

МЕТАЛЛОФІЗИКА И НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 32, № 5; травень, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Редакционные объявления	Информация для иностранных подписчиков Информация для авторов	V VII
Строение и свойства наноразмерных и мезоскопических материалов	<i>Коноплюк С. М., Кокорин В. В., Перекос А. Е., Надутов В. М., Козлова Л. Е.</i> Ферромагнитные наночастицы в лентах, изготовленных центробежным выдавливанием из расплава Cu-Mn-Al	571
Взаимодействия излучения и частиц с конденсированным веществом	<i>Сидорченко И. М., Нищенко М. М., Шевченко Н. Я., Ткаченко В. Г., Кондрашов А. И.</i> Лазерно-стимулированная электронная эмиссия с поверхности сплавов алюминия	581
Металлические поверхности и плёнки	<i>Нищенко М. М., Волошко С. М., Филатова В. С., Тинькова А. А.</i> Структурная и химическая модификация поверхности сплава Co-Cr-Mo излучением YAG:Nd-лазера <i>Тоцицкий Т. А., Дмитриева А. Э.</i> Структура границ двойников в электролитических пленках никеля <i>Штапенко Э. Ф., Заблудовский В. А.</i> Изменение аксиальной текстуры в процессе роста при электрокристаллизации ГЦК-металлов <i>Клецкий С. В.</i> Особенности восходящей диффузии в тонкой растущей пленке тройного сплава	591 603 611 619
Дефекты кристаллической решётки	<i>Гусак А. М., Подолян О. М.</i> Модель начальной стадии роста промежуточной фазы с сильной концентрационной зависимостью коэффициента диффузии <i>Ширина А. С., Белгородский Ю. С.</i> Влияние размерной зависимости коэффициента гетеродиффузии на рост нанофазы в бинарной твердофазной системе <i>Куцевская Н. Ф., Перекос А. Е., Уварова И. В., Войнаш В. З., Куцевский А. Е., Рудь Н. Д.</i> Термохимические по-	629 637

СОДЕРЖАНИЕ № 5 (т. 32)

	рошки железа: получение, структура, дисперсность, фазовый состав	655
	<i>Озюрек Д., Тункэй Т.</i> Исследование характеристик спекания титановых композитов, упрочненных 15% TiB_2	663
Физика прочности и пластичности	<i>Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А.</i> Роль упругой деформации в определении механических свойств материалов методом автоматического индентирования	673
	<i>Балицкий А. А., Колесников В. А., Вус О. Б.</i> Триботехнические свойства азотистых марганцевых сталей в условиях трения качения при добавлении в зону контакта порошков $(GaSe)_xIn_{1-x}$	685
	<i>Стебленко Л. П., Крит А. Н., Курилюк А. Н., Кобзарь Ю. Л., Науменко С. Н.</i> Особенности магнитомеханического эффекта в кристаллах кремния, обусловленные влиянием градиентного магнитного поля	697
Фазовые превращения	<i>Коваль Ю. Н., Пономарёва С. А., Онищенко М. Б.</i> Некоторые особенности фазового превращения в сплавах на основе церия	705

Наукові редактори випуску: *чл.-кор. НАН України В. Б. Молодкін, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *В. А. Татаренко*

Редактори-коректори: *О. В. Боровков, Т. О. Боровкова, Л. Я. Єрмоленко*

Технічні редактори: *Ю. В. Коломицев, В. В. Лізунов, М. В. Маніло, Г. Г. Галстян, В. С. Філатова*

Художній редактор *Ю. В. Коломицев*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютерною групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Реєстраційне свідоцтво КВ № 431 від 08.02.1994 р.

Затверджено до друку вченою радою ІМФ НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською, російською або українською мовами

Підп. до друку 31.05.2010 р. Формат 70×100/16. Папір офс. № 1. Друк різнографічний.

Ум.-друк. арк. 11,4.

Тираж 149 пр. Замовлення № 2767

Адреса редакції: Україна, 03680, МСП, Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 36, кімн. 1408

Тел.: (044) 4241221; факс: (044) 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua; mfint@imp.kiev.ua

Номер надруковано за рахунок держзамовлення згідно з «Програмою підтримки періодичних

видань НАН України» в друкарні видавничого дому «Академперіодика» НАН України

01004 Київ-4, вул. Терещенківська, 4. Тел.: (044) 2881699 / 2343299

METALLOFIZIKA

I

NOVEISHIE TEKHNOLOGII

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 32, No. 5; May, 2010

CONTENTS

Editorial	Information for Foreign Subscribers	VI
Announcements	Information for Contributors	IX
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Ferromagnetic Nanoparticles in Cu–Mn–Al Melt Spun Ribbons <i>S. M. KONOPLYUK, V. V. KOKORIN, A. O. PEREKOS, V. M. NADUTOV, and L. E. KOZLOVA</i>	571
Interactions of Radiation and Particles with Condensed Matter	Laser-Stimulated Electron Emission from the Surface of Aluminium Alloys <i>I. M. SIDORCHENKO, M. M. NISHCHENKO, M. Ya. SHEVCHENKO, V. G. TKACHENKO, and O. I. KONDRASHOV</i>	581
Metallic Surfaces and Films	Structural and Chemical Modification of Co–Cr–Mo-Alloy Surface under YAG:Nd-Laser Irradiation <i>M. M. NISHCHENKO, S. M. VOLOSHKO, V. S. FILATOVA, and A. A. TYNKOVA</i>	591
	Structure of Twins Boundaries in Electrolytic Nickel Films <i>T. A. TOCHITSKII and A. Eh. DMITRIEVA</i>	603
	The Change in Axial Texture During Growth at Electrocrystallization of F.C.C. Metals <i>Eh. F. SHTAPENKO and V. O. ZABLUDOVSKY</i>	611
	Features of Ascending Diffusion in Thin Growing Film of Ternary Alloy <i>S. V. KLETSKY</i>	619
Crystal-Lattice Defects	Model of Initial Stage of Growth of Intermediate Phase with Strong Concentration Dependence of Diffusivity <i>A. M. GUSAK and O. M. PODOLYAN</i>	629
	Impact of Size Dependence of Heterodiffusion Coefficient on Nanophase Growth in Binary Solid-Phase System <i>A. S. SHIRINYAN and Yu. S. BILOGORODSKYY</i>	637
	Thermochemical Iron Powders: Fabrication, Structure, Dispersivity, and Phase Composition	

CONTENTS, No. 5 (Vol. 32)

	<i>N. F. KUSHCHEVS'KA, A. O. PEREKOS, I. V. UVAROVA, V. Z. VOYNASH, A. E. KUSHCHEVS'KY, and N. D. RUD'</i>	655
	An Investigation of Sintering Characteristics of Reinforced with 15% TiB ₂ Titanium Composites	
	<i>D. ÖZYÜREK and T. TUNCAY</i>	663
Physics of Strength and Plasticity	Role of Elastic Deformation in Determination of Mechanical Properties of Materials by Automatic Indentation Method	
	<i>V. F. GORBAN', E. P. PECHKOV'S'KY, and S. O. FIRSTOV</i>	673
	Tribotechnical Properties of Nitrogen Manganese Steels under Rolling Friction at Addition of (GaSe) _x In _{1-x} Powders into Contact Zone	
	<i>A. A. BALITSKII, V. A. KOLESNIKOV, and O. B. VUS</i>	685
	Features of Magnetomechanical Effect in Silicon Crystals Caused by Influence of Gradient Magnetic Field	
	<i>L. P. STEBLENKO, O. M. KRIT, A. M. KURYLIUK, Iu. L. KOBZAR, and S. M. NAUMENKO</i>	697
Phase Transformations	Some Features of Phase Transformation in Cerium-Based Alloys	
	<i>Yu. M. KOVAL, S. O. PONOMARYOVA, and M. B. ONISHCHENKO</i>	705

