

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 539.3

PACS numbers: 61.46.+w, 64.60.Mu, 64.60.Qb, 64.75.+g, 65.50.+m, 81.30.Mh, 82.60.Nh

**А. М. Гусак, А. С. Ширинян**

Черкасский государственный университет, кафедра теоретической физики  
Украина, 18017 Черкассы, бульв. Шевченко, 81

## КОНКУРЕНТНЫЙ РАСПАД В МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ

*Исследуется процесс конкурентного зародышеобразования двух промежуточных фаз и распада в малой частице с учетом истощения среды. Данная задача решена в рамках классического подхода представлением термодинамического потенциала в пространстве концентраций и размеров зародышей. Показано, что в зависимости от размеров частицы и отношения термодинамических параметров материнской и промежуточных фаз возможны следующие ситуации: 1) полный запрет распада; 2) образование и полная стабилизация метастабильной фазы; 3) относительная стабилизация метастабильной фазы с задержкой ее превращения в стабильную фазу; 4) возникновение и рост стабильной фазы, при котором метастабильная фаза вообще не появляется; 5) квазитрехфазное равновесие.*

*Досліджується процес конкурентного зародкоутворення двох проміжних фаз та розпаду в малій частинці з урахуванням збіднювання середовища. Задачу розв'язано у рамках класичного підходу зображенням термодинамічного потенціалу в просторі концентрацій та розмірів зародків. Показано, що в залежності від розмірів частинки й відношення термодинамічних параметрів материнської та проміжної фаз можливі такі ситуації: 1) повна заборона розпаду; 2) утворення та повна стабілізація метастабільної фази; 3) відносна стабілізація метастабільної фази з затримкою її перетворення у стабільну фазу; 4) виникнення та зростання стабільної фази, при якому метастабільна фаза взагалі не з'являється; 5) квазитрифазна рівновага.*

*The competitive nucleation of two intermediate phases and decomposition in a small particle is studied taking into account of concentration depletion of the parent phase. The problem is solved within the frame of classic method by the representation of thermodynamic potential in the concentration and nucleus-size space. It is shown that, depending on the particle size and thermodynamic parameters of parent and intermediate phases, there exist the following possible situations: 1) total prohibition of decomposition; 2) formation and total stabilization of metastable phase instead of stable one; 3) relative stabilization of metastable phase with the temporary delay of its transformation into the stable phase; 4) formation and growth of stable phase, when the metastable phase does not appear at all; 5) quasi-three-phase equilibrium.*

**Ключевые слова:** потенциал Гиббса, зародышеобразование новой промежуточной фазы, малая частица, поверхностное натяжение, метастабильная и стабильная фазы.

### 1. Введение

Как известно, переход к ультрадисперсным и нанометрическим системам открывает новые возможности для управления фазовым составом и другими свойствами материалов. Даже для чистых веществ уменьшение размеров частиц может приводить к изменению кристаллических модификаций, аморфизации,

изменению температуры плавления, поверхностного натяжения и т. д. [1]. Еще разнообразнее становятся физические свойства при уменьшении размеров пересыщенных сплавов. При этом размеры критических зародышей новообразующихся фаз имеют тот же порядок величины, что и сами частицы. Естественно, этот факт должен существенно изменить термодинамику распада. Последние достижения

дифференциальной сканирующей калориметрии [2] позволяют в деталях проследить за начальными стадиями твердофазных реакций, в том числе за образованием и ростом зародышей, что делает задачи описания распада в малых объемах (наночастицах) актуальными.

Как известно, ограниченность объема распадающегося сплава может существенно изменить как скорость, так и результат распада. В частности, при распаде пересыщенного раствора в малой частице радиусом  $R$  с выделением промежуточной фазы 1 высота барьера зародышеобразования (нуклеационного барьера) растет с уменьшением размера частицы  $R$ , а для достаточно малых частиц становится бесконечной (распад запрещен) [3–6].

В работе [4] метод Кана—Хиллиарда—Хачатуряна был обобщен на двухфазные малые частицы. Вариация функционала Гиббса при этом дает уравнение Эйлера—Лагранжа, решение которого определяет одновременно и вид экстремального концентрационного профиля и эффективный размер критического зародыша новой фазы. Такой подход привел к качественно аналогичному результату — к запрету распада в достаточно малых частицах. Физическая причина зависимости высоты барьера зародышеобразования от размера частицы состоит в истощении материнской фазы в результате образования зародыша (в стандартной теории считается, что изменение состава равномерно распределяется по бесконечному

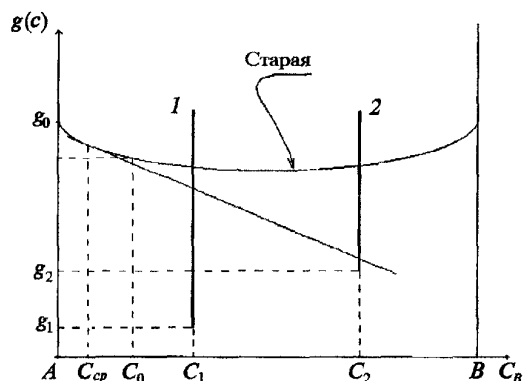


Рис. 1. Концентрационные зависимости потенциала Гиббса на один атом для трехфазной системы. Рассматривается распад «старой» фазы, пересыщенной относительно выделения фаз 1 или 2

