено тем, что в реальном кристалле атомы не обладают сферической симметрией.
1.8. 0,320 нм, 0,521 нм.
1.9. 0,23 нм; $c/a = 1,56$.
1.10. 207 кг/м^3 .
1.11. 0,99.
1.12. $2,33 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.
1.13. 0,95.
1.14. 60 и 40 %.
1.15. Раствор вычитания. Дефицит, равный 0,37 иона на элементарную ячейку, составляет 4,6 % от нормального числа ионов на ячейку 8. Этот дефицит совпадает с разницей количества ионов кислорода и железа в вюстите.
1.16. Твердый раствор внедрения. 6 % атомов С приходится на одну ячейку. 12,9 ат. % Mn являются атомами замещения.
1.17. 0,6 эВ.
1.18. а) $n_{AA} = n_{BB} = 1/12 n(1 - s^2)$; $n_{AB} = 1/6 n(3 + s^2)$;
б) $n_{AA} = 1/16 n(9 - s^2)$; $n_{BB} = 1/16 n(1 - s^2)$; $n_{AB} = 1/8 n(3 + s^2)$.
1.19. а) $n_{AB} = 2/3nc_A(3 - 2c_A)$; б) $n_{AB} = 8/3nc_A(1 - c_A)$.
1.20. Для $x_{2(\text{кр})} = 0,5$; $T_{\text{кр}} \cong 1745 \text{ К}$.
1.21. $x_{2(\text{кр})} = 0,537$; $T_{\text{кр}} \cong 1196 \text{ К}$.
3.8. 0.
3.9. -9370 Дж/г-ат .
3.10. $32,29 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град.)}$.
3.11. $2,39 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град.)}$.
3.12. $\lg \gamma_{\text{Cd}} = 0,42 X_{\text{Zn}}^2 + 0,3 X_{\text{Zn}}^3$.
3.13. $\lg \gamma_{\text{Bi}} = -0,32 X_{\text{Pb}}^2$.
3.14. $\lg \gamma_{\text{Hg}} = 1,1 X_{\text{Sn}}^2 - 0,97 X_{\text{Sn}}^3$.

3.15. $\lg \gamma_{\text{Fe}} = 4,3X_{\text{C}} + 9,9 \lg X_{\text{Fe}}$.

3.16. $\lg a_{\text{Fe}} = -1 + 2,4/X_{\text{Fe}} - 1,4/X_{\text{Fe}}^2$.

3.18. $4,43 \cdot 10^2$ Па.

3.19. 15,4 об. % Ni.

3.20. 1127 К.

3.21. 6,62 Па.

3.22. -12050 Дж /Г-ат.

3.23. $S_{\text{Mg}}^{\text{изб}} = -5,57X_{\text{Al}}$, $S_{\text{Ag}}^{\text{M}} = (5,57 - R) \ln X_{\text{Al}} + 5,57X_{\text{Mg}}$.

3.24. -86870 Дж /Г-ат.

3.25. $F_{\text{Cd}}^{\text{изб}} = -8,06$, $F^{\text{изб}} = -8,06$ Дж /Г-ат.

3.26. $F_{\text{Pb}}^{\text{изб}} = -2,52$, $F^{\text{изб}} = -6,71$ Дж /Г-ат.

4.1. $4,54 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

4.2. 5,42.

4.3. 0,98.

4.4. В 3 раза.

4.5. $\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{(3\pi^2 n)^{1/3}} \cdot \frac{\Delta N}{V} = 2,37 \cdot 10^{-19}$ эВ, где $n = \rho \frac{A}{N_{\text{A}}}$; $\Delta N = 2$ (два

электрона с противоположно направленными спинами на каждом энергетическом уровне).

4.6. $\bar{E} = \frac{3}{5} E_{\text{F}} = 4,2$ эВ.

4.7. В 1,83 раза.

4.8. 0,03.

4.9. $31,2 \cdot 10^3$ К.

4.10. В 15 раз.