Scientific Editors of Issue—*V. B. Molodkin*, Corresponding Member of the N.A.S. of the Ukraine; *V. A. Tatarenko*
 Executive Managing Editor—*V. A. Tatarenko*
 Executive Editors—*O. V. Borovkov, T. O. Borovkova, L. Ya. Yermolenko*
 Publishing House 'Akademperiodyka', N.A.S. of the Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine
 Telephone: +(380) 44 4241221. Fax: +(380) 44 4242561. E-mail: tatar@imp.kiev.ua, mfint@imp.kiev.ua

PACS numbers: 66.30.Dn, 66.30.Ny, 66.30.Pa, 68.35.Fx, 68.55.A-, 68.55.Nq, 81.15.Aa

Вплив розмірної залежності коефіцієнта гетеродифузії на ріст нанофази в бінарній твердофазній системі

А. С. Шірінян, Ю. С. Білогородський

*Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

Розглянуто фазовий перехід першого роду в бінарній дифузійній парі під час ізотермічного відпалу, що призводить до утворення прошарку нової проміжної фази. Припускається, що на початкових етапах росту нової фази існує взаємна кореляція між товщиною нової фази і коефіцієнтом гетеродифузії. Обговорюються різні типи залежностей ефективного коефіцієнта дифузії від товщини нової фази. Розв'язано Онзагерові термодинамічні рівняння руху атомів і одержано можливість немонотонних режимів зміни показника швидкості росту, коли швидкість росту нової фази сповільнюється і прискорюється.

Рассмотрен фазовый переход первого рода в бинарной диффузионной паре во время изотермического отжига, который приводит к образованию прослойки новой промежуточной фазы. Предполагается, что на начальных этапах роста новой фазы существует взаимная корреляция между толщиной новой фазы и коэффициентом гетеродиффузии. Обсуждаются разные типы зависимостей эффективного коэффициента диффузии от толщины новой фазы. Решены термодинамические уравнения Онзагера для движения атомов и получена возможность немонотонных режимов изменения показателя скорости роста, когда скорость роста новой фазы замедляется и ускоряется.

The first-kind phase transformation in a binary diffusion pair during the isothermal annealing, which results in formation of layer of new intermediate phase, is considered. It is assumed that, at the initial stages of the new-phase growth, there is the cross-correlation between the thickness of new phase and the heterodiffusion coefficient. The different types of dependences of the effective diffusion coefficient on the thickness of new phase are examined. Thermodynamic Onsager's equations for atomic motion are solved, and the possibility of the nonmonotonous modes of the time exponent, when the rate of new-phase growth becomes slower and accelerated, is shown.

Ключові слова: реакційна дифузія, розмірноіндукований ріст, бінарна

дифузійна пара, показник швидкості росту, нанофаза.

(Отримано 8 липня 2009 р.)

1. ВСТУП

В сучасному матеріалознавстві прогнозування властивостей матеріалів і керування технологічними процесами їх одержання є головними проблемами. Реакційна дифузія, тобто фазове перетворення з дифузією, виникненням і ростом нових фаз, являє собою важливу групу фізико-хімічних процесів, в яких можна спостерігати багато цікавих і важливих для застосування явищ (наприклад, для дифузійного зварювання різнорідних металів, нанесення зносостійких захисних металевих покриттів). Твердофазна реакція в бінарній парі, під час тривалого відпалу, є прикладом реакційної дифузії і може розглядатися як фазовий перехід першого роду, а саме, як розпад у тонкій плівці, де зародок нової проміжної нанофази з'являється в дифузійній зоні — у концентраційному градієнті. При цьому останній змінюється у часі.

Завдання класичної теорії росту утвореного прошарку нової проміжної фази при реакційній дифузії є квазиодновимірним, взаємна дифузія розглядається лише уздовж однієї осі [1–4]. Характерна товщина нової фази ΔX змінюється з часом спочатку лінійно: $\Delta X = \varepsilon_1 t^n$, $n = 1$, а при великому часі відпалу — за параболічним законом: $\Delta X = \varepsilon_2 t^n$, $n = 1/2$; ε_1 , ε_2 — константи росту. Показник n називають показником швидкості росту. Він є одним з головних параметрів, що характеризує механізм і кінетику росту нової фази, і може бути знайдений експериментально. Саме тому в роботі основна увага буде приділятися знаходженню показника швидкості росту n .

Численні експериментальні дослідження майже завжди показують наявність стадії параболічного росту [1, 2]. Наприклад, в системі Al–Sb з взаємно нерозчинними компонентами на зразках з товщиною стібку близько 4 мм і алюмінію завтовшки 15 мкм має місце реакційна дифузія з утворенням і ростом нової проміжної фази Al_1Sb_1 [1–3]. Наявність закону параболічного росту підтверджується і теоретичними розрахунками, починаючи з робіт Вагнера і Френкеля [5–7]. У той же час, лінійна стадія зростання не завжди виявляється в експериментах, не дивлячись на те, що вона може бути одержана теоретично в описі взаємної дифузії компонентів з урахуванням відхилення складу компонентів від рівноважних значень на межах зростаючої фази [8–10].

У загальному випадку реакційний ріст нової фази повинен описуватися нестационарними диференціальними рівняннями в частинних похідних, що враховують дифузію атомів у новій фазі та на межах фази, так і в матриці, що оточує його [3, 8, 11]. Проблема опису росту

прошарку нової фази на початкових стадіях в такій загальній постановці залишається невирішеною і актуальною. Узагальнюючи численні теоретичні роботи, щодо опису зростання нової фази, можна сказати, що така проблема зазвичай поділяється на окремі випадки, окремі завдання (табл. 1) [3–14].

Залишається відкритим питання щодо визначення стану прошарку нової нанорозмірної фази внаслідок того, що ці стани в загальному випадку відрізняються від станів кінцевих макроскопічних продуктів. Крім того, класична теорія росту не розглядає концентраційні залежності кінетичних коефіцієнтів, які можуть існувати внаслідок відхилення від стехіометрії в нанорозмірних фазах, обумовленого зміщенням умови рівноваги між нанорозмірною новою фазою і навколишнім матеріалом. З цих позицій, з метою пояснення кінетики процесу, автором запропоновано модифікацію рівнянь класичної теорії росту, яка враховує розмірноіндуковані ефекти впливу на дифузійні рухливості атомів і реакції на межах. В роботі буде розв'язано вищеокреслену задачу в загальному вигляді за допомогою чисельного розрахунку. Таке узагальнення дає апіорі нетривіальні результати у кінетиці процесу і потребує перевірки теорії і результатів різними способами і, зокрема, за допомогою експериментів і комп'ютерної симуляції.

Експериментальні дослідження відпалів дифузійних пар зазвичай дозволяють знаходити залежності товщини від часу і мають певні обмеження до чіткого визначення показника швидкості росту n , як функції товщини.

ТАБЛИЦЯ 1. Розділення загальної проблеми опису зростання нової фази на основні випадки.

Випадки	Області вирішення рівняння і наближення
1	Рівняння враховують дифузію атомів на кожній з новоутворених міжфазних меж з урахуванням встановлення квазірівноважних потоків атомів і відхилення складів від рівноважних значень на межах. Приймається квазірівноважність вакансійної підсистеми [3, 8–10].
2	Рівняння враховують дифузію атомів лише в новоутвореному фазовому прошарку, де йде реакція [3–7].
3	Рівняння враховують дифузію атомів на межах зростаючого фазового шару, з урахуванням нерівноважних вакансій [3, 12].
4	Рівняння враховують дифузію атомів, обумовлену зовнішніми умовами (потужне електричне поле) [13].
5	Рівняння враховують накладання дифузійних потоків атомів, обумовлених конкуренцією двох нових проміжних фаз, або наявністю дифузійних бар'єрів типу оксидних плівок [3, 11, 14].