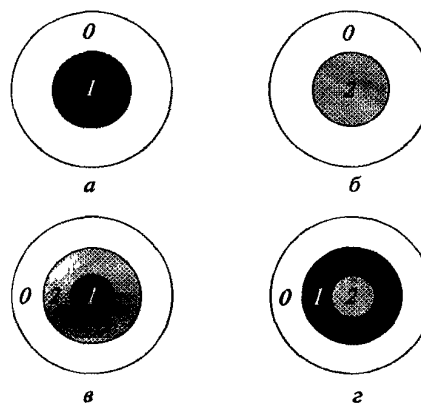


Рис. 2. Моды фазовых превращений и роста новых фаз в центре малой частицы: а — зародышеобразование фазы 1; б — рождение фазы 2; в, г — конкурентное образование фаз 1 и 2

объему и поэтому пренебрежимо мало).

Часто при распаде пересыщенного раствора могут возникать, как минимум, две фазы, одна из которых (фаза 2) является метастабильной для данной исходной концентрации сплава (см. рис. 1). Такая ситуация имеет место, например, для пересыщенного раствора лития в алюминии, при этом фаза 1 — это  $Al_1Li_1$ , фаза 2 —  $Al_3Li_1$ .

В данной работе мы проанализируем возможность конкурентного распада в малых объемах с учетом истощения родительской фазы в предположении ступенчатого распределения концентрации. Интересно выяснить, как влияет малость объема материнской фазы на такой конкурентный распад.

Можно ожидать интересных возможностей в случае, когда фаза 2 имеет меньший стимул превращения, но при этом меньшую поверхностную энергию. Даже если образование новых фаз начинается в центре частицы, можно в принципе рассматривать несколько режимов превращений (см. рис. 2).

Заметим, что конфигурация, представленная на рис. 2, г, может быть получена путем перестановки индексов в конфигурации на рис. 2, в, определяющих номер новой фазы, расположение выгодной и невыгодной фаз согласно диаграмме. Поэтому достаточно проследить при всех возможных параметрах режимы зародышеобразования (рис. 2, а–в).

## 2. Формулировка модели

Для исследования возможных путей превращения используем идею, близкую к методу молекулярной статики в микроскопической теории диффузии [7]. В указанном методе вводится координата реакции, определяемая как разность координат мигрирующего атома и центра масс «ворот», через которые он проходит. Эта координата непрерывно изменяется от одного равновесного положения (до скачка) до другого (после скачка). При каждом фиксированном промежуточном значении координаты реакции системе предоставляется возможность релаксировать к конфигурации, соответствующей минимуму потенциальной энергии. Получающаяся при этом зависимость энергии оптимальных конфигураций от координаты реакции имеет максимум, который в полном  $(3N + 1)$ -мерном пространстве «энергия +  $3N$  координат» является минимаксом, т. е. седловой точкой. Высота указанного максимума трактуется как энергия активации диффузионного скачка.

В нашем случае роль потенциальной энергии будет играть потенциал Гиббса сферической частицы радиусом  $R$ , внутри которой образовались две или одна промежуточные фазы, возможное размещение которых указано на рис. 2. В качестве координаты реакции мы выбираем концентрацию компонента  $B$  в непревращенной части материнской фазы  $C_{cp}$ . (Другой возможной координатой реакции могло бы быть абсолютное количество атомов  $B$ , оставшихся в материнской фазе.) Предполагаем, что при фиксированной координате реакции размер образовавшихся новых фаз соответствует минимуму потенциала Гиббса (минимум со связью). Естественно, как и в случае молекулярной статики, остается открытым вопрос, сможет ли система кинетически обеспечить указанную квазиравновесность процесса. Строгий ответ на этот вопрос может быть дан лишь при решении кинетических уравнений типа Фоккера—Планка. Здесь мы ограничимся термодинамическим анализом, предполагая, что полученные барьеры превращений являются граничными оценками.

Другая идея, которая используется в данной статье, заключается в самом понятии экстремального состояния системы с двумя взаимодействующими зародышами. Очевидно, в общем случае мы не имеем права использовать понятие критического зародыша каждой из фаз безотносительно к другой конкурирующей фазе. Вместо этого необходимо вводить понятие критического (седлового) состояния для всей системы в целом. Такой подход является промежуточным между классической теорией зародышеобразования, где потенциал Гиббса предстает собой функцию размеров зародыша, и теорией Кана—Хиллиарда, где потенциал Гиббса является функционалом распределений концентрации, а критическое состояние — седловой точкой в бесконечномерном конфигурационном пространстве.

В нашем случае трехфазной системы конкуренция между двумя новыми фазами приводит к их взаимодействию (в первую очередь посредством перераспределения вещества). Поэтому потенциал Гиббса рассматривается как функция размера одной из фаз и константы реакции с учетом истощения материнской фазы, а нуклеационный барьер соответствует седловой точке двумерной поверхности потенциала Гиббса.

