

ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ МОДЕЛИРОВАНИЯ В РАМКАХ МЕХАНИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ*

А.Г. КНЯЗЕВА

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия
e-mail: anna@ispms.tsc.ru

В работе представлен беглый обзор перекрестных эффектов, наблюдаемых в твердых средах, содержащих компоненты, способные к химическим и фазовым превращениям, и структурные неоднородности различных типов. Приведены примеры моделей, демонстрирующих важность учета взаимообусловленности различных физических и химических явлений при моделировании реальных процессов.

Введение

Очевидно, что все реальные материалы, получаемые и применяемые в современных технологиях, являются структурно-неоднородными. В некоторых случаях свойства этих материалов удастся описать на основе идей механики гетерогенных сред [1]. Другой путь, приемлемый, в частности для моделирования поведения твердых сред, содержащих внутренние поверхности, поры, трещины, дислокации и т.п. неоднородности, заключается в расширении современной термомеханики [2] за счет введения дополнительных параметров, способы описания которых могут быть различными [3,4]. Использование локально-равновесной термодинамики [5] с дополнительными параметрами позволяет проанализировать возможные перекрестные эффекты между различными физическими и химическими процессами, наблюдаемыми в твердых средах, достаточно просто. Несмотря на то, что получаемые при таком подходе уравнения – нелинейные и всякий раз требуют специального математического исследования, этот подход имеет свои преимущества. В частности, коэффициенты в нелинейных уравнениях, в том числе относящиеся к перекрестным эффектам, допускают ясную физическую интерпретацию и оценки на основе известных простейших физических моделей. Роль перекрестных эффектов при описании реальных процессов в твердых телах при производстве и обработке материалов может быть принципиальной.

Некоторые общие понятия

Для описания сложных термодинамических сред [6], к которым относятся структурно-неоднородные материалы, требуется расширить набор термодинамических переменных, определяющих состояние системы. В рамках локально-равновесной термодинамики речь должна идти о состоянии в данный момент времени и в данной точке пространства, а все вводимые переменные – обобщенные термодинамические координаты – должны удовлетворять свойству аддитивности. Выберем в качестве дополнительных переменных (помимо массовых концентраций компонентов, способных к химическим и фазовым превращениям) площадь внутренних поверхностей, удельный объем повреждений (трещин, пор, полостей), плотность распределения дислокаций и концентрацию вакансий. Соответствующими термодинамическими силами будут поверхностная энергия, потенциал повреждений (или энергия, необходимая для их образования вследствие разрыва химических или молекулярных связей), потенциалы дислокаций и вакансий, аналогичные по своему смыслу химическим потенциалам компонентов. Тогда, полагая, что независимыми переменными являются температура и компоненты тензора напряжений, запишем уравнение Гиббса для локальной энергии Гиббса в виде

$$dg = -sdT - \varepsilon_{ij}d\sigma_{ij} - \sum_{(k)} B_k db_k, \quad (1)$$

тогда

$$d\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, b} dT + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{T, b} d\sigma_{lm} + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma} db_k, \quad (2)$$

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 00-15-99278 (Президентские стипендии).

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma, b} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial s}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma} db_k, \quad (3)$$

$$dB_k = \left(\frac{\partial B_k}{\partial T} \right)_{\sigma, b} dT + \left(\frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial B_k}{\partial b_n} \right)_{T, \sigma} db_n, \quad (4)$$

т.е. изменение энтропии возможно вследствие изменения любого из термодинамических параметров, появление деформаций возможно вследствие различных процессов, связанных с изменением дополнительных параметров, все компоненты вектора обобщенных сил в общем случае зависят от температуры, компонент тензора напряжений и различных термодинамических переменных. Любая из вновь введенных аддитивных величин удовлетворяет уравнению баланса. Как и обычные уравнения баланса массы, импульса, энергии и момента импульса, дополнительные уравнения баланса записываются в локальной и субстанциональной формах [7]. Потоки всех элементов структуры («дефектов» – внутренних поверхностей, вакансий, дислокаций, повреждений) зависят от всевозможных термодинамических сил. Соответствующие уравнения записываются с помощью теории Онзагера или ее обобщений на неравновесные процессы. Все перечисленные общие положения известны, но не всегда аккуратно используются при построении конкретных моделей. Принципиальным при таком подходе является связанный характер получающихся уравнений, что отражает взаимообусловленный характер реальных физических и химических процессов. В частности, учет связанного характера различных процессов позволяет в явном виде выписать матрицу термодинамических свойств кристаллов [8] и указать пути влияния внешних факторов на скорость и направление тех или иных локальных процессов, в том числе, фазовых и химических превращений в твердых средах. Внутренние связи между различными процессами наблюдаются независимо от типа внешнего воздействия. Внешние воздействия, тепловые или механические, могут воздействовать на физические процессы по различным каналам (например, посредством перекрестных эффектов).