В останніх експериментальних роботах на прикладі $\text{Cu}/\text{Sn}-\text{Pb}$ -системи, де народжується прошарок інтерметаліду Cu_6Sn_5 в інтервалі температур $125-175^\circ\text{C}$ на протязі 30 днів, одержано суттєві відхилення розрахункового показника швидкості росту n від відповідних значень класичної теорії росту [15]. Про відхилення від параболічного росту також зазначалось в інших роботах [3, 16]. Однак автори цих робіт не припускають існування розмірної залежно-

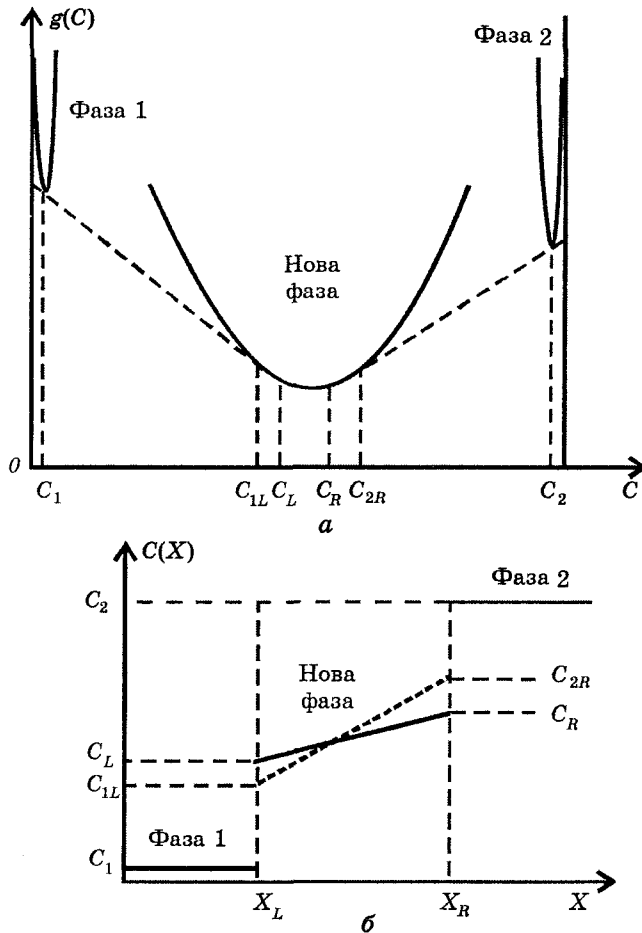


Рис. 1. Залежність густини Гіббсового потенціалу від складу для різних співіснуючих фаз; похилі пунктирні лінії відповідають рівноважним концентраціям C_{1L} і C_{2R} на межах фаз, що відповідають спільним дотичним (а); відповідний концентраційний профіль для росту нової фази між майже нерозчинними компонентами (неперервні лінії); похила пунктирна лінія показує рівноважний профіль у новій фазі за умов досягнення рівноважних концентрацій на межах X_L і X_R і швидкої дифузії всередині проміжної фази (б).

сти коефіцієнта дифузії, яка може призвести до таких «аномалій». На нашу думку, запропонований у статті опис розмірноіндукованої реакційної дифузії може пояснити особливості такого росту.

Теоретичний опис нестационарної задачі реакційної дифузії в тонкій плівці для зміни товщини інтерметаліду, що контактує з двома прошарками інших фаз, на початкових етапах росту також може давати складний (непараболічний) закон переміщення меж контактуючих фаз [11]. Такий результат був одержаний за допомогою розкладання розв'язку в ряд і з точністю до другого доданка, за умов врахування дифузії як в середині нової фази так й в сусідніх фазах, коли швидкість дифузії лімітується повільним компонентом, коефіцієнти дифузії є незалежними від концентрації, а на межах розділу фаз концентрації є рівноважними.

Метою даної роботи є дослідження впливу розмірноіндукованої дифузії на кінетику початкових стадій росту нової проміжної фази нанометричної товщини на основі чисельного моделювання. Для демонстрації результатів у роботі обрано випадок 1 (табл. 1) росту однієї фази з вузьким концентраційним інтервалом, при відпалі пари зразків із взаємно майже нерозчинних матеріалів (рис. 1).

В представленій тут роботі буде розв'язано задачу реакційної дифузії в загальному випадку за допомогою коефіцієнтів і підходу Онзагера для опису гетеродифузії. Ми побачимо, що розмірноіндуковане наближення може давати невідомі до цього часу результати, які полягають у можливості немонотонної швидкості росту товщини прошарку і різних режимів росту, навіть за умов неперервної монотонної функціональної залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини нової фази.

2. КЛАСИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ ЗАДАЧІ РОСТУ НОВОЇ ФАЗИ, ЛІМІТОВАНОГО МЕЖОВОЮ КІНЕТИКОЮ

У класичній теорії росту нової фази враховується скінченність швидкості реакції на межах. Дифузія в середині фаз 1 і 2, сусідніх з новою фазою, не враховується. Таке припущення відповідає зсуву залежностей густини Гіббсового потенціалу, еквівалентним завданням відповідних значень $C_1 = 0$ і $C_2 = 1$ (рис. 1). Потік атомів сорту B на лівій межі з новою фазою J_L буде пропорційним відхилу концентрації C_L атомів B від її рівноважного значення C_{1L} на лівій межі: $J_L = -K_L(C_{1L} - C_L)$, а потік компоненту B на правій межі з новою фазою J_R буде пропорційним відхилу концентрації C_R компоненту B від її рівноважного значення C_{2R} на правій межі: $J_R = K_R(C_R - C_{1R})$. Тут K_L є константою швидкості реакції на лівій межі, а K_R — на правій відповідно [3, 10]. Константи K_L і K_R є кінетичними коефіцієнтами, які пропорційні частотам приєднання атомів (обернено пропорційні часу приєднання атомів на межі до нової фази). Час приєднання склада-

ється з інтервалу міграції, дрейфу атомів вздовж межі і взаємодії з дефектами і є обумовленим відривом атомів від ґратниці однієї фази, переходом через міжфазну межу і приєднанням до ґратниці нової фази [4, 14]. Тому константи швидкості реакції на межах, як і коефіцієнти дифузії, залежать від структури нової фази. Якщо загальний час відриву, переходу і приєднання атомів є більшим за час дифузійного підведення атомів обох сортів на міжфазну межу, то ріст буде контролюватися реакціями на межах. Така ситуація буде мати місце також у випадку наявності окисної плівки на міжфазній межі або іншого бар'єрного шару. Скінченність швидкості реакції на межах призводить до різниці між рівноважною концентраційною шириною нової фази $\Delta C_{eq} = C_{2R} - C_{1L}$, яка відповідає діаграмі стану, і тою, що створилася $\Delta C = C_R - C_L$ (рис. 1). За відсутності сповільнення, наприклад, на лівій поверхні, C_L досягне C_{1L} (а C_R досягне C_{2R}). Однак, внаслідок уповільнення дійсна концентрація на поверхні є нижчою за рівноважне значення, тому кінетичні коефіцієнти K_L і K_R стають важливими мірами дійсного зменшеного потоку J_L і J_R .

Загальне рівняння для швидкості росту нової фази включає потік не лише в середині фази, а і потоки на межах нової фази справа і зліва, які за умовою квазістаціонарного процесу вважаються рівними потоку в середині нової фази:

$$C_R = C_{2R} - \frac{D\Delta C_{eq}}{K_R \left(\Delta X + \frac{D}{K_{ef}} \right)}, \quad C_R \leq C_{2R},$$

$$C_L = C_{1L} + \frac{D\Delta C_{eq}}{K_L \left(\Delta X + \frac{D}{K_{ef}} \right)}, \quad C_L \geq C_{1L}, \quad (1)$$

$$\frac{d\Delta X}{dt} = \frac{1 - \frac{\Delta C_{eq}}{D}}{1 + \frac{D}{K_{ef}\Delta X}} D \frac{\Delta C_{eq}}{\left(1 + \frac{D}{K_{ef}\Delta X} \right) \Delta X},$$

де $\Delta X = X_R - X_L$, $\Delta C = C_R - C_L$, $\Delta C \ll 1$, $\Delta C_{eq} = C_{2R} - C_{1L}$, $\Delta C_{eq} < 1$, $K_{ef} = K_L K_R / (K_L + K_R)$, D — середній по новій фазі, ефективний коефіцієнт взаємної дифузії атомів. Саме останнім кінетичним коефіцієнтам буде приділятися основна увага в нашому дослідженні.