Исходными уравнениями будут выражения для закона сохранения вещества

$$C_0 V = C_1 V_1 + C_2 V_2 + C_{cp}(V - V_1 - V_2) \quad (1)$$

и для потенциала Гиббса трехфазной ограниченной системы

$$\Delta G = nV_1 g_1 + nV_2 g_2 + n(V - V_1 - V_2)g_0(C_{cp}) - nVg_0(C_0) + \Delta G_{пов} \quad (2)$$

Конкретный вид поверхностной энергии зависит от конфигурации (см. рис. 2), а именно:

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta G_{пов} &= 4\pi R_1^2 \sigma_{10}; \\ \text{б) } \Delta G_{пов} &= 4\pi R_2^2 \sigma_{20}; \\ \text{в) } \Delta G_{пов} &= 4\pi R_1^2 \sigma_{12} + 4\pi R_2^2 \sigma_{20} \text{ для } R_1 < R_2; \\ \text{г) } \Delta G_{пов} &= 4\pi R_2^2 \sigma_{21} + 4\pi R_1^2 \sigma_{10} \text{ для } R_2 < R_1. \end{aligned} \quad (3)$$

В формулах (1)–(3)  $C_0$  — начальная концен-

трация раствора;  $C_{cp}$  — концентрация, измененная вследствие зародышеобразования;  $V_1$ ,  $V_2$  — объемы зародышей;  $V$  — объем частицы;  $n$  — число атомов в единице объема, которое ниже мы считаем одинаковым для всех фаз;  $\sigma_{10}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела между фазой 1 и материнской;  $\sigma_{20}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела между фазой 2 и материнской;  $\sigma_{21} = \sigma_{12}$  — натяжение на границе между новыми фазами. В формуле (2) мы пренебрегаем вкладом упругих напряжений, считая, что система успевает релаксировать.

При этом материнская фаза считается идеальным твердым раствором с нулевой энергией смещения (учитывая, что рассматриваемые пересыщения в этой фазе будут малыми), т. е.

$$g_0(C) = g_0 + kT \ln(C) + kT(1 - C) \ln(1 - C), (4)$$

а обе промежуточные фазы считаются точечными (см. рис. 1) со строго заданной стехиометрией  $C_1$ ,  $C_2$  и соответствующими величинами удельных потенциалов Гиббса  $g_1$ ,  $g_2$  (энергии Гиббса на один атом). Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Таким образом, потенциал Гиббса в нашей системе является функцией размеров новых фаз и концентрации в материнской фазе как координаты реакции. Учет закона сохранения (1) позволяет связать между собой указанные переменные. При этом размер частицы является параметром задачи.

Подробное решение задачи для случаев *a* или *b* было уже сделано авторами [3, 4], где учет истощения приводил к возможности существования метастабильных состояний системы, частичному или полному распаду, а также запрету распада в зависимости от размера частицы и пересыщения. Ниже мы не будем останавливаться на этих результатах.

В представленной работе конфигурация, соответствующая минимуму потенциала Гиббса при фиксированной координате реакции, находилась не дифференцированием, а прогонкой по всем возможным значениям переменных. Численные расчеты показали, что при любом значении координаты реакции ми-

нимум потенциала Гиббса достигается, когда в системе остается лишь одна из промежуточных фаз, — никогда «не выживают» обе фазы (одно важное исключение будет указано ниже). Поэтому далее детально рассматриваются одновременно варианты *a* и *b*, как предельные для случаев *v* и *z* на рис. 2. При этом считается, что система выбирает тот вариант (при каждой фиксированной координате реакции), для которого потенциал Гиббса меньше.

### 3. Результаты

В зависимости от набора параметров задачи можно выделить три характерных режима эволюции системы с обеднением материнской фазы. Везде ниже, если нет специальных оговорок, натяжение на границе между новыми фазами выбиралось из условия непрерывного перехода  $\sigma_{12} + \sigma_{20} = \sigma_{10}$ . Мы увидим, что выбор значения  $\sigma_{12}$  может изменить картину поведения. Однако, чтобы упростить качественное рассмотрение, примем это условие.

Квазистатическая эволюция системы с изменением координаты реакции (уменьшением  $C_{cp}$ ) определяется соотношением стимулов превращения и поверхностных натяжений. Можно выделить следующие качественно различные случаи.

**Случай 1.**  $\sigma_{10} < \sigma_{20}$  и  $g_1 < g_2$  (точнее,  $|g_1| > |g_2| - \left| \frac{\partial g_0(C)}{\partial C} \right|_{C_0} (C_2 - C_1)$ ) — появившаяся фаза выгодна и по фазовой диаграмме, и легче обрывается, преодолевая более низкий барьер.

При достаточно малом поверхностном натяжении между стабильной фазой 1 и материнской фазой на каждом шаге эволюции эта фаза оказывается выгодней — ее нуклеационный барьер ниже, а абсолютный минимум более глубок, чем при возникновении второй фазы (рис. 3 — путь эволюции соответствует движению против оси абсцисс). В этом случае все определится диаграммой на рис. 1, причем поведение малой системы аналогично превращениям в бесконечной среде. В результате система с конфигурацией *v* перейдет к конфигурации *a*, в эксперименте будет наблю-

даться конфигурация *a* с окончательным составом в точке *B* рис. 3.