4.11. $dn(p) = \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{p^2 dp}{\exp\left(\frac{\frac{p^2}{2m} - E_{\text{F}}}{kT}\right) + 1}$ (при $T \neq 0$ К);

$dn(p) = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot p^2 dp$ (при $T = 0$ К).

$$4.12. 1) dn(v) = \frac{8\pi V m^3}{h^3} \cdot \frac{v^2 dv}{\exp\left(\frac{v^2 - 2E_F}{2kT}\right) + 1} \quad (\text{при } T \neq 0 \text{ К});$$

$$2) dn(v) = \frac{8\pi V m^3}{h^3} \cdot v^2 dv \quad (\text{при } T = 0 \text{ К}).$$

$$4.13. v_{\max} = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,32 \cdot 10^6 \text{ м/с}.$$

$$4.14. \bar{v} = \frac{3}{4} v_{\max} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ м/с}.$$

4.15. В 7 раз.

$$4.16. \langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} v_{\max}.$$

$$4.17. \langle 1/v \rangle = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{v_{\max}}.$$

$$4.18. 8,4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

$$4.19. 5,4 \text{ эВ}.$$

$$4.20. 3,6 \cdot 10^4 \text{ К}; \sim 10^6 \text{ м/с}.$$

$$4.21. 3,8 \cdot 10^{46} \text{ Дж}^{-1}; 8,8 \cdot 10^{41} \text{ Дж}^{-1}; 0,6 \text{ \%}.$$

$$4.22. 36 \text{ \% Zn}.$$

$$4.23. \text{ а) } 4,99 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; \text{ б) } 5,45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}; \text{ в) } 3,53 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}.$$

$$4.24. 11,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; 1,41 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

$$4.25. 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

$$4.26. E_1/E_2 = 3.$$

$$4.28. k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}.$$

$$4.29. \text{ а) } 11,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; 8,17 \cdot 10^4 \text{ К}; \text{ б) } 1,37 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; \\ \text{ в) } 1,57 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}; \text{ г) } 8,22 \cdot 10^{-8} \text{ м}; \text{ д) } 0,3614 \text{ нм}; \\ \text{ е) } 1,50 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; 1,74 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; \text{ ж) } 2,1 \cdot 10^{31} \text{ м}^{-3}.$$

$$4.30. \text{ а) } f(E) = 1; \text{ б) } f(E) = 0,5; \text{ в) } 0,269 \text{ и } 0,731; \text{ г) } 0,018 \text{ и } 0,982.$$

4.31. Первая зона Бриллюэна для кристалла с ГПУ-структурой ограничена 20 плоскостями, образованными тремя совокупностями кристаллографических плоскостей (или плоскостей интерференции): шестью гранями совокупности $\{100\}$, двумя – $\{002\}$ и двенадцатью – $\{101\}$.

$$5.1. 3,40 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}.$$

5.2. $3,4 \cdot 10^{-21}$ Дж.

5.3. Среднее смещение \bar{x} обращается в нуль при чисто гармонических колебаниях.

5.4. 540 ГПа.

5.6. $2,5 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, приводит к небольшому уменьшению α .

5.7. Pb: $C_V = 26,1$ кДж/(кмоль · К); Al: $C_V = 24,17$ кДж/(кмоль · К).

5.8. 1) $2,99 \cdot 10^{-21}$ Дж; 2) 134 кДж.

5.9. 3,44 ТГц.

5.10. 3,74.

5.11. 1,16.

5.12. 36,1 Дж/моль.

$$5.13. Q_{\text{кв}} = 3R\theta_E \left(\frac{1}{e^{\theta_E/T_2} - 1} - \frac{1}{e^{\theta_E/T_1} - 1} \right) = 2,99 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{кл}} = 3R\theta_E = 3,12 \text{ кДж}; \quad \frac{Q_{\text{кл}} - Q_{\text{кв}}}{Q_{\text{кв}}} = 0,043.$$

$$5.14. \Delta U = \frac{m}{A} \cdot 3R\theta_E \left(\frac{1}{e^{\theta_E/T_2} - 1} - \frac{1}{e^{\theta_E/T_1} - 1} \right) = 396 \text{ Дж};$$

$$\Delta U_{\text{кл}} / \Delta U_{\text{кв}} = 1,81.$$

5.15. 213 К.