В теорії росту нової фази зазначається, що режим росту суттєво залежить від співвідношення товщини фази $\Delta X(t)$ до так званої критичної товщини $\Delta X^* = D/K_{ef}$. Введемо позначення $\eta = \Delta X(t)/\Delta X^*$. Коефіцієнт η характеризує режим росту — дифузійний ($\eta \gg 1$) або

кінетичний ($\eta \ll 1$), тому в наступному будемо його називати показником контролюючого режиму росту. Рівняння (1) набуває узагальненого вигляду:

$$\frac{1}{2} \frac{d\Delta X^2}{dt} = \frac{1 - \frac{\eta \Delta C_{eq}}{1 + \eta}}{(1 - C_R) C_L} D \frac{\eta \Delta C_{eq}}{(1 + \eta)}. \quad (2)$$

Для $\eta \ll 1$, $D = \text{const}$, $K_{\text{ef}} = \text{const}$, режим росту є кінетичним, рівняння (2) дає аналітичний розв'язок, коли характерний розмір нової фази змінюється з часом лінійно:

$$\Delta X \cong \Delta X_0 + \frac{K_{\text{ef}} \Delta C_{eq}}{(1 - C_R) C_L} t, \quad (3)$$

а при великих часах відпалу, коли $\eta \gg 1$, $D = \text{const}$, $K_{\text{ef}} = \text{const}$, режим росту є дифузійним (тобто контролюється швидкістю взаємної дифузії в новій фазі), фаза росте за параболічним законом:

$$(\Delta X)^2 \cong (\Delta X_0)^2 + \frac{2(1 - \Delta C_{eq}) D \Delta C_{eq}}{(1 - C_R) C_L} t. \quad (4)$$

Отже, у загальному випадку, коли швидкість росту фазового шару визначається як дифузійним переносом, так і швидкістю реакцій на міжфазній межі, маємо перехід від лінійного росту (3) товщини нової фази $\Delta X \cong \varepsilon t^n$ з показником швидкості росту $n = 1$ до параболічного росту (4) з показником $n = 1/2$.

3. АЛЬТЕРНАТИВНИЙ ОНЗАГЕРІВ ПІДХІД ДЛЯ ОПИСУ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ

Як відомо, опис взаємної дифузії в умовах локальної рівноважної концентрації вакансій базується на рівняннях Даркена, в яких використано залежність швидкості перемішування від градієнту хемічного потенціалу і рухливості атомів у сусідніх точках простору. Нагадаємо, що хемічний потенціал атому певного сорту визначається як частинна похідна Гіббсового потенціалу від кількості атомів цього сорту за умов постійності температури, тиску і кількості атомів інших сортів. Проста термодинамічна аналіза показує, що у загальному випадку енергія атомів у різних точках простору може бути різною. Останнє спричиняє зміну частоти перескоків і коефіцієнта дифузії, і може навіть змінити напрямок дифузійного потоку атомів.

Узагальнення термодинамічних рівнянь руху, яке враховує наявність різних градієнтів (а не тільки концентраційного за Фіком), було здійснено Онзагером [17]. Онзагерова теорія постулює три положення:

1) потік певної властивості залежить від і пропорційний градієнту всіх термодинамічних сил, що діють у системі, 2) термодинамічна сила спричиняє зміну властивості й визначається з швидкості зміни ентропії необоротного процесу, 3) повинно виконуватися співвідношення взаємности, коли матриця кінетичних коефіцієнтів є симетричною, якщо термодинамічні сили є обраними за другим постулятом.

У наступному ми застосуємо Онзагерів підхід для опису розмірноіндукованої реакційної дифузії у бінарній твердофазній системі під час росту нової фази нанометрового розміру. Запишемо рівняння гетеродифузії в кожній локальній області простору для кожного компоненту за допомогою Онзагерових коефіцієнтів:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{d}{dx} J, \quad J = -L \frac{d}{dx} \mu(x) = -L \frac{d}{dx} \left\{ \frac{\partial g(C)}{\partial C} \Big|_{c(x)} \right\}, \quad L = C(1-C) \frac{D}{kT}. \quad (5)$$

Тут C — концентрація атомів сорту B у середині фізично малого об'єму фази, J — густина потоку атомів у точках простору, де розв'язується рівняння дифузії, L — Онзагерів кінетичний коефіцієнт, що пропорційний потоку J , D — ефективний коефіцієнт дифузії, $\mu(x)$ — хемічний потенціал атомів сорту B , g — густина Гіббсового потенціалу (енергія на атом) в певній фазі, k — Больцманнова стала, T — абсолютна температура.

4. ФІЗИЧНІ ПРИЧИНИ РОЗМІРНОІНДУКОВАНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИФУЗІЇ

Аналіза показує, що кінетичні коефіцієнти під час росту проміжної фази стають функціонально залежними від товщини нової фази. Фізичну причину існування розмірної залежності кінетичних коефіцієнтів можна зрозуміти з наступних міркувань.

Рухливість атомів у розчинах стопів може бути оцінена за швидкістю росту кластерів нової фази, що народжуються: $R \approx (D_{\text{эф}} t)^{1/2}$, де R — радіус кластера нової фази. Відповідні експериментальні дослідження при температурах близьких до кімнатних показали завищені на порядки значення ефективного коефіцієнта дифузії. Наприклад, різниця у рухливості для міді складала 10^{10} . Часткове пояснення таких аномальних значень коефіцієнтів дифузії під час відпаду може бути дано у припущенні насичення вакансіями стопу, які потім зникають на стоках [18].

Експериментальні дослідження стопів, що перетворюються або розпадаються, показують суттєву залежність дифузійної рухливості від структурної складової і часу відпаду. Так, наприклад, у стопах на основі кобальту Co-Ta , Co-Nb спостерігається поява дисперсних частинок нової β -модифікації за одночасним суттєвим зменшенням ефективного коефіцієнта дифузії $D_{\text{эф}}$ в інтервалі часу 24 год.

при 680°C і 75 год. при 580°C, а потім аж до 450 год. відпалу спостерігається монотонний ріст дифузійної рухливості. Аналогічна поведінка спостерігалася також у стопах Co-Ti, Ni-Al під час дифузійного відпалу, в яких відбуваються фазові перетворення [19, 20].

ТАБЛИЦЯ 2. Різні можливості для розмірноіндукованої залежності коефіцієнтів дифузії.

Причина. Приклад. Пояснення процесу, кореляції розміру та дифузії	Формульний варіант залежності коефіцієнта дифузії від товщини ΔX нової фази
Концентраційна кореляція коефіцієнтів дифузії. Зміщення умов рівноваги співіснування фаз призводить до зміщення концентраційних меж розчинності	$D_{\text{new}} \approx D_0 \{1 + C_{\text{eq}}/C_{\text{eq}}^{\infty}\},$ $C_{\text{eq}} = C_{\text{eq}}(\Delta X)$ — розчинність у нанофазі, рівноважна концентрація компоненту в середині нанофази, C_{eq}^{∞} — розчинність в об'ємному середовищі, рівноважна концентрація компоненту для нескінченного плоского зразка, D_0 — рівноважний ефективний коефіцієнт гетеродифузії для нескінченного стопу.
З позицій енергоактивованого процесу $D_{\text{new}} = D_0 \exp(-Q/kT)$, D_0 — передекспоненційний частотний фактор, Q — енергія активації процесу дифузії. Кореляція між Q і температурою топлення $T_{\text{пл}}$ матеріалу має вигляд $Q = 18kT_{\text{пл}}$.	Температура топлення $T_{\text{пл}} = T_{\infty} \{1 - \beta/(2\Delta X)\}$, T_{∞} — температура топлення масивного матеріалу, β — параметер матеріалу, його форми і поверхневого натягу.
Існує розмірна залежність температури топлення, яка призводить до розмірної залежності коефіцієнта дифузії D_{new} .	Підстановка дає феноменологічну оцінку розмірної залежності коефіцієнта дифузії: $D_{\text{new}} = D_0 \exp(-18T_{\infty} \{1 - \beta/(2\Delta X)\}/T).$
Спонтанна вітрифікація, аморфність наностопів, частинок. В процесі росту нової фази аморфна фаза стає кристалічною.	$D_{\text{new}} \approx (1 - \rho)D_{\text{ам}} + \rho D_{\text{кр}},$ $D_{\text{ам}}$ — коефіцієнт дифузії в аморфному середовищі, $D_{\text{кр}}$ — коефіцієнт дифузії в кристалі, $\rho = \rho(\Delta X)$ — об'ємна частина кристалічної фази.
Зміна кристалічних модифікацій зі зміною товщини плівки. Анізотропність значень коефіцієнта дифузії — різні значення у різних напрямках кристалографічних осей навіть для однієї ґратниці. Можуть поступово формуватися конкуруючі між собою різні кристалічні ґратниці нової фази.	$D_{\text{new}} \approx (1 - \rho)D_{\text{кр1}} + \rho D_{\text{кр2}},$ $D_{\text{кр1}}$ — коефіцієнт дифузії для одної кристалічної модифікації, $D_{\text{кр2}}$ — коефіцієнт дифузії для другої кристалічної модифікації, $\rho = \rho(\Delta X)$ — об'ємна частина другої кристалічної модифікації.
Ріст нової фази супроводжується появою і ростом зерен. Приєднання атомів до межі фаз і зерен (частота стрибків приєднань) залежить від дефектності межі, розміру зерна. Розмір зерен залежить від товщини прошарку нової фази.	$D_{\text{new}} \approx D_{\text{од}} + D_{\text{гз}} \delta/\Delta X,$ $D_{\text{гз}}$ — коефіцієнт зерномежової дифузії, $D_{\text{од}}$ — коефіцієнт об'ємної дифузії, δ — середня ширина каналу зерномежової дифузії, товщина поверхневого прошарку між зернами нової фази.