Из (1) и (2) следует

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial b_k \partial \sigma_{ij}} \right)_T,$$

а из (1) и (4) –

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial b_k} \right)_T.$$

Если тензоры напряжений и деформаций симметричны, то можем записать

$$\beta_{ij}^{(k)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma} = \left(\frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b},$$

т.е. изменение компонент тензора деформаций при варьировании термодинамического параметра b_k описывается теми же коэффициентами, что и изменение потенциала B_k под действием напряжений.

Уравнение (2) в термодинамике необратимых процессов представляет собой линеаризованное уравнение состояния, из которого в частном случае изотропной среды следует

$$dv = v_p dp + v_T dT + \sum_{(k)} v_k db_k,$$

где v_p, v_T, v_k – изменения объема, вызванные локальным изменением давления, температуры и других термодинамических переменных.

Некоторые частные случаи (1)-(4) в механике известны. Так, полагая $db_k = 0$, найдем

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ijlm} d\sigma_{lm} + \alpha_{ij} dT, \quad (5)$$

$$ds = \alpha_{ij} d\sigma_{ij} + \frac{C_\sigma}{T} dT, \quad (6)$$

где C_σ – теплоемкость при постоянном напряжении, α_{ij} – компоненты тензора коэффициентов теплового расширения, s_{ijlm} – компоненты тензора коэффициентов упругой податливости. Фактически, соотношения (5) представляют собой обычные соотношения Дюамеля-Неймана в дифференциальной форме. Тогда (2) будут их обобщением на случай протекания в среде необратимых процессов различных типов, приводящих к появлению

необратимых деформаций. Используя (5), (6) и обычные уравнения баланса массы, энергии, импульса, момента импульса, мы приходим к системе взаимосвязанных уравнений теории термоупругости.

Несмотря на то, что эта классическая теория широко известна, при ее использовании для моделирования реальных процессов в твердых средах многие авторы прибегают к линеаризации уравнений или отбрасывают «малые» слагаемые, забывая при этом, что именно эти нелинейные слагаемые являются причиной существования автомодельного решения [10], аналогичного решению уравнения Бюргерса в гидродинамике [11].

Известными в механике являются континуальная теория дефектов (дислокаций), дислокационная теория пластичности и теории повреждаемых и пористых сред, которые по своей природе тоже являются связанными. Менее привычными для классической механики являются модели твердых деформируемых сред с химическими превращениями и с диффузией, некоторые простейшие приложения которых рассмотрены ниже.

Термомеханическая модель твердофазного горения

Простейшая модель твердофазного горения с учетом внутренних напряжений проанализирована достаточно подробно в [12]. Математическая формулировка задачи (в системе координат, связанной с фронтом реакции) может быть представлена в форме

$$\begin{aligned} c_\varepsilon \rho \left[\frac{\partial T}{\partial t} + v_n \frac{\partial T}{\partial x} \right] &= \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q_0 k_0 \varphi_1(y) \varphi_2(T) - 3K \alpha_T T \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right], \\ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} - 3K \left[\alpha_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \alpha_{BA} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right] &= \rho \left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} + 2v_n \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t \partial x} + v_n^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \right], \\ \frac{\partial y}{\partial t} + v_n \frac{\partial y}{\partial x} &= k_0 \varphi_1(y) \varphi_2(T), \end{aligned} \quad (7)$$

$x \rightarrow -\infty$ (в области реагентов): $T = T_0$, $\varepsilon = 0$, $y = 0$;

$x \rightarrow +\infty$ (в области продуктов): $T = T_b$ (искомая величина), $\varepsilon = 0$, $y = 1$.