5.16. $11,4 \cdot 10^3$ м/с.

5.17. 329 К.

5.18. 345 Дж/(кмоль·К).

5.19. $2,36 \cdot 10^{13}$ с⁻¹.

5.20. $2,75 \cdot 10^{13}$ с⁻¹.

5.21. $\Delta U_M = 2,49R\Delta T = 41,4$ Дж/моль.

$$5.22. \theta_D = \left(\frac{m}{A} \cdot \frac{12\pi^4 R}{5C_1} \right)^{1/3} T_1 = 630 \text{ К}, \text{ так как } \frac{C_2}{C_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^3;$$

$$C_M = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 0,21 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

$$5.23. \Delta U = \frac{m}{A} \frac{3\pi^4 R}{5\theta_D^3} \cdot (T_2^4 - T_1^4) = -14,9 \text{ Дж}.$$

$$5.24. Q = \frac{m \cdot 3\pi^4 R}{A \cdot 50^3 D} \cdot (T_2^4 - T_1^4) = 21,0 \text{ Дж.}$$

$$5.25. C_V^{\text{эл}} = 14,56 \cdot 10^{-4} \text{ и } 7,28 \cdot 10^{-1} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_V^{\text{реш}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ и } 24,96 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$5.27. 2,158; 1,58 \cdot 10^{-2}.$$

$$5.28. 9,06 \text{ К}; 11650 \text{ К}; 2,5 \text{ \%}.$$

$$5.29. 3,45 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

$$5.30. 1,50 \text{ км/с.}$$

$$5.31. 4,8 \text{ нм.}$$

$$5.32. 3,13 \text{ км/с.}$$

$$5.33. 4,0 \text{ нм.}$$

$$5.34. \lambda_{\text{реш}}/\lambda_{\text{эл}} \cong 5 \cdot 10^{-2}.$$

$$5.35. 20 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2.$$

$$5.36. D_1 = 9 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}; D_2 = 4 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}; D_0 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$Q = 117 \text{ кДж/моль.}$$

$$5.37. 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

$$5.38. 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

$$5.39. 1,5.$$

$$5.40. 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ с.}$$

$$5.41. 0,69 \text{ м/с}; 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}); 4 \cdot 10^{-14} \text{ с.}$$

$$5.42. 45 \text{ м/с}; 2,25 \cdot 10^{-5}.$$

$$5.44. 2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}.$$

$$5.45. 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}); 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}.$$

$$5.47. 2,8.$$

$$5.48. 1061,5; 0,36 M_B.$$

$$5.49. 1,21 \text{ Тл}; 2,36 \cdot 10^{-5} \text{ Тл.}$$

$$5.51. 8,77 \cdot 10^{-25} \text{ А} \cdot \text{м}^2.$$

$$5.52. 3,34 M_B.$$

$$5.53. 2,07 M_B.$$

$$5.54. 0,44 \cdot 10^6 \text{ А/м.}$$

$$6.5. 800 \text{ }^\circ\text{C} : 5,1 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}; 900 \text{ }^\circ\text{C} : 3,3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$1000 \text{ }^\circ\text{C} : 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с.}$$

$$6.6. 360 \text{ К.}$$

$$6.7. 2,6 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$6.8. 7,3 \cdot 10^3 \text{ с.}$$