ТАБЛИЦЯ 3. Розмірні залежності ефективного коефіцієнта дифузії в середині прошарку нової проміжної фази.

№	$D_{\text{new}}/D_0 \equiv f(\Delta X) \equiv f$	Обрані значення постійних
1	$f_1 = a_1$	$a_1 = 0,1$
2	$f_2 = a_2 + a_3(\Delta X - a_4\Delta X_0)^2$ для $\Delta X \leq a_4\Delta X_0$, $f_2 = a_2$ для $\Delta X \geq a_4\Delta X_0$	$a_2 = 0,1$, $a_3 = 8 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$, $a_4 = 20$, $\Delta X_0 = 10^{-10} \text{ м}$, $a_4\Delta X_0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$
3	$f_3 = a_4 + \exp(-a_5\{1 - a_6/\Delta X\})$	$a_4 = 0,1$, $a_5 = 4$, $a_6 = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
4	$f_4 = a_7 + a_8/\Delta X$	$a_7 = 0,1$, $a_8 = 10^{-10} \text{ м}$
5	$f_5 = a_9 + \exp(-a_{10}\Delta X)$	$a_9 = 0,1$, $a_{10} = 3 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$
6	$f_6 = a_{11} - a_{12}\Delta X$ для $\Delta X \leq 18\Delta X_0$, $f_6 = a_{11}$ для $\Delta X \geq 18\Delta X_0$	$a_{11} = 1$, $a_{12} = 5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, $\Delta X_0 = 10^{-10} \text{ м}$

С практичної точки зору важливість питання змінювання коефіцієнта дифузії під час відпалу пов'язана насамперед з поясненням стабільності і жароміцності стопів, коли зменшення ефективного коефіцієнта дифузії при тривалих відпалах покращує жароміцність таких стопів [21].

Отже, наведені факти дозволяють зробити висновок про можливість існування залежності кінетичних коефіцієнтів $D_{\text{еф}}$, L , D , $K_{\text{еф}}$, K_L , K_R від розміру нової фази. В нашому випадку ми спробуємо дати якісні міркування і прості функціональні залежності для кінетичних коефіцієнтів від товщини прошарку нової фази для наступної апробації розв'язку задачі (5) в узагальненому випадку. Надамо, для спрощення, різні можливі залежності під час росту нової фази на прикладі ефективного коефіцієнта дифузії нової фази, D_{new} (табл. 2).

В нашій роботі розглянуто лише випадки монотонно спадаючих залежностей дифузійних коефіцієнтів від розміру, що обумовлено описом початкових стадій росту прошарку нової нанофази. На думку автора, саме на початку росту може існувати самоузгодженість, взаємні кореляції між товщиною нової фази і кінетичними коефіцієнтами (табл. 2). Із збільшенням товщини нової фази такий взаємний вплив стає дедалі слабкішим і в решті решт зникає зовсім.

В зв'язку з обмеженням на об'єм представленого рукопису для наступної демонстрації нами обрано лише монотонно спадаючі залежності коефіцієнта дифузії за відповідними формулами (табл. 3).

5. ЧИСЕЛЬНИЙ МОДЕЛЬ РОСТУ ОДНІЄЇ ФАЗИ І АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ

Для наступного моделювання одновимірного дифузійного перемішування з утворенням і ростом прошарку нової фази розіб'ємо весь простір на фізично малі об'єми з певною середньою концентрацією,

просторові комірки. Між цими комірками будемо визначати дифузійні потоки речовини за допомогою коефіцієнтів Онзагера, різниці хемічних потенціалів і дифузійних коефіцієнтів, як функції товщини нової фази. Зауважимо, що визначаючи початкові умови можна моделювати процес гетеродифузії за формулою (5) для будь-якої просторової конфігурації компонентів, що дифундують. В нашому дослідженні задача є квазіодномірною і взаємна дифузія буде відбуватися лише вздовж осі X (рис. 1).

Якщо внаслідок гетеродифузії концентрація компоненту в певній області простору набуде значень, що відповідають інтервалу нової фази між рівноважними концентраціями C_{2R} і C_{1L} (рис. 1), то ми будемо вважати що така комірка набуває ознак нової нанофази і тому будемо задавати ефективний коефіцієнт гетеродифузії D_{new} в такій комірці залежним від існуючої товщини такої нової фази за певним законом (табл. 3).

Якщо концентрація компоненту в фізично малому об'ємі відповідатиме двофазним інтервалам $[C_1, C_{1L}]$ або $[C_{2R}, C_2]$, то ми використаємо правило спільних дотичних для знаходження об'ємної частини нової фази. Ефективний коефіцієнт дифузії в такій комірці буде визначається за принципом суперпозиції для об'ємних частин нової і сусідньої фаз (табл. 4). В такому наближенні вважається, що

ТАБЛИЦЯ 4. Залежності термодинамічних характеристик і кінетичних коефіцієнтів для чисельного розв'язку рівняння (5).

Область	Інтервал концентрацій C	Основні функціональні залежності
Фаза 1	$0 \leq C < C_1$	$g_1[i] = g_1(C[i]) = g_{01} + \alpha_1(C[i] - C_{01})^2,$ $g'[i] = g'(C[i]) = dg_1(C[i])/dC = 2\alpha_1(C[i] - C_{01}),$ $D[i] = D_1$
Двофазна область між фазою 1 та новою фазою	$C_1 \leq C < C_{1L}$	$g'[i] = g'(C[i]) = [g_n(C_{1L}) - g_1(C_1)] / (C_{1L} - C_1),$ $p = (C[i] - C_{1L}) / (C_{1L} - C_1),$ $D[i] = (1 - p)D_1 + pD_{new}(\Delta X)$
Нова фаза	$C_{1L} \leq C \leq C_{2R}$	$g_n[i] = g_n(C[i]) = g_n + \alpha_n(C[i] - C_n)^2,$ $g'[i] = g'(C[i]) = dg_n(C[i])/dC,$ $D[i] = D_{new}(\Delta X)$
Двофазна область між новою фазою та фазою 2	$C_{2L} < C \leq C_2$	$g'[i] = g'(C[i]) = [g_2(C_2) - g_n(C_{2R})] / (C_2 - C_{2R}),$ $p = (C_{2R} - C[i]) / (C_2 - C_{2R}),$ $D[i] = (1 - p)D_2 + pD_{new}(\Delta X)$
Фаза 2	$C_2 < C \leq 1$	$g_2[i] = g_2(C[i]) = g_{02} + \alpha_2(C[i] - C_{02})^2,$ $g'[i] = g'(C[i]) = dg_2(C[i])/dC = 2\alpha_2(C[i] - C_{02}),$ $D[i] = D_2$

час перебудови і утворення структури нової фази під час гетеродифузії є малим порівняно з часом дифузійного підведення речовини, що відповідає мінімальному енергетичному бар'єру зародкоутворення нової фази. Далі, розв'язуючи задачу (5) в кожній просторовій комірці на кожному кроці по часу, одержуємо основні характеристики бінарної дифузійної пари і дослідимо їх еволюцію.

