

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 05.70.Ln, 64.60.Qb, 64.75.+g, 68.35.-p, 81.10.Jt, 81.30.Mh, 82.60.Nh

### Эффект самонасыщения в кинетике распада пересыщенного бинарного сплава

А. С. Ширинян, Н. П. Кудин

*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого,  
бульв. Шевченко, 81,  
18031 Черкассы-31, Украина*

Рассмотрена кинетика процесса распада пересыщенного бинарного сплава в приближении среднего поля. Модель позволяет проследить в деталях и определить особенности трех стадий распада (стадии независимого роста, переходной стадии, коалесценции) и переходы между ними. Показано, что дисперсия по размерам частиц новой фазы на стадии независимого роста пресипитаторов уменьшается. Установлено, что в рамках приближения среднего поля должен наблюдаться эффект концентрационного самонасыщения на начальной стадии коалесценции.

Розглянуто кінетику процесу розпаду пересиченого бінарного сплаву в наближенні середнього поля. Модель дозволяє дослідити в деталях і визначити особливості трьох стадій розпаду (стадії незалежного росту, перехідної стадії, коалесценції) і переходи між ними. Показано, що дисперсія за розмірами частинок нової фази на стадії незалежного росту зменшується, а функція розподілу прагне до дельта-функції Дірака. Одержано, що в рамках наближення середнього поля має спостерігатися концентраційний ефект насичення на початковій стадії коалесценції.

Kinetics of decomposition of oversaturated binary alloy is considered taking into account the mean-field approximation. Three stages of decomposition (stage of independent growth, intermediate stage, and coalescence) and transition between them may be investigated due to the suggested model. Such a model shows that the standard deviation of the new-phase particle sizes decreases at the independent-growth stage. As revealed within the framework of the mean-field approximation, the 'concentration self-saturation effect' should be observed at the initial stage of coalescence.

**Ключевые слова:** стадии распада, кинетика, приближение среднего поля, коалесценция, эффект самонасыщения.

*(Получено 25 декабря 2006 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из главных направлений развития физики твердого тела в настоящее время является задача исследования природы физических свойств твердых тел и основ создания новых веществ с заранее заданными физическими характеристиками. В этом отношении особую роль играют такие фазовые превращения первого рода, как реакционная диффузия, т.е. диффузия с появлением и ростом новых фаз. Очевидно, что огромный экспериментальный материал, накопленный в области теории фазовых превращений, не может быть осознан без теоретических исследований и моделирования процессов, происходящих в твердых телах. С учетом интенсивного развития вычислительной техники метод численного моделирования процессов с фазовыми превращениями является важнейшим при решении указанной задачи.

Известно, что в первоначально однородной среде, находящейся в пересыщенном состоянии, процесс фазового перехода первого рода (в нашем случае — распада) происходит путем флуктуационного образования малых скоплений новой фазы (зародышеобразования или нуклеации) и роста частиц новой фазы [1–5]. В результате среда становится двухфазной системой и состоит из полидисперсных включений новой фазы (зародышей). В термодинамическом отношении такая двухфазная система является нестабильной, так как появление новой фазы сопровождается затратой энергии на образование поверхности раздела новой и старой фаз, на преодоление упругого сопротивления среды и т.д. С одной стороны, энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела приводит к тому, что чрезмерно малые зародыши оказываются неустойчивыми и исчезают. С другой стороны, объемная термодинамическая выгодность новой фазы приводит к тому, что зародыши больших размеров развиваются в новую фазу. Как видим, прохождение системы через промежуточные состояния на пути к равновесному может приводить к повышению свободной энергии превращающейся системы. Преодоление такого энергетического барьера можно представить как флуктуационное образование критических зародышей новой фазы.

Проведенное рассмотрение относится к его начальной стадии — нуклеации и описывается так называемой классической теорией зародышеобразования [1–5]. Последующий процесс стабилизации превращающейся системы сопровождается изменением общей площади поверхности всех включений новой фазы и увеличением общего объема новой фазы. Совместное влияние вышеназванных факторов в системе конечных размеров приводит к сложной динамике переходных процессов распада [6, 7]. В теории и экспериментах после стадии зародышеобразования различают три последовательные стадии: стадию независимого роста, переходную стадию (часто назы-

ваемую также промежуточной) и коалесценцию (или стадию ост-вальдовского созревания) [6–13].

На стадии независимого роста взаимодействие частиц новой фазы не существенно, и поэтому включения новой фазы растут независимо, их объем резко возрастает до тех пор, пока диффузионные области различных частиц новой фазы не перекроются [8–10]. В результате наступает следующая стадия роста и слабого диффузионного взаимодействия дальнего порядка — промежуточная стадия [10].