Например, при  $n = 7 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $g_0 = -8 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ ,  $C_0 = 0,03$ ,  $kT = 7 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ ,  $R = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ ,  $\sigma_{10} = 0,25 \text{ Дж/м}^2$ ,  $g_1 = -3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $C_1 = 0,6$ ,  $\sigma_{20} = 0,3 \text{ Дж/м}^2$ ,  $g_2 = -2,6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $C_2 = 0,5$  полученные результаты представлены на рис. 3.

**Случай 2.**  $\sigma_{10} \gg \sigma_{20}$  и  $g_1 < g_2$  — фаза 1 в массивном образце выгоднее, но труднее зарождается.

При большом поверхностном натяжении стабильной фазы 1 ее нуклеационный барьер выше, чем у фазы 2. Более того, абсолютный минимум для частицы фазы 2 достигается раньше (по пути эволюции справа налево), чем фаза 1 станет выгоднее (рис. 4). При этом двухфазное состояние «0+2» оказывается окончательным стабильным состоянием, а фаза 1 вообще невыгодно появляться ни на одном этапе эволюции вплоть до достижения абсолютного минимума (точка *B* на рис. 4). Естественно, для такого режима нужны достаточно малые размеры всей системы — в бесконечной системе фаза 1 рано или поздно появится. Со-

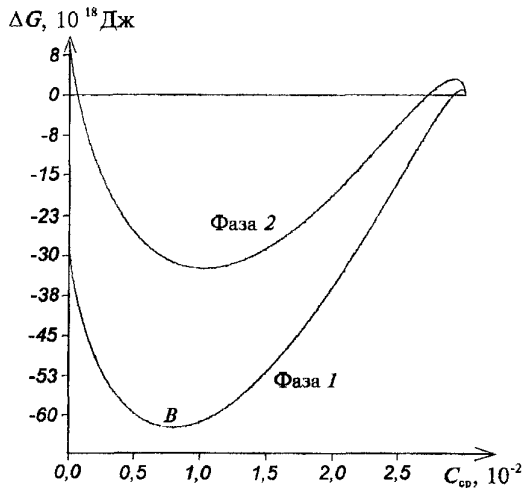


Рис. 3. Зависимости изменения потенциала Гиббса от истощения матрицы для случая полного подавления фазы 2 стабильной фазой 1. Барьер зародышеобразования для фазы 2 равен  $\Delta G = 2,97 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$  при  $C_{cp} = 0,0292$  и радиусе критического зародыша  $R_2 = 1,55 \times 10^{-9} \text{ м}$ , а для фазы 1 соответственно  $\Delta G = 1,04 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ ,  $C_{cp} = 0,02974$ ,  $R_1 = 10^{-9} \text{ м}$ . Значения минимумов достигаются для фазы 2 при  $\Delta G = -3,239 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$  в точке  $C_{cp} = 0,01$  и  $R_2 = 4,51 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , а для фазы 1 — при  $\Delta G = -6,225 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$ , когда  $C_{cp} = 0,00788$  и  $R_1 = 4,35 \cdot 10^{-9} \text{ м}$

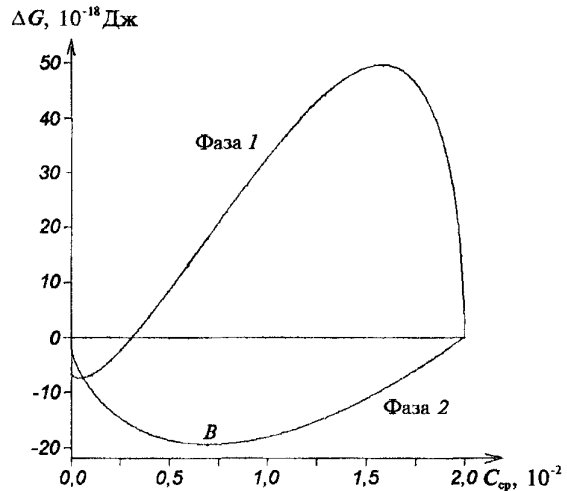


Рис. 4. Зависимости изменения потенциала Гиббса от истощения матрицы для режимов *a* и *b* — случай полного подавления фазы 1 фазой 2. Параметры и полученные значения указаны в основном тексте

гласно флуктуационной теории зарождения фаза 1 могла бы появиться с соответствующей вероятностью в такой малой частице в конфигурации *a*, если бы не было фазы 2 на фазовой диаграмме. Фактически указанный случай есть аналогом запрета распада с выделением одной фазы [3, 4, 6], только в нашем случае фаза 1 подавлена, а фаза 2 — нет, причем вторая фаза «помогает» малой частице подавить в общем более выгодную фазу 1 (см. диаграмму на рис. 1). В результате в малой частице произойдет распад на невыгодную по диаграмме фазу 2 и истощенную материнскую фазу.