Алгоритм розрахунку буде таким.

1. Обираються термодинамічні параметри фаз 1–2 і нової фази (розчини з параболічними залежностями потенціалу від концентрації) і температура.

2. За допомогою правила спільних дотичних знаходяться рівноважні концентрації C_1, C_{1L}, C_{2R}, C_2 і відповідні інтервали фаз: $[0, C_1]$ — для фази 1, $[C_2, 1]$ — для фази 2, $[C_{1L}, C_{2R}]$ — для нової фази, $[C_1, C_{1L}]$ — двофазна область співіснування фази 1 і нової фази, $[C_{2R}, C_2]$ — двофазна область співіснування фази 2 і нової фази.

3. Весь простір поділяється на фізично малі об'єми, комірки.

4. Моделюється процес реакційної дифузії за допомогою підходу Онзагера (формула (5) і табл. 4).

5. Задаються функціональні залежності коефіцієнта дифузії в середині кожної фази і ефективного розмірноіндукованого коефіцієнта дифузії в прошарку нової фази і в області двофазної зони (табл. 3, 4).

6. Визначається концентраційний профіль, товщина нової фази, всі інші характеристики процесу.

У таблиці 4 $g'[i]$ означає похідну густини Гіббсового потенціалу за концентрацією в певній точці простору (i -й комірці). Концентраційна залежність для густин Гіббсового потенціалу в різних фазах обрано параболічними. Рушійна сила перетворення у двофазних областях $[C_1, C_{1L}]$ і $[C_{2R}, C_2]$ визначається за правилом спільної дотичної [22] для співіснуючих фаз.

Перейдемо до основних результатів чисельного розв'язку задачі (5).

6. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗМІРНОІНДУКОВАНОГО РОСТУ НОВОЇ ФАЗИ

Підстановка відповідних залежностей (таблиця 3) дозволяє розв'язати окреслене завдання і порівняти одержані результати з відомими за класичною теорією росту прошарку нової фази.

Параметри в розрахунках приймалися наступними: $C_{01} = 0,02$, $C_n = 0,5$, $C_{02} = 0,98$, $D_1 = 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_2 = 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_0 = 10^{-13} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $g_{01} = g_{02} = -4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $g_n = -4,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $\alpha_1 = 10^{-18} \text{ Дж}$, $\alpha_2 = 10^{-18} \text{ Дж}$, $\alpha_n = 10^{-17} \text{ Дж}$, $T = 700 \text{ К}$. Для системи з такими параметрами одержуємо: $C_1 = 0,01$, $C_2 = 0,99$, $C_{1L} = 0,499$, $C_{2R} = 0,501$.

Для випадку 1 (табл. 3) нами обрано значення ефективного кое-

фіцієнта взаємної дифузії D в середині нової фази постійним и незалежним від розміру: $D_{\text{new}} = 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. На рисунку 2, а показано концентраційний профіль у новій фазі й навколо через однакові проміжки часу: $t_0 = 0 \text{ с}$, $t_1 = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $t_2 = 3,24 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $t_3 = 4,86 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $t_4 = 6,48 \cdot 10^{-5} \text{ с}$. Як бачимо, результати повністю співпадають з результатами класичної теорії росту, а саме, з ростом нової фази лінійний ріст (3) товщини нової фази $\Delta X \propto t^n$ з показником $n = 1$ змінюється на параболічний (4) с показником $n = 0,5$. Величина n монотонно спадає до асимптотичного значення.

Перейдемо до аналізу розмірноіндукованої реакційної дифузії на прикладі випадків 2-6 (табл. 3). Тут можливі різні варіанти поведінки: як співпадаючі за якісними ознаками з результатами класичної теорії (рис. 2), так й такі, що дають новий результат. Все залежить від швидкості зміни коефіцієнта дифузії та інтервалу ΔX на

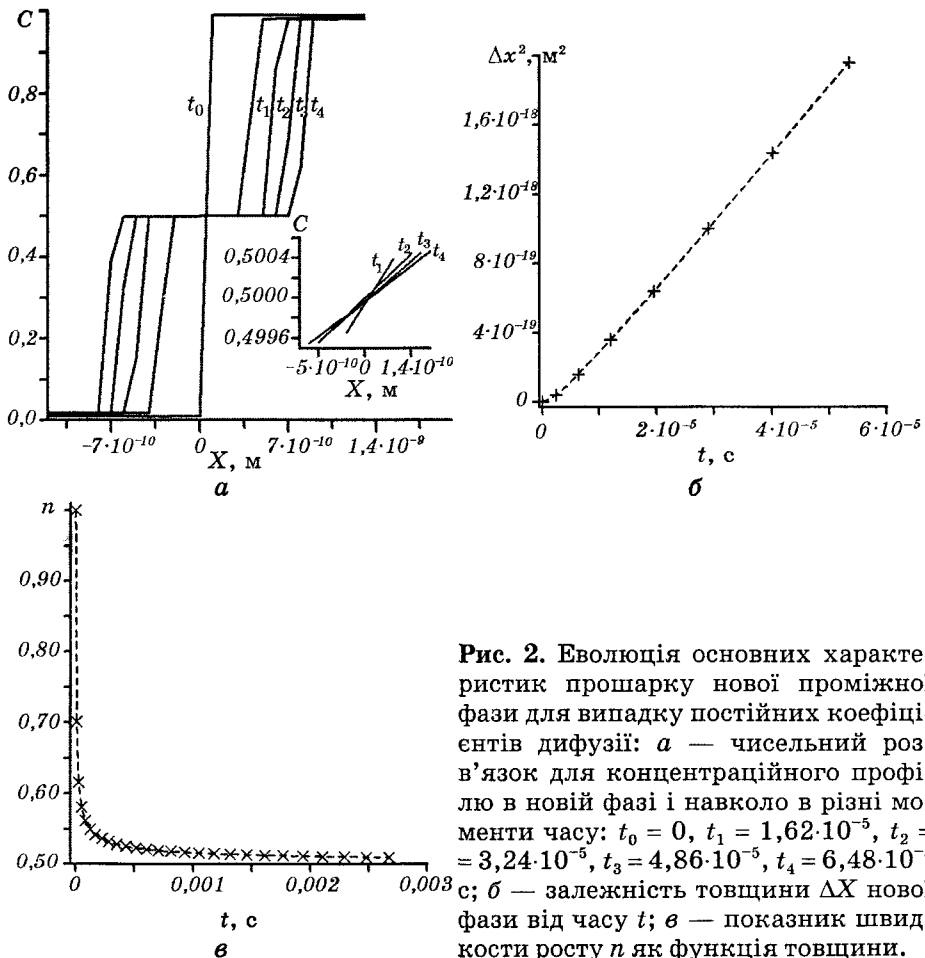


Рис. 2. Еволюція основних характеристик проширкення нової проміжної фази для випадку постійних коефіцієнтів дифузії: а — чисельний розв'язок для концентраційного профілю в новій фазі і навколо в різні моменти часу: $t_0 = 0$, $t_1 = 1,62 \cdot 10^{-5}$, $t_2 = 3,24 \cdot 10^{-5}$, $t_3 = 4,86 \cdot 10^{-5}$, $t_4 = 6,48 \cdot 10^{-5}$ с; б — залежність товщини ΔX нової фази від часу t ; в — показник швидкості росту n як функція товщини.

якому відбувається ця зміна. Наприклад, у другому випадку (табл. 3) параболічні залежності кінетичних коефіцієнтів можуть давати немонотонний в часі показник швидкості росту нової фази (рис. 3).