Последняя стадия эволюции частиц новой фазы при распаде — коалесценция, известная уже давно в экспериментах, — впервые была описана качественно Оствальдом [9]. На этой стадии объемная доля новой фазы приблизительно постоянна, пересыщение становится очень малым, а процесс сопровождается исчезновением малых частиц новой фазы и увеличением больших за счет растворения мелких зародышей. При этом флуктуационное рождение новых зародышей становится невозможным. Коалесценция описывается решением Лифшица–Слезова–Вагнера (ЛСВ), где предполагается, что частицы новой фазы настолько далеки друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь [14–16].

И сейчас теория ЛСВ остается основной в понимании эволюции системы в последней стадии распада [7, 10–13]. Тем не менее задача описания распада, особенно на начальных стадиях, до сих пор не разрешена [12]. Кроме того, некоторые аспекты начальных стадий плохо поняты как теоретически, так и экспериментально, несмотря на их технологическую важность [17]. В настоящее время делаются попытки пересмотреть теорию ЛСВ с учетом возможного диффузионного взаимодействия частиц новой фазы [18].

Приведенные представления и экспериментальные факты указывают на необходимость детального анализа кинетики промежуточных стадий распада бинарных сплавов с выделением новых соединений и изучения на основе численного моделирования механизмов рассматриваемых процессов с последующим получением обобщающих закономерностей. Для этого рассмотрим кинетическую модель распада в пересыщенном твердом растворе с выделением частиц новой фазы иного состава.

Далее везде зародыш новой фазы будет считаться макроскопическим включением новой фазы и называться также частицей новой  $\beta$ -фазы (обозначаться символом «new»). Аналогично распадающийся пересыщенный твердый раствор будет называться также родительской, материнской фазой  $\alpha$  или матрицей.

Цель представленной работы — исследование основных термодинамических и кинетических характеристик бинарной системы на стадиях независимого роста, переходной стадии и коалесценции в модели среднего поля на основе численного моделирования механизмов рассматриваемых процессов. Мы покажем, что в рамках та-

кого приближения может существовать еще одна промежуточная стадия (не известная ранее), которая предшествует стадии коалесценции и характеризуется хорошо наблюдаемым «инверсным» поведением или эффектом самонасыщения, показанным далее.

Статья построена следующим образом. Сначала мы кратко напомним постановку задачи в модели среднего поля, запишем основные уравнения и исследуемые величины, приведем алгоритм расчета (разд. 2). Далее представим основной результат такой задачи для случая больших начальных пересыщений (разд. 3) и заключительные замечания (разд. 4).

## 2. МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЯ

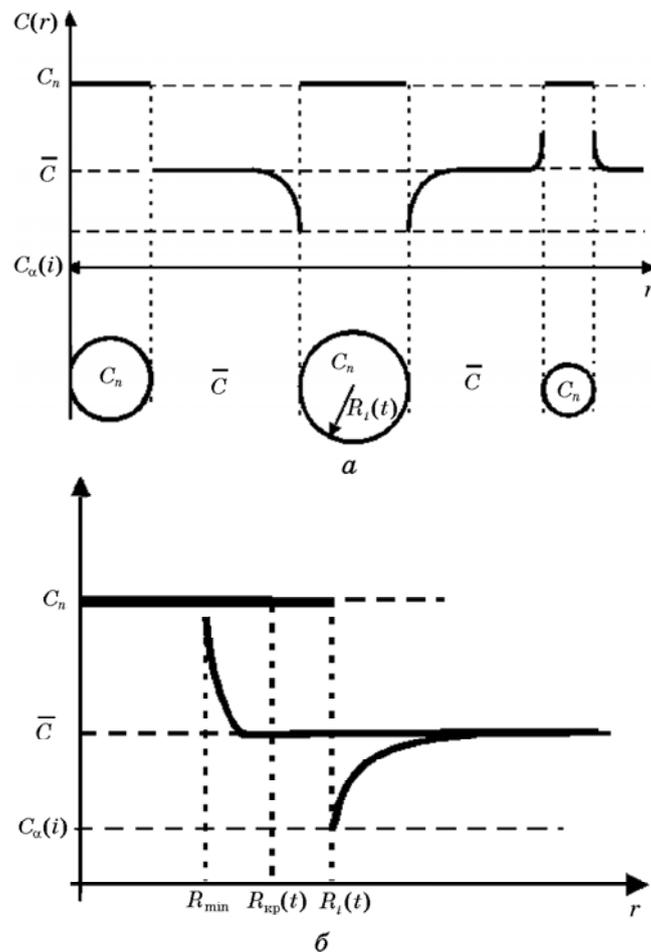
Рассмотрим в качестве модельной системы пересыщенный бинарный сплав начального состава  $C_0$  (модель идеального твердого раствора, в котором все частицы новой фазы являются сферическими). Будем считать, что процесс превращения контролируется диффузией. В таком приближении диффузионный подвод вещества к сферической частице новой фазы определяется равновесной концентрацией  $\bar{C}$  на «бесконечности» (далеко от частицы) и термодинамическими параметрами системы (рис. 1) [19].