- 6.9. а) 113,75 кДж/моль; б) 130,88 кДж/моль;
в) 151,85 кДж/моль; г) 185,27 кДж/моль.
- 6.10. а) $3 \cdot 10^{-17}$ м²/с; б) $3,3 \cdot 10^{-16}$ м²/с; в) $2,5 \cdot 10^{-15}$ м²/с;
г) $1,4 \cdot 10^{-14}$ м²/с; $D_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ м²/с; $Q = 251,21$ кДж/моль.
- 6.11. $3,33 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹; $1,04 \cdot 10^{-7}$ м²/с.
- 6.13. 41,9 Дж/(К·моль).
- 6.14. 707 К.
- 6.15. 1416 К.
- 6.16. 984,3 К.
- 6.17. 162 К.
- 6.18. 427,4 К.
- 6.20. $Q = 64,6$ ккал/моль; $D_0 = 8,9 \cdot 10^5$ см²/сут. = 10^3 см/с.
- 6.21. D , см²/сут.:
 $1,8 \cdot 10^{-15}$ при 300 К; $5 \cdot 10^{-9}$ при 438 К; $5,8 \cdot 10^{-5}$ при 600 К.
- 6.22. $X_m = 4,08$ мкм;
 $D(10\%) = 6,7 \cdot 10^{-10}$ см²/с; $D(25\%) = 4,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с.
- 6.23. $t_1 = 2,33$ ч; $t_2 = 4t_1$.
- 6.24. $t = 2,09 \cdot l^2/\pi^2 D = 84,5$ с.
- 6.27. $3,5 \cdot 10^{-3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическое материаловедение. Т.1. Физика твердого тела (учебник) / Под ред. Б.А. Калина. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 636 с.
2. Чертов А.Г., Воробьев А.А. Задачник по физике. М.: Изд-во Физико-математической литературы, 2001. 637 с.
3. Сборник задач по физике металлов (уч. пособие МИФИ) / Под ред. Г.Б. Федорова. М.: МИФИ, 1988. 32 с.
4. Жданов Г.С. Физика твердого тела (учебник). М.: МГУ, 1961. 501 с.
5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов (учебник). М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
6. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах (учебник). М.: Металлургия, 1978.
9. Смирнов Е.А. Применение термодинамики необратимых процессов к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах (учеб. пособие МИФИ). М.: МИФИ, 1984.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Основные физические постоянные

Абсолютный нуль температуры	0 К = - 273,15 °С
Атомная единица массы	1 а. е. м. = 1,6605655·10 ⁻²⁷ кг
Магнитный момент протона	$\mu_p = 1,4106171 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл
Магнитный момент электрона	$\mu_e = 9,28483 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Магнетон Бора	$M_B = e\hbar / 2m_e = 9,27 \cdot 10^{-24}$ А/м ²
Магнитная проницаемость вакуума	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Стефана–Больцмана	$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м ² ·К ⁴)
Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,31441$ Дж/(моль·К)
Элементарный заряд	$e = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Удельный заряд электрона	$e/m = 1,76 \cdot 10^{11}$ Кл/кг
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = 8,85418783 \cdot 10^{-12}$ Ф/м

2. Единицы физических величин

Количество теплоты	1 кал = 4,19 Дж
Энергия	1 Дж = 6,24·10 ¹⁸ эВ = 0,239 кал 1 эВ = 1,6·10 ⁻¹⁹ Дж
Давление	1 атм. = 1,01·10 ⁵ Па 1 мм рт. ст. = 133 Па
Напряженность магнитного поля	1 А/м = 1,26·10 ⁻² Э
Магнитная индукция	1 Тл = 10 ⁴ Гс

3. Дебаевская теплоемкость в зависимости от приведенной температуры

T/θ_D	$C_V/3Nk$	T/θ_D	$C_V/3Nk$	T/θ_D	$C_V/3Nk$
0,00	0	0,35	0,687	0,70	0,905
0,05	0,00974	0,40	0,746	0,75	0,917
0,10	0,0758	0,45	0,791	0,80	0,926
0,15	0,213	0,50	0,825	0,85	0,934
0,20	0,369	0,55	0,852	0,90	0,941
0,25	0,503	0,60	0,874	0,95	0,947
0,30	0,608	0,65	0,891	1,00	0,952