Одержуємо спочатку суттєве уповільнювання швидкості росту прошарку нової фази. Це відбувається за одночасним зменшенням ефективного коефіцієнта гетеродифузії в новій фазі й продовжується до товщини $\Delta X = 2 \cdot 10^{-9}$ м. Потім, коли коефіцієнт дифузії стає незмінним, спостерігається прискорення росту і збільшення показника n до асимптотичного значення $n = 0,5$.

Випадок 3 (табл. 3) виявився також особливим. Якщо асимптотичне значення ефективного коефіцієнта дифузії є більшим за коефіцієнти дифузії у сусідніх фазах D_1 і D_2 , то результати якісно співпадають з випадком 1 постійних коефіцієнтів дифузії (рис. 2) і є подібними до результатів класичної теорії. Якщо ж асимптотичне значення ефективного коефіцієнта дифузії буде рівним або меншим

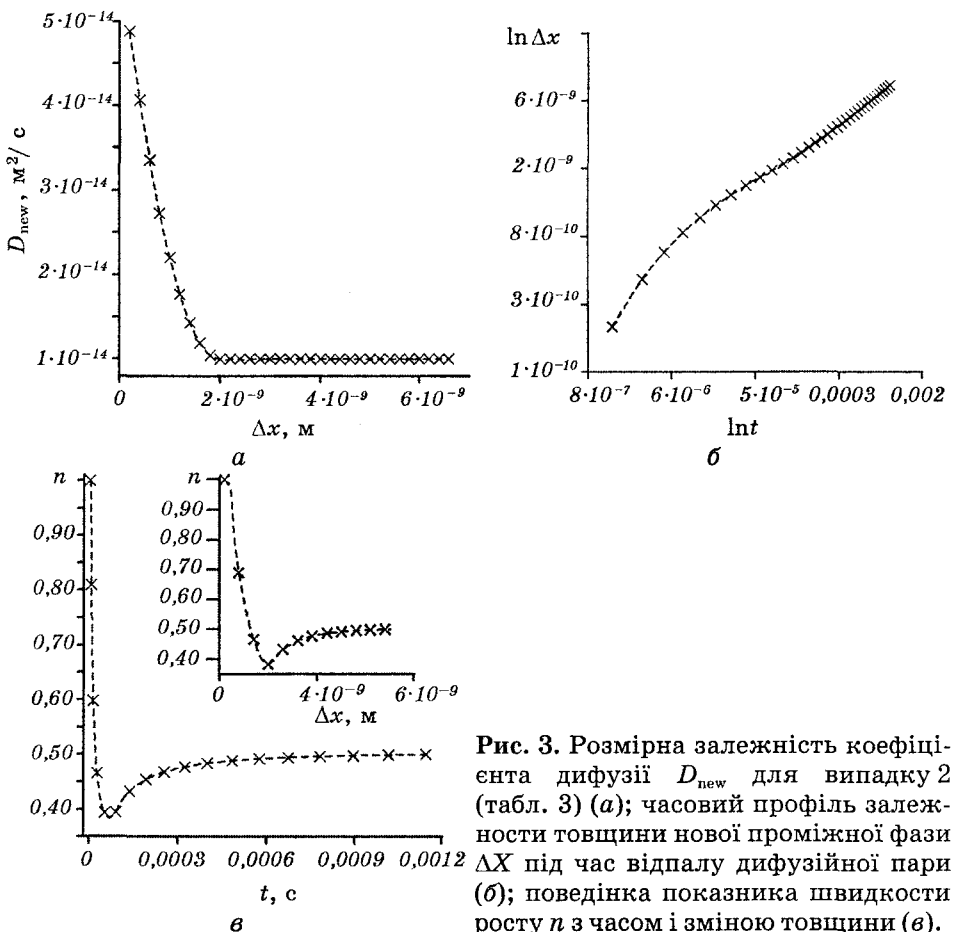


Рис. 3. Розмірна залежність коефіцієнта дифузії D_{new} для випадку 2 (табл. 3) (а); часовий профіль залежності товщини нової проміжної фази ΔX під час відпалу дифузійної пари (б); поведінка показника швидкості росту n з часом і зміною товщини (в).

за D_1 і D_2 , то спостерігається немонотонна поведінка показника швидкості росту n аналогічна випадку 2 (табл. 3, рис. 3).

Перейдемо до розгляду інших випадків, що дають нові результати. Розглянемо випадок 4 (табл. 3) гіперболічної залежності, яка є адекватною опису ефективного коефіцієнта дифузії при наявності дифузії по межах зерен (табл. 2). Для обраних параметрів на початковому етапі спостерігається зменшення показника n (повільніше ніж у випадку 2) і сягає значення $n = 0,45$, коли товщина стає $\Delta X = 4,6 \cdot 10^{-9}$ м (рис. 4).

Вплив розмірноіндукованої дифузії виявляється також суттєвим у випадку 5 (табл. 3) експоненційної залежності. Розглянемо більш детально, як саме впливає розмірна залежність ефективного коефіцієнта дифузії на наявність і глибину мінімуму значень показника

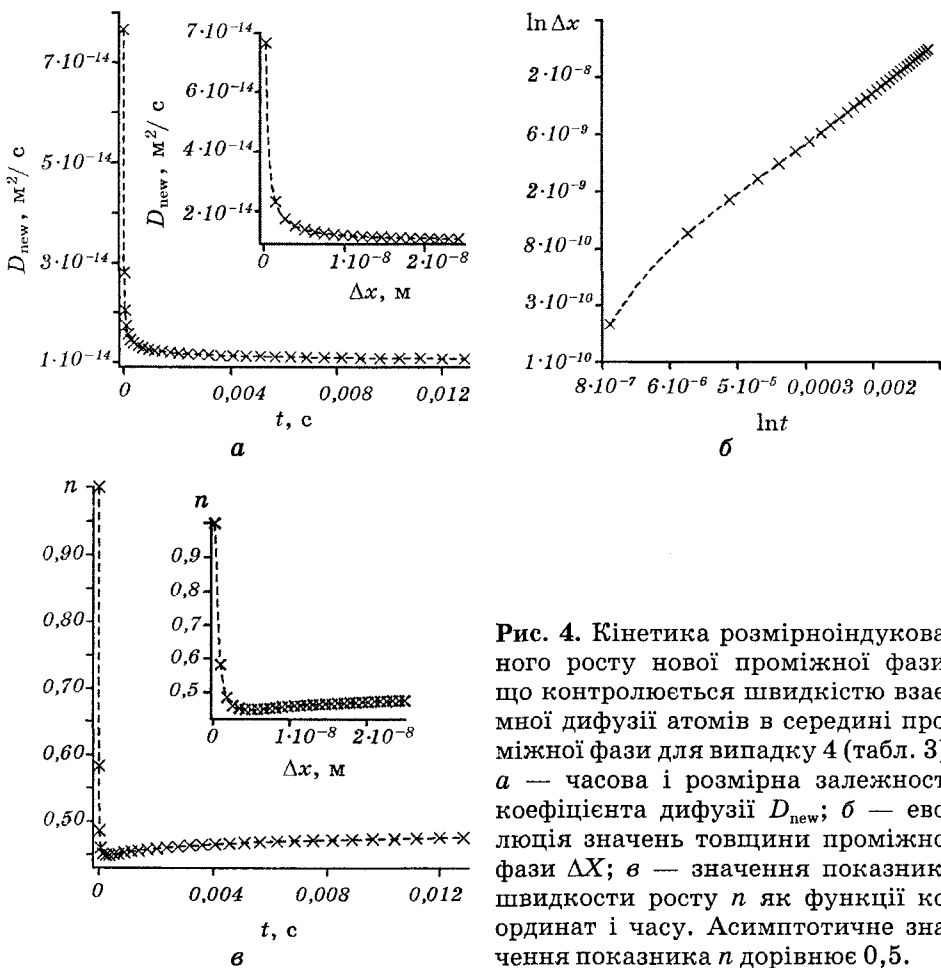


Рис. 4. Кінетика розмірноіндукованого росту нової проміжної фази, що контролюється швидкістю взаємної дифузії атомів в середині проміжної фази для випадку 4 (табл. 3): а — часова і розмірна залежності коефіцієнта дифузії D_{new} ; б — еволюція значень товщини проміжної фази ΔX ; в — значення показника швидкості росту n як функції координат і часу. Асимптотичне значення показника n дорівнює 0,5.