В (7) T - температура, x - пространственная координата в направлении, противоположном распространению фронта, t - время, y - степень превращения, ε - компонента тензора деформаций в направлении оси (Ox); v_n - скорость фронта, c_ε - теплоемкость при постоянной деформации, ρ - плотность, λ - коэффициент теплопроводности, α_T - линейный коэффициент теплового расширения, K - изотермический модуль всестороннего сжатия, λ, μ - коэффициенты Ламэ ($K = \lambda + 2\mu/3$); $\varphi_1(y)$ - кинетическая функция, $\varphi_2(T) = \exp(-E/RT)$; E, Q_0, k_0 - формально-кинетические параметры экзотермической реакции типа $A_s \rightarrow B_s$; α_{BA} - коэффициент, отражающий характер реакции (идет ли она с расширением или с уменьшением объема). Начальное условие ($t = 0$) соответствует некоторому промежуточному состоянию, «наступившему» после «зажигания» реакционной смеси.

Задача (7) имеет автомодельное решение (решение типа бегущей волны), вернее, два типа автомодельных решений, что получено при аналитическом решении задачи и подтверждено дальнейшим подробным численным исследованием. Первое решение дает медленный режим распространения твердофазного превращения – обычный режим твердофазного горения. Бесконечное множество решений второго типа дает скорости фронта $v_n > \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ и фактически описывает детонацию в твердой фазе с типичными для нее структурами реакционных фронтов. Решения второго типа есть следствие учета связности тепловых и механических процессов: пренебрегая последним слагаемым в уравнении теплопроводности, мы теряем этот класс решений, подобных автомодельному решению нелинейной задачи термоупругости [10].

Результаты указывают на принципиальную возможность распространения твердофазных реакций в двух различных режимах, которые, видимо, могут быть инициированы различными внешними воздействиями. Это имеет важное приложение для моделирования реальных физико-химических процессов в твердых средах различных типов: оба типа решений существуют при учете вязкоупругих напряжений и деформаций, конечности времени релаксации теплового потока (что может быть связано с ее структурной неоднородностью), накоплением повреждений в реакционной зоне. Обзор большинства связанных моделей твердофазного горения содержится в [13].

Диффузия в изотропной среде с внутренними поверхностями

Второй пример с твердофазной диффузией менее привычен для моделей механики, хотя имеет много приложений к проблемам, возникающим при производстве материалов и при их поверхностной физико-химической обработке. Моделированию диффузии в твердых средах, в том числе с учетом влияния на нее внутренних напряжений и деформаций и оценкам напряжений, являющимся следствием неоднородности полей концентраций, посвящено очень большое число публикаций, например [14]-[18]. Известны теории изотермической многокомпонентной диффузии, учитывающие перекрестные потоки компонентов, равновесные и неравновесные потоки вакансий; частные модели диффузии в поле структурных неоднородностей и др. В реальных средах механизмы и скорость диффузии могут быть различны, что определяется не только внешними условиями, но и структурой среды. В частности, скорость диффузии в объеме кристаллов твердого вещества и по границам зерен и фаз может отличаться на порядки. Специальному анализу механизмов и моделей граничной диффузии посвящены, например, монографии [19], [20].

Для описания совместной диффузии в объеме и по границам в рамках термодинамики и механики воспользуемся соотношениями (1)-(4) и уравнениями баланса. Тогда, полагая в простейшем случае, что $dT = 0, d\sigma_{ij} = 0$, запишем

$$dg = \sum_{(k)} g_k dN_k + g_s df_s, \quad dg^* = \sum_{(k)} g_k^* dN_k - f_s dg_s,$$

$$d\Phi^* = - \sum_{(k)} N_k dg_k^* - f_s dg_s,$$

где $g^* = g - g_s f_s$ - локальный потенциал Гиббса сложной системы, g_k - химические потенциалы компонентов, N_k - их массовые концентрации, f_s - локальная площадь внутренних поверхностей, g_s - локальная поверхностная энергия, $\Phi^* = g - N_k g_k - g_s f_s$ - большой термодинамический потенциал сложной системы. По определению,

$$g = \sum_{(k)} g_k N_k, \quad g^* = \sum_{(k)} g_k^* N_k.$$

Очевидно, что для любого k

$$\left(\frac{\partial g_k}{\partial f_s} \right)_{N_k} = \left(\frac{\partial g_s}{\partial N_k} \right)_{f_s} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial f_s \partial N_k} \right)_{T, \sigma}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial N_k}{\partial g_s} \right)_{g_k} = \left(\frac{\partial f_s}{\partial g_k} \right)_{g_s} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial g_s \partial g_k} \right)_{T, \sigma}. \quad (10)$$