**Средняя концентрация вещества в растворе.** Запишем условие баланса вещества в системе и воспользуемся приближением среднего поля:

$$C_0 V = C_n \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3(t) + \bar{C}(t) \left\{ V - \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3(t) \right\}, \quad (1)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация в пересыщенной родительской фазе;  $V$  — объем системы (сплава);  $C_n$  — концентрация в частицах новой фазы (одинаковая для всех);  $i$  — номер частицы (меняется от одного до общего количества существующих в данный момент времени зародышей);  $R_i(t)$  — радиус  $i$ -й частицы новой фазы;  $N(t)$  — количество частиц новой фазы, меняющееся со временем;  $\bar{C}(t)$  — средняя концентрация вещества в матрице (далеко от зародыша) после нуклеации в процессе распада (функция времени); индекс  $n$  определяет новую фазу.

Согласно (1) атомная плотность вещества в частицах новой фазы и в растворе принята одинаковой. Уравнение (1) для среднего состава  $\bar{C}(t)$  не учитывает изменение концентрации, связанное с наличием концентрационного профиля (рис. 1) вокруг любого зародыша. Такая детализация не изменяет общности полученных результатов, поэтому нами не приводится. В то же время наличие такого профиля в представленной постановке задачи (в приближении среднего поля) является существенным для определения движущей силы процесса



**Рис. 1.** Схематическое представление концентрационного поля и частиц новой фазы разного размера в распадающемся твердом растворе (а). Распределение концентрации в зародыше и родительской фазе в трех различных случаях: за- критический зародыш радиуса  $R_i(t) > R_{\text{кр}}(t)$ , критический зародыш  $R_i(t) = R_{\text{кр}}(t)$ , докритический эмбрион минимально допустимого размера  $R_i(t) = R_{\min}$  (б) ( $C_n$  — концентрация вещества в новой фазе;  $\bar{C}$  — концентрация вещества в растворе далеко от зародыша;  $C_{n,\alpha}(i)$  — равновесная концентрация на границе между частицей радиуса  $R_i$  и материнской фазой).

распада (далее).

**Баланс вещества на движущейся границе.** Поле концентраций вокруг любого зародыша при строгом рассмотрении описывается нестационарным уравнением диффузии. В приближении среднего поля можно эквивалентно решать уравнение диффузии на движущейся границе растущего зародыша [8, 10, 19]. Уравнение баланса веществ-

ва на движущейся границе растущего зародыша может быть представлено через движение самой границы. Для случая роста зародыша без сегрегации вещества на поверхности получаем

$$(C_n - C_\alpha(i)) \frac{\partial R_i(t)}{\partial t} = D \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R_i(t)}, \quad (2)$$

где  $C_\alpha(i)$  — равновесная концентрация в родительской фазе на границе раздела  $i$ -го зародыша с материнской фазой (рис. 1);  $r$  и  $C_i \equiv C_i(r)$  — соответственно переменные радиус и концентрация в окрестности  $i$ -го зародыша.

Распределение концентрации в матрице (недалеко от  $i$ -й частицы) в любой момент времени для лимитируемого диффузией процесса распада может быть определено из стационарного уравнения диффузии (условие квазистационарности процесса):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right\} = 0. \quad (3)$$

Решение уравнения (3) с учетом граничных условий  $C_i(r = R_i) = C_\alpha(i)$  и  $C_i(r \rightarrow \infty) = \bar{C}(t)$  записывается хорошо известным выражением [15]

$$C_i(r) = \bar{C}(t) + \frac{C_\alpha(i) - \bar{C}(t)}{r} R_i. \quad (4)$$

Подстановка выражения (4) в уравнение (2) даст уравнение роста частицы новой фазы в пересыщенном сплаве состава  $\bar{C}(t)$ :

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = \frac{D}{R_i} \frac{\bar{C}(t) - C_\alpha(i)}{C_n - C_\alpha(i)}. \quad (5)$$

Таким образом, кинетика диффузионно-контролируемого распада может быть описана с помощью системы уравнений (1) и (5), в которой величины  $C_n$ ,  $C_\alpha(i)$  определяются термодинамическими параметрами фаз.