швидкості росту. Для цього оберемо випадок 5 і розв'яжемо рівняння (5) для постійного коефіцієнта a_9 і різних фіксованих значень коефіцієнта a_{10} : від нуля до нескінченності (рис. 5). Ми бачимо, що чим повільніше змінюється коефіцієнт дифузії, тим менше значення n в точці мінімуму, тобто більшою є амплітуда відхилення значень показника швидкості росту n від 0,5 в точці мінімуму.

Останній випадок таблиці 3 також дає ефект сповільнення і наступного прискорення швидкості росту аналогічно до попередніх випадків (рис. 3–5) і тому тут не наведено.

Таким чином, в умовах розмірноіндукованої реакційної дифузії еволюція основних характеристик нової фази не підкоряється результатам класичної теорії росту. Наявність мінімуму на графіках показника швидкості росту залежить від певних значень парамет-

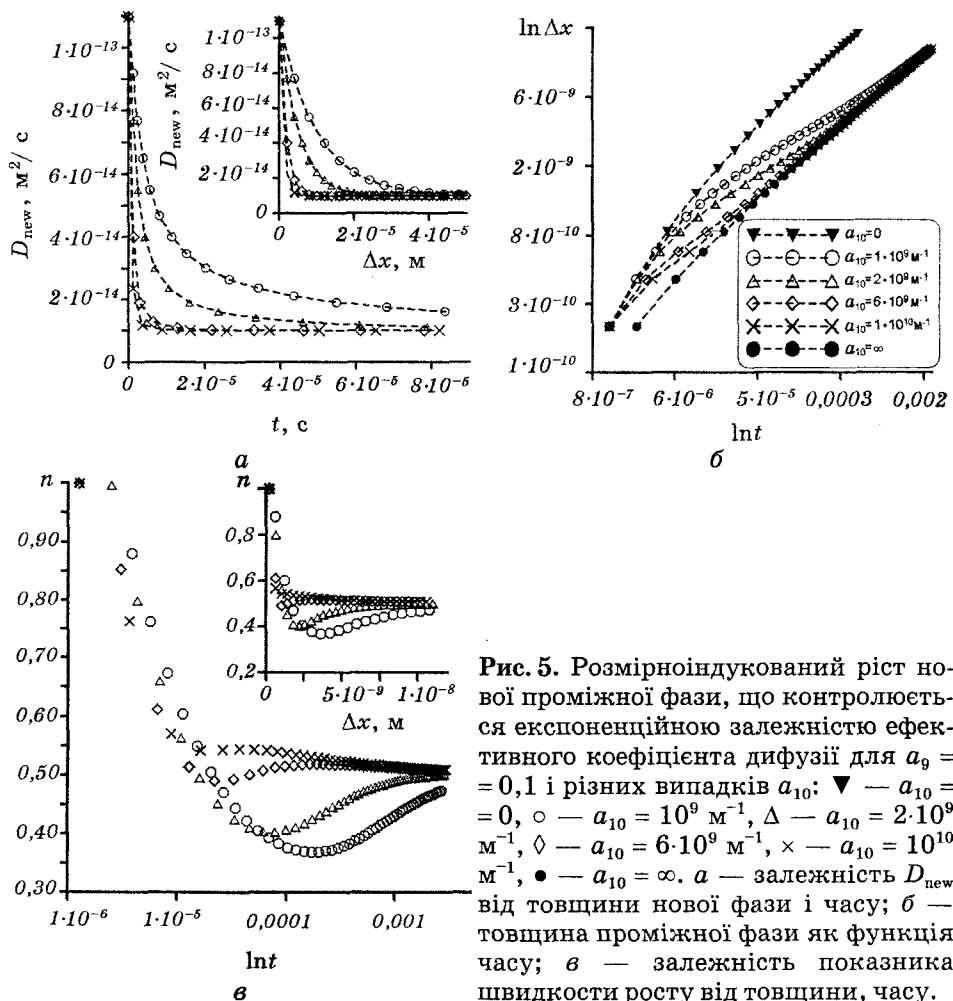


Рис. 5. Розмірноіндукований ріст нової проміжної фази, що контролюється експоненційною залежністю ефективного коефіцієнта дифузії для $a_9 = 0,1$ і різних випадків a_{10} : ∇ — $a_{10} = 0$, \circ — $a_{10} = 10^9 M^{-1}$, Δ — $a_{10} = 2 \cdot 10^9 M^{-1}$, \diamond — $a_{10} = 6 \cdot 10^9 M^{-1}$, \times — $a_{10} = 10^{10} M^{-1}$, \bullet — $a_{10} = \infty$. a — залежність D_{new} від товщини нової фази і часу; b — товщина проміжної фази як функція часу; c — залежність показника швидкості росту від товщини, часу.

рів системи, механізмів масопереносу і структурних характеристик системи.

7. ВИСНОВКИ І ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі використано методу Онзагера для опису гетеродифузії і чисельне моделювання росту нової проміжної фази в бінарній дифузійній парі з врахуванням розмірної залежності коефіцієнта гетеродифузії в новій фазі. Узагальнення класичної теорії росту призводить до нового результату щодо немонотонного в часі й за товщиною нової фази показника швидкості росту нової фази. Наведені різні типи розмірноіндукованої еволюції. Для спадних залежностей ефективного коефіцієнта дифузії від розміру процес росту нової фази може спочатку уповільнюватись і потім прискорюватись. Чим повільніше змінюється коефіцієнт дифузії, тим більшим є такий ефект.

Наступною задачею є врахування розмірної залежності кінетичних коефіцієнтів для розв'язку «оберненої» задачі знаходження значення дифузійного коефіцієнта з експериментальних даних по кривих товщини росту $\Delta X(t)$.

Роботу виконано в рамках спільного російсько-українського проекту № Ф.28.7/049 Державного фонду фундаментальних досліджень України і Російського фонду фундаментальних досліджень.

Автори висловлюють подяку учасникам семінару «Дифузія та фазові перетворення в металах і стопах» (ЧНУ ім. Б. Хмельницького, Україна) за обговорення результатів і зауваження, які сприяли поліпшенню рукопису.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. Я. Пинес, Э. Ф. Чайковский, *ФТТ*, **1**: 946 (1959).
2. Я. С. Уманський, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер и др., *Физическое металловедение* (Москва: Металлургиздат: 1955).
3. К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угастэ, *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах* (Москва: Наука: 1981).
4. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
5. W. Seitz, *Diffusion in Metallen* (Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag: 1955).
6. C. Wagner, *Zs. Phys. Chem. B*, **21**: 25 (1933).
7. Я. И. Френкель, М. И. Сергеев, *ЖЭТФ*, **9**: 189 (1939).
8. G. V. Kidson, *J. Nucl. Mater.*, **3**: 21 (1961).
9. F. Van Loo and G. Rieck, *Acta Metall.*, **21**: 61 (1973).
10. U. Gesele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**: 3552 (1982).
11. Б. Я. Любков, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах* (Москва: Наука: 1981).

12. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *ФММ*, **59**: 1062 (1985).
13. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *ФММ*, **52**: 603 (1981).
14. А. М. Гусак, К. П. Гуров, *ФММ*, **53**: 842 (1982).
15. К. Н. Prakash and Т. Sritharan, *J. Electr. Mat.*, **32**: 939 (2003).
16. J. Baird, *J. Nucl. Energy A*, **11**: 81 (1960).
17. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
18. К. С. Russell, *Scr. Metall.*, **5**: 313 (1969).
19. В. Б. Брик, *Металлофизика*, **2**: 136 (1981).
20. В. Б. Брик, *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наукова думка: 1985).
21. Ю. К. Назаров, А. Д. Коротаев, Г. С. Конджария, *Докл. АН СССР*, **6**: 1304 (1975).
22. А. S. Shirinyan and M. Wautelet, *Nanotechnology*, **15**: 1720 (2004).