Из (9), в частности, следует, что изменение химических потенциалов компонентов вследствие изменения площади внутренних поверхностей описывается теми же коэффициентами, что и изменение энергии внутренних поверхностей при изменении концентраций, что сокращает число коэффициентов, требующихся для описания диффузии в сложной среде. По аналогии с (5), (6) имеем

$$dg_k = \sum_{(j)} \beta_j^{(k)} dN_j + \gamma_s^{(k)} df_s,$$

$$dg_s = \sum_{(k)} \gamma_s^{(k)} dN_k + \Omega df_s, \quad (11)$$

где $\beta_j^{(k)} = \frac{kT}{N_k} g_{jk}$, $g_{jk} = \delta_{jk} + \frac{N_j}{N_k} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln N_k}$ - обычные термодинамические множители [16], δ_{jk} - символ Кронекера, k - постоянная Больцмана, γ_j - термодинамическая активность компонента с номером j (функция концентраций, зависящая от внутренней структуры раствора, соединения, смеси [15], [16]); коэффициент $\gamma_s^{(k)}$ описывают изменение энергии внутренних поверхностей вследствие изменения концентрации компонента k , а параметр Ω изменение поверхностной энергии при изменении ее площади.

В соответствии с теорией Онзагера и аналогично известным теориям многокомпонентной диффузии находим для потоков компонентов \vec{J}_i и внутренних поверхностей \vec{J}_s :

$$\begin{aligned}
 J_i &= -\sum_{l=2}^n D_{il} \nabla N_l - D_{si} \nabla f_s \\
 J_s &= -\sum_{l=2}^n D_{sl} \nabla N_l - D_{ss} \nabla f_s,
 \end{aligned} \tag{12}$$

где

$$\begin{aligned}
 D_{il} &= \sum_{j=1}^n \frac{L_{ij}}{T} \frac{\partial g_i}{\partial N_l} = \sum_{j=1}^n \frac{L_{ij}}{N_l} k g_{il}, \quad D_{si} = \frac{L_{is}}{T} + \sum_{j=1}^n \frac{L_{ij}}{T} \frac{\partial g_i}{\partial f_s}, \\
 D_{sl} &= \sum_{j=1}^n \frac{L_{sj}}{T} \frac{\partial g_j}{\partial N_l} = \sum_{j=1}^n \frac{L_{sj}}{N_l} k \cdot g_{jl}, \quad D_{ss} = \frac{L_{ss}}{T} + \sum_{j=1}^n \frac{L_{sj}}{T} \frac{\partial g_j}{\partial f_s} -
 \end{aligned}$$

коэффициенты диффузии, L_{ij} - кинетические коэффициенты Онзагера.

Записывая уравнения баланса для компонентов и площади внутренних поверхностей

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_k + \sigma_k, \quad \frac{\partial f_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma_s \tag{13}$$

и используя соотношения (11), приходим к системе уравнений диффузионного типа с перекрестными потоками. Выписанные уравнения имеют место при диффузии по механизму внедрения. В (13) σ_k, σ_s - источники и стоки для компонентов и внутренних поверхностей.

В частном случае диффузии в бинарной системе ($A+B$) из (12) имеем

$$\begin{aligned}
 J_A &= -D_{AA} \nabla N_A - D_{As} \nabla f_s, \\
 J_s &= -D_{sA} \nabla N_A - D_{ss} \nabla f_s,
 \end{aligned} \tag{14}$$

где D_{AA} имеет смысл коэффициента объемной диффузии, D_{As} - коэффициента диффузии по границам, D_{sA} - представляет собой коэффициент диффузии границы при изменении концентрации компонента A , а D_{ss} - коэффициент диффузии внутренних границ под действием собственной кривизны.

Из (13), (14) при $\sigma_k = 0$, $\sigma_s = 0$ находим

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial N_A}{\partial t} &= -\nabla \cdot [D_{AA} \nabla N_A + D_{As} \nabla f_s], \\
 \frac{\partial f_s}{\partial t} &= -\nabla \cdot [D_{sA} \nabla N_A + D_{ss} \nabla f_s].
 \end{aligned} \tag{15}$$

для случая постоянных коэффициентов диффузии в литературе известны точные аналитические решения простейших граничных задач, сформулированных для системы уравнений (15), из которых, в частности, следует, что распределения концентрации диффундирующего элемента и площади внутренних поверхностей – немонотонны, причем положение экстремумов в N_A и f_s не совпадают. Значения коэффициентов в (15) могут быть оценены на основе простейших моделей объемной диффузии [16] и диффузии по границам [19] или определены экспериментально.