Определим размер частицы материнской фазы и соответствующие параметры:  $n = 6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $g_0 = -10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $C_0 = 0,02$ ,  $kT = 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $R = 10^{-8} \text{ м}$ . Фазе 1 соответствуют параметры:  $\sigma_{10} = 2,02 \text{ Дж/м}^2$ ,  $g_1 = -5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $C_1 = 0,3$ , фазе 2:  $\sigma_{20} = 0,02 \text{ Дж/м}^2$ ,  $g_2 = -4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $C_2 = 0,6$ . В случае одновременного сосуществования обеих фаз примем  $\sigma_{21} = 2 \text{ Дж/м}^2$ .

При выбранных выше параметрах фазе 1 соответствует барьер зародышеобразования  $\Delta G = 4,96 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$  при  $C_{cp} = 0,01589$  и  $R_1 = 2,45 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , а для фазы 2 он фактически отсутствует (очень мал). Значения минимумов достигаются для фазы 1 при  $\Delta G = -7,44 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ ,  $C_{cp} = 0,00043$  и  $R_1 = 4,03 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , а для фазы

2 при  $\Delta G = -1,96 \cdot 10^{-17}$  Дж,  $C_{cp} = 0,00704$  и  $R_2 = 2,8 \cdot 10^{-9}$  м (точка *B* на рис. 4).

Здесь необходимо включить также и те случаи, когда появление фазы 1 невозможно даже в отсутствие фазы 2. Например, при малых размерах частицы (в нашем случае при  $R \leq 50$  нм) эмбрионы новой фазы 1 будут всегда докритическими. Как показано на рис. 5, это может быть при больших  $\sigma_{10}$ .

При  $n = 8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $g_0 = -5 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $C_0 = 0,04$ ,  $kT = 8 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $R = 1,4 \cdot 10^{-8}$  м,  $\sigma_{10} = 1,4$  Дж/м<sup>2</sup>,  $g_1 = -3,6 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $C_1 = 0,7$ ,  $\sigma_{20} = 0,52$  Дж/м<sup>2</sup>,  $g_2 = -2,7 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $C_2 = 0,62$ ,  $\sigma_{21} = 0,88$  Дж/м<sup>2</sup> мы видим на рис. 5, что переход от фазы 2 к фазе 1 невозможен (кривые  $\alpha$ ). Фазе 2 соответствует барьер зародышеобразования  $\Delta G = 1,11 \cdot 10^{-17}$  Дж (точка *Q*) при  $C_{cp} = 0,0373$  и  $R_2 = 2,32 \cdot 10^{-9}$  м, а для фазы 1 имеется барьер (точка *P*, рис. 5) для перехода в возможное метастабильное состояние системы (точка *E*, рис. 5) с конфигурацией  $\alpha$ , когда  $\Delta G = 4,62 \cdot 10^{-17}$  Дж,  $C_{cp} = 0,03413$ ,  $R_1 = 2,9 \cdot 10^{-9}$  м. Значение абсолютного минимума (точка *B*, рис. 5) достигается при  $\Delta G = -3,87 \cdot 10^{-18}$  Дж,  $C_{cp} = 0,022$  и  $R_2 = 4,35 \cdot 10^{-9}$  м, когда в системе имеется только фаза 2.

При  $\sigma_{10} \geq 1,62$  Дж/м<sup>2</sup> исчезает даже локальный минимум (кривая  $\beta$  на рис. 5), т. е. зародышеобразование фазы 1 подавлено даже в

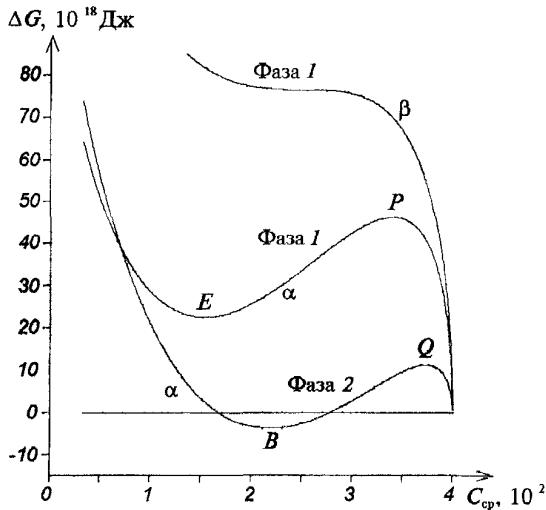


Рис. 5. Зависимости изменения потенциала Гиббса от истощения матрицы в режиме  $\alpha$ ,  $\beta$  для случая, когда фаза 1 имеет только локальный минимум ( $\alpha$ ) или вообще подавлена ( $\beta$ ) даже в отсутствие фазы 2. Параметры представлены в тексте