4. Экспериментальные значения коэффициентов электронной теплоемкости и температур Дебая металлов

Металл	$\gamma \cdot 10^4$, Дж/(моль·К ²)	θ_D , К	Металл	$\gamma \cdot 10^4$, Дж/(моль·К ²)	θ_D , К
Be	2,3	1440	La	67,0	142
Mg	13,6	406	Ti	33,5	420
Na	18,0	158	Zr	28,9	291
Cu	6,9	343	V	92,1	380
Ag	6,1	225	Cr	15,9	630
Au	7,3	165	Fe	50,2	470
Zn	5,4	327	Nb	87,9	275
Cd	7,1	209	Mo	21,3	450
Pb	31,4	105	W	14,6	400

5. Температуры Кюри ферро- и ферримагнетиков

Материал	T_K , К	Материал	T_K , К	Материал	T_K , К
Co	1388	Cu ₂ MnAl	630	MnOFe ₂ O ₃	573
Fe	1043	Ni	627	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	560
Fe ₂ B	1015	CuOFe ₂ O ₃	728	CrO ₂	386
FeOFe ₂ O ₃	858	MgOFe ₂ O ₃	713	MnAs	318
NiOFe ₂ O ₃	858	Cu ₂ MnAl	630	Gd	292
CuOFe ₂ O ₃	728	Ni	627	Au ₂ MnAl	200
MgOFe ₂ O ₃	713	MnB	578	Dy	88

6. Таблица Д.И. Менделеева

Периоды	Группы элементов										
	I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII		
I	1 1,008 H										2 4,003 He
II	3 6,941 Li	4 9,012 Be	5 10,812 B	6 12,011 C	7 14,007 N	8 15,999 O	9 18,998 F				10 20,179 Ne
III	11 22,990 Na	12 24,305 Mg	13 26,982 Al	14 28,086 Si	15 30,974 P	16 32,06 S	17 35,453 Cl				18 39,948 Ar
IV	19 39,098 K	20 40,08 Ca	21 44,956 Sc	22 47,90 Ti	23 50,942 V	24 51,996 Cr	25 54,938 Mn	26 55,847 Fe	27 58,93 Co	28 58,70 Ni	
	29 63,546 Cu	30 65,38 Zn	31 69,72 Ga	32 72,59 Ge	33 74,922 As	34 78,96 Se	35 79,904 Br			36 83,80 Kr	
V	37 85,468 Rb	38 87,62 Sr	39 88,906 Y	40 91,22 Zr	41 92,906 Nb	42 95,94 Mo	43 98,906 Tc	44 101,07 Ru	45 102,91 Rh	46 106,4 Pd	
	47 107,87 Ag	48 112,41 Cd	49 114,82 In	50 118,69 Sn	51 121,75 Sb	52 127,60 Te	53 126,90 I			54 131,30 Xe	
VI	55 132,91 Cs	56 137,33 Ba	57 138,9 La	72 178,49 Hf	73 180,95 Ta	74 183,85 W	75 186,207 Re	76 190,2 Os	77 192,22 Ir	78 195,09 Pt	
	79 196,97 Au	80 200,59 Hg	81 204,37 Tl	82 207,2 Pb	83 208,9 Bi	84 209 Po	85 210 At			86 222 Rn	
VII	87 223 Fr	88 226,0 Ra	89 227 Ac								

58 140,1 Ce	59 140,9 Pr	60 144,2 Nd	61 145 Pm	62 150,4 Sm	63 151,9 Eu	64 157,3 Gd	65 158,9 Tb	66 162,5 Dy	67 164,9 Ho	68 167,3 Er	69 168,9 Tm	70 173,0 Yb	71 174,9 Lu
90 232,0 Th	91 231,0 Pa	92 238,0 U	93 237 Np	94 244 Pu	95 243 Am	96 247 Cm	97 247 Bk	98 251 Cf	99 252 Es	100 257 Fm	101 258 Md	102 259 No	103 262 Lr