Иные обобщения

Аналогично предыдущему можно построить систему уравнений, описывающую диффузию в деформируемой среде, содержащей внутренние поверхности. Так, в случае диффузии по механизму внедрения вместо (11) имеем

$$\begin{aligned}
 d\varepsilon_{ij} &= s_{ijkl} d\sigma_{kl} + \sum_{(k)} \alpha_{ij}^{(k)} dN_k + \alpha_{ij}^{(s)} df_s, \\
 dg_k &= -\alpha_{ij}^{(k)} d\sigma_{ij} + \sum_{(k)} \beta_j^{(k)} dN_j + \gamma_s^{(k)} df_s, \\
 dg_s &= -\alpha_{ij}^{(s)} d\sigma_{ij} + \sum_{(k)} \gamma_s^{(k)} dN_k + \Omega df_s,
 \end{aligned} \tag{16}$$

где первые слагаемые в обобщенном уравнении состояния описывают обратимые деформации, а остальные – необратимые; коэффициенты $\alpha_{ij}^{(s)}$ описывают перекрестные явления (очевидно, наблюдающиеся экспериментально) при взаимодействии внутренних поверхностей с полем напряжений, а $\alpha_{ij}^{(k)}$ явления при взаимодействии полей напряжений и концентраций; в соответствующей литературе, например, [17], последние коэффициенты называют коэффициентами концентрационного расширения по k -м компонентам или коэффициентами дилатации. Они могут быть рассчитаны на основе известных простейших представлений.

Используя положения теории Онзагера или ее обобщения, можно указать пути построения кинетических уравнений для скоростей химических реакций в материале, содержащем внутренние поверхности, а также для источников и стоков этих поверхностей. Так, в простейшем случае, скорость химической реакции должна быть пропорциональна ее сродству; сродство реакции определяется химическими потенциалами взаимодействующих компонентов. Следовательно, в соответствии с (16) скорость реакции будет зависеть от площади внутренних поверхностей, что для химии твердого тела является бесспорным фактом [21]. Более того, вследствие перекрестных эффектов, скорость реакции в твердой фазе (в теории, построенной описанным способом) будет зависеть не только от температуры и химических потенциалов различных компонентов, но и от напряженно-деформированного состояния среды и энергетических характеристик разного рода дефектов. Это также представляет интерес для химии твердого тела [22] и требует специального обсуждения.

Список литературы

- [1] Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред, части 1 и 2. М.: Наука, 1987
- [2] Бранков Н., Петров Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986
- [3] Maugin G.A., Muschik W. Thermodynamics with internal variables. Part I. General Concepts // J.Non-Equilibrium Thermodynamics, 1994. vol.19, No3. P.217-249
- [4] Maugin G.A., Muschik W. Thermodynamics with internal variables. Part II. Applications // J.Non-Equilibrium Thermodynamics, 1994. vol.19, No3. P.250-289
- [5] De Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. North-Holland Publishing, Amsterdam, 1963.
- [6] Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. М.: Наука, 1980
- [7] Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974
- [8] Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979
- [9] Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964
- [10] Бленд Д. Нелинейная динамическая теория упругости. М.: Мир, 1972
- [11] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1988
- [12] Тимохин А.М., Князева А.Г. Режимы распространения фронта реакции в связанной термомеханической модели твердофазного горения // Химическая физика, 1996. Т.15, №10. С.85-100
- [13] Князева А.Г. Влияние реологических свойств среды на характеристики зажигания и горения. Материалы международной школы-семинара "внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". Санкт-Петербург: Балтийский государственный технический университет, 2000. С.30-40
- [14] Ворошнин Л.Г., Витязь П.А., Насыбулин А.Х., Хусид Б.М. Многокомпонентная диффузия в гетерогенных сплавах. Минск: Высшая школа, 1984
- [15] Старк Дж.П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980
- [16] Гуров К.П., Карташкин В.А., Угасте Ю.А. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981
- [17] Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984
- [18] Любовь Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981
- [19] Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991
- [20] Колобов Ю.Р. Диффузионно контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов / Новосибирск: Наука, 1998
- [21] Браун Р., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / М.: Мир, 1983
- [22] Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / М.: Высшая школа, 1993