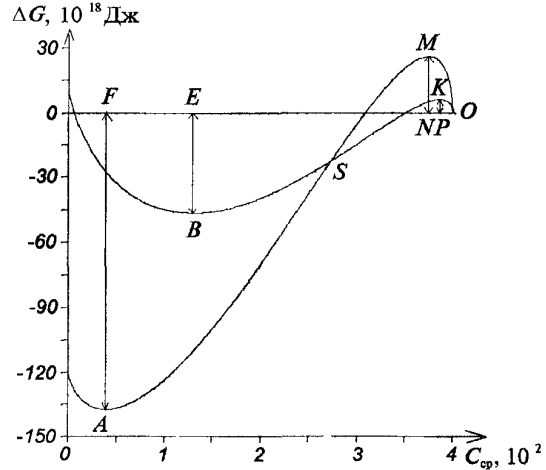


Рис. 6. Зависимость изменения потенциала Гиббса от истощения матрицы для случая смены режимов. Барьер зародышеобразования  $KP$  для фазы 2 равен  $\Delta G = 6,1 \cdot 10^{-18}$  Дж при  $C_{cp} = 0,0386$  и радиусе критического зародыша  $R_2 = 1,73 \cdot 10^{-9}$  м, а для фазы 1 соответственно  $\Delta G = 2,6 \cdot 10^{-17}$  Дж,  $C_{cp} = 0,0374$ ,  $R_1 = 2,32 \cdot 10^{-9}$  м. Значения минимумов достигаются в точках: для фазы 2  $\Delta G = -4,66 \cdot 10^{-17}$  Дж,  $C_{cp} = 0,013$  при  $R_2 = 4,56 \cdot 10^{-9}$  м, а для фазы 1 при  $\Delta G = -1,37 \times 10^{-16}$  Дж,  $C_{cp} = 0,0039$ , когда  $R_1 = 5,4 \cdot 10^{-9}$  м

дышеобразование фазы 1 подавлено даже в отсутствие фазы 2.

**Случай 3.**  $\sigma_{10} > \sigma_{20}$  и  $g_1 < g_2$ .

В определенной области параметров возможна смена режима на каком-то промежуточном этапе эволюции. Как видно из рис. 6, реальна ситуация, когда метастабильная фаза 2 с меньшим барьером образуется на начальной стадии истощения матрицы, но в некоторой точке *S* до достижения минимума фаза 1 становится выгоднее. При этом следует иметь в виду, что для перехода от ветки 2 к ветке 1 в точке *S* система должна преодолеть дополнительный барьер  $\Delta G_{12}$ . Преодолеваемый при этом барьер не виден на рис. 6. Если этот дополнительный барьер достаточно высок, то система оказывается как бы в ловушке: вначале она идет по пути *OKS* наименьшего сопротивления (низкий барьер фазы 2), а затем оказывается перед высоким барьером в точке *S*, который может резко замедлить или сделать практически невозможным переход к более выгодной фазе 1.

Рассмотрим частицу со значениями параметров  $n = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $g_0 = -8 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $C_0 =$

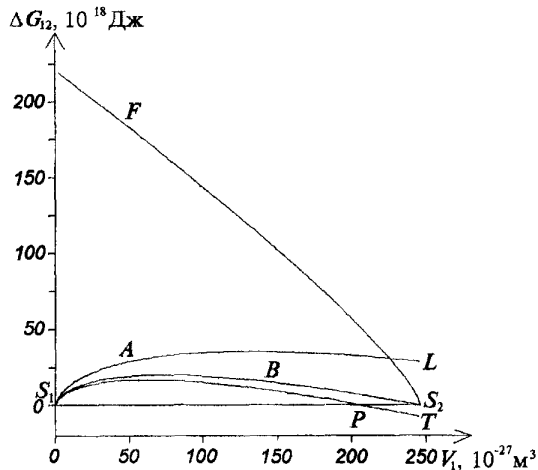


Рис. 7. Зависимость изменения потенциала Гиббса при смене режимов от объема  $V_1$  новой фазы 1 для разных значений поверхностных натяжений  $\sigma_{12}$  между новыми фазами при фиксированном истощении матрицы  $C_{cp} = 0,027325$

$= 0,04$ ,  $kT = 8 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $R = 1,2 \cdot 10^{-8}$  м для материнской фазы и  $\sigma_{10} = 1,2$  Дж/м<sup>2</sup>,  $g_1 = -3,1 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $C_1 = 0,4$ ,  $\sigma_{20} = 0,5$  Дж/м<sup>2</sup>,  $g_2 = -2,8 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $C_2 = 0,5$  для новых фаз. При этом  $\sigma_{21} = 0,7$  Дж/м<sup>2</sup>, так что  $\sigma_{12} + \sigma_{20} = \sigma_{10}$ .

Получаем (см. рис. 6), что  $MN = 2,6 \cdot 10^{-17}$  Дж,  $KP = 6,1 \cdot 10^{-18}$  Дж,  $AF = -1,37 \cdot 10^{-16}$  Дж,  $BE = -4,66 \times 10^{-17}$  Дж. Самой точке  $S$  на рис. 6 соответствуют значения  $C_{cp} = 0,027325$ ,  $\Delta G = -2,255 \cdot 10^{-17}$  Дж и величины размеров новых фаз.

Проследим, как влияет значение поверхностного натяжения  $\sigma_{12}$  между новыми фазами на переход  $2 \rightarrow 1$  в точке  $S$ . При этом откажемся от предположения  $\sigma_{12} + \sigma_{20} = \sigma_{10}$ . В представленной работе мы анализируем только термодинамику такого превращения, не приводя кинетическое рассмотрение. Такая кинетическая задача будет представлена в последующих работах. Мы для последующих рассуждений воспользуемся хорошо известной интерпретацией, предложенной Странским и Тотомановым, согласно которой, из двух новых фаз появится та, у которой барьер образования меньше.

Мы понимаем, что расшифровка точки  $S$  перехода режимов роста, представленная ниже, может не соответствовать реальному процессу. Тем не менее интересно проследить за результатами, выбрав один из возможных путей

эволюции.

На рис. 7 показан переход  $2 \rightarrow 1$ , соответствующий точке  $S$  на рис. 6. Линия  $S_1S_2$  на рис. 7 является уровнем отсчета и характеризует точку  $S$  на рис. 6. Точка  $S_1$  характеризует новую фазу 2 с величиной размера  $R_2 = 3,59 \cdot 10^{-9}$  м ( $R_1 = 0$ ), а точке  $S_2$  соответствует фаза 1, где фаза 2 полностью поглотится фазой 1 и при этом  $R = 3,89 \cdot 10^{-9}$  м. Графики  $S_1AL$ ,  $S_1BS_2$ ,  $S_1PT$  связаны с ростом переменной  $R_1$  (переменная  $R_2$  определяется автоматически из (1)). А именно, фаза 1, зародившись внутри фазы 2 (так как поверхностное натяжение  $\sigma_{10} > \sigma_{20}$ ), должна вырасти за ее счет при неизменном составе родительской фазы (при выполнении условия квазиравновесности). График  $FS_2$  отвечает моде зародышеобразования (см. рис. 2, e) и соответствует зарождению фазы 1 на поверхности фазы 2, на границе между старой фазой и метастабильной фазой 2.

При указанных выше параметрах график  $FS_2$  построен для  $\sigma_{12} = 0,66$ , график  $S_1AL$  — для  $\sigma_{12} = 0,85$ , график  $S_1BS_2$  — для  $\sigma_{12} = 0,7$ . Нижний график  $S_1PT$  при  $\sigma_{12} = 0,66$  соответствует квазитрехфазной системе (см. ниже).

Из общих соображений можно сделать три замечания.

Для всех  $\sigma_{12} > \sigma_{12}^* = 0,7015$   $MN < KP + \Delta G_{12}$ , поэтому рождение фазы 1 подавлено, т. е. вновь возникает пробка, аналогичная случаю 2, рассмотренному выше: система в конце концов будет находиться в точке равновесия  $B$ , а путь эволюции проходит далее через участок  $SB$  на рис. 6 (см. уточнение ниже).

Для всех  $\sigma_{12} = \sigma_{12}^*$   $MN = KP + \Delta G_{12}$ . Рождение фазы 1 равновероятно (точнее, определяется тем же эффективным барьером) как в конфигурации  $a$ , так и через фазу 2 в конфигурации  $e$ . Условие  $MN = KP + \Delta G_{12}$  достигается при  $\sigma_{12} = \sigma_{12}^* = 0,7015 \approx \sigma_{10} - \sigma_{20}$ , при этом  $\Delta G_{12}^* = 1,993 \cdot 10^{-17}$  Дж.

Для всех  $\sigma_{12} < \sigma_{12}^*$   $MN > KP + \Delta G_{12}$ . В принципе все будет определяться фазовой диаграммой на рис. 1. Характерно при этом, что системе выгодней родить фазу 1 не непосредственно, а через фазу 2.

Рассмотрим случай  $\sigma_{12}^* > \sigma_{12} > \sigma_{10} - \sigma_{20}$ . Предположим, что система с конфигурацией  $e$  на

рис. 2 преодолет барьер  $\Delta G_{12}$ . В конце такого перехода наличие двух поверхностей  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{20}$  термодинамически невыгодно (точка  $L$  на рис. 7 находится выше точки  $S_2$ ), поэтому они «схлопнутся» в одну с натяжением  $\sigma_{10}$ . Этот результат — поглощение поверхностей будет и в случае, когда  $\sigma_{12} > \sigma_{12}^*$ .

Интересна ситуация, когда  $\sigma_{12} < \sigma_{10} - \sigma_{20}$ . В этом случае конфигурация  $\epsilon$  приводит к указанному выше исключению, когда будут сосуществовать сразу обе новые фазы одновременно, причем вторая фаза в виде тонкой прослойки, и такие состояния выгодней. Как видно из рис. 7, начиная с определенного момента (точка  $P$  на рис. 7), такая конфигурация становится выгодней, чем конфигурация  $a$ . Это и есть указанное исключение. При этом существование сразу двух границ для системы более выгодно (точка  $T$  на рис. 7), чем одна (точка  $S_2$  на рис. 7) в режиме зародышеобразования  $a$ . Заметим, что этот факт в эксперименте может проявляться как сегрегация  $B$  на межфазной границе «1—0».

Рассмотренная выше возможность стабилизации квазитрехфазной системы, в которой одна из фаз присутствует в виде формально бесконечно тонкой прослойки, является весьма экзотической и, насколько нам известно, пока не наблюдалась в эксперименте. К тому же рост фазы 1 изнутри фазы 2 предполагает диффузию компонента  $A$  из обедненной материнской фазы через прослойку фазы 2, также менее богатую компонентом  $A$ , чем фаза 1. С точки зрения кинетики такой процесс маловероятен, хоть и приводит к минимизации потенциала Гиббса. Более естественной представляется ситуация (линия  $FS_2$  на рис. 7), когда в состоянии  $S$  островки фазы 1 зарождаются на сформированной ранее межфазной границе «2—0» и разрастаются вдоль этой границы, формируя исходную прослойку фазы 1 (режим зародышеобразования на рис. 2,  $z$ ) как при обычной реакционной диффузии в диффузионной паре «2—0». Конечно, этот процесс связан с преодолением нуклеационного барьера. В нашем квазистатическом методе стадия разрастания островков не прослеживается, а соответствующий барьер выглядит как скачок,

связанный с созданием двух межфазных областей вместо одной (точка  $F$  на рис. 7). Однако величина такого барьера достаточно велика по сравнению с соответствующими значениями в других режимах появления и роста, в частности, при выбранных выше параметрах для  $\sigma_{12} = 0,7$  получаем  $\Delta G_{12} = 2,25 \cdot 10^{-16}$  Дж и  $MN < KP + \Delta G_{12}$ . В дальнейшем прослойка фазы 1 растет, постепенно съедая первичную фазу 2. В результате никакого двойного слоя не остается, а система приходит в состояние  $S_2$  на рис. 7.

Таким образом, после возникновения одной из фаз возможность появления второй всегда существенно зависит от величины  $\sigma_{12}$ , значение которой является дополнительной преградой (энергетическим барьером) для системы на пути к термодинамическому равновесию. Даже в случае выгоды одной из фаз ее появление через вторую фазу будет невозможным, если величина  $\sigma_{12}$  будет достаточно велика. Это особенно актуально для фаз с приблизительно равными  $\sigma_{10}$ ,  $\sigma_{20}$  и не сильно отличающимися  $g_1$  и  $g_2$ .

С другой стороны, при  $\sigma_{12} < \sigma_{10} - \sigma_{20}$  переход  $2 \rightarrow 1$  сопровождается в конце наличием двух поверхностей, а при  $\sigma_{12} \approx 0$  он даже облегчен по сравнению с непосредственным появлением фазы 1 с большим натяжением  $\sigma_{10}$ .

Рассмотрим еще одну возможность дополнительного превращения  $2 \rightarrow 1$ . При существенном дополнительном барьере  $\Delta G_{12}$ , вероятнее всего, система пройдет путь  $SB$  и остановится в точке метастабильного равновесия  $B$ . Поэтому определим еще раз критическое значение поверхностного натяжения  $\sigma_{12}^*$  между новыми фазами, при котором возможен переход  $2 \rightarrow 1$  в точке  $B$ . Интересно, что величина поверхностного натяжения  $\sigma_{12}^*$  для энергетического барьера  $\Delta G_{12}^*$  в точке  $B$  отличается от соответствующей величины для барьера в точке  $S$ . Для выбранных выше параметров критическое поверхностное натяжение  $\sigma_{12}^* = 0,7112$ , т. е. увеличивается. При этом все рассуждения, связанные с преодолением дополнительного барьера  $\Delta G_{12}$ , сохраняют силу и в этом случае.

Заметим, что сам переход  $2 \rightarrow 1$  в точке  $B$  про-



ходит через потенциальный барьер  $\Delta G_{12}^*$ , например, когда  $R_1 = 2,584 \cdot 10^{-9}$  м,  $R_2 = 4,6315 \cdot 10^{-9}$  м в режиме зародышеобразования на рис. 2, в. Это состояние можно считать одним из критических состояний системы, где формально сосуществуют сразу два зародыша новой фазы.

#### 4. Выводы

В зависимости от размера малой частицы, исходной степени пересыщения и температуры распад пересыщенного раствора с учетом конкуренции фаз может дать полный спектр всех возможных конечных состояний (включая стабилизацию метастабильных фаз), что в принципе дает инструмент управления фазовым составом нанодисперсных сплавов.

Указанные результаты, кроме малых частиц, могут быть применимы к массивным образцам

в случае множественного одновременного зародышеобразования промежуточных фаз с расстояниями между нуклеационными центрами порядка десятков нанометров.

1. Э. Л. Хагаев // УФН — 1992. — 162, № 9. — С. 49.
2. С. Michaelsen, K. Barmak, T. P. Weihs // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1997. — No. 30. — P. 3167.
3. А. М. Гусак, А. С. Ширинян // Металлофизика и новейшие технологии. — 1998. — 20, № 6. — С. 40.
4. А. С. Ширинян, А. М. Гусак // УФЖ. — 1999. — 44, № 7. — С. 883.
5. А. Christensen, P. Stoltze, J. K. Norskov // J. Phys.: Condens. Matter — 1995 — No. 7. — P. 1047.
6. F. P. Ludwig, J. Schmelzer // J. Colloid Interface Sci. — 1996. — No. 181. — P. 503.
7. Diffusion in Solids / Ed. by A. S. Nowick, J. J. Burton. — New York; San Francisco; London: Acad. press, 1975. — P. 74.

Получено 24.06.1999