**Термодинамические параметры фаз.** Рассмотрим энергию появления новой фазы из пересыщенного твердого раствора с исходной концентрацией  $C_0$ . Энергии, приходящиеся на атом, для родительской и новой фаз определяются следующим образом:

для  $\alpha$ -фазы

$$G = g_0 + Cg_A + (1 - C)g_B + kT(C \ln(C) + (1 - C) \ln(1 - C)),$$

для  $\beta$ -фазы

$$G_n = \Delta G, \quad (6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура; новая  $\beta$ -фаза будет строго иметь стехиометрию  $C_n$ ;  $G$  — плотность потенциала Гиббса (энергия на атом) материнской фазы;  $g_0$  — энтальпия смешения атомов на один атом вещества;  $g_A, g_B$  — соответственно парные энергии взаимодействия атомов сорта  $A, B$ ;  $G_n$  — термодинамический объемный стимул появления новой фазы (рис. 2).

Выражение для концентрации  $C_\alpha(i)$  может быть найдено из условия локального термодинамического равновесия на межфазной границе зародыш–матрица и записывается с учетом соотношения Гиббса–Томсона в виде

$$C_\alpha(i) = C_{\alpha,\infty} + \frac{2\sigma}{\rho R_i (C_n - C_{\alpha,\infty}) \left. \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \right|_{C=C_{\alpha,\infty}}}, \quad (7)$$

где  $\rho$  — плотность вещества (количество атомов в единице объема, одинаковое для родительской и новой фаз);  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе матрица–зародыш, которое принимается как константа (приближение макроскопических фаз). Выражение (7) соответствует размерно-зависимой растворимости, возникающей в малых объектах [20, 21], и является результатом наличия сферической поверхности у каждой частицы новой фазы.

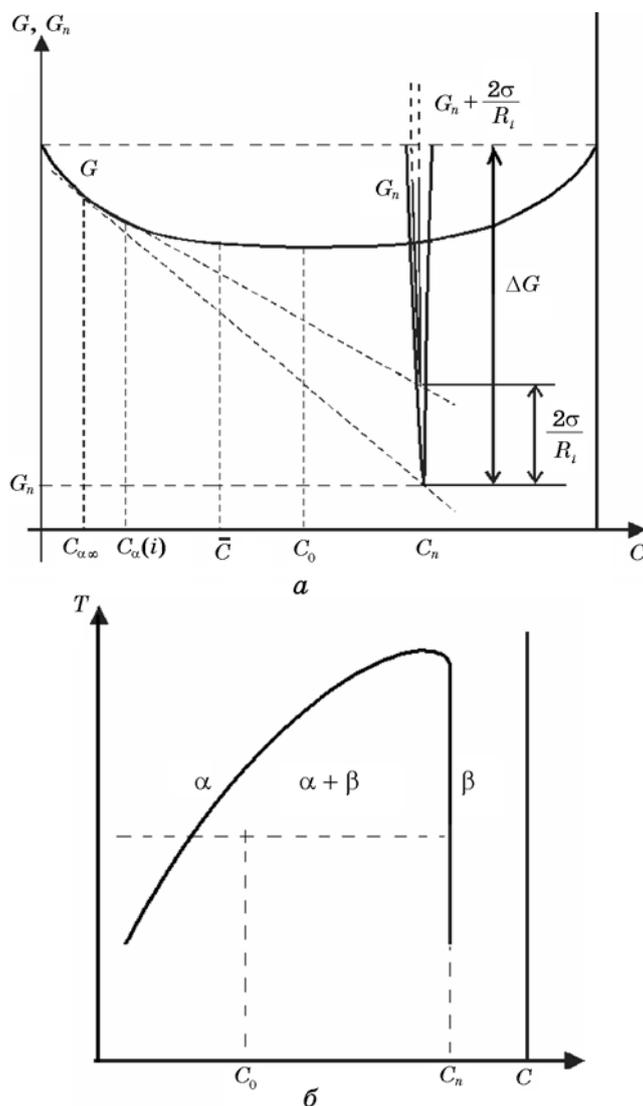
Воспользовавшись моделью твердого раствора (6), после несложных преобразований можно получить изменение со временем радиуса частицы  $R_i(t)$  новой фазы (скорость движения границы зародыш–матрица)

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{D}{R_i} \frac{\bar{C} - C_{\alpha,\infty} - \frac{\gamma}{R_i}}{C_n - C_{\alpha,\infty} - \frac{\gamma}{R_i}}, \quad \gamma = \frac{2\sigma C_{\alpha,\infty} (1 - C_{\alpha,\infty})}{\rho k T (C_n - C_{\alpha,\infty})}, \quad C_\alpha(i) = C_{\alpha,\infty} + \frac{\gamma}{R_i}.$$

Получаем результирующую систему уравнений (8), решение которой определит эволюцию ансамбля частиц новой фазы:

$$\begin{cases} \frac{dR_i}{dt} = \frac{D}{R_i} \frac{\bar{C} - C_{\alpha,\infty} - \frac{\gamma}{R_i}}{C_n - C_{\alpha,\infty} - \frac{\gamma}{R_i}}, \\ C_o V = C_n \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3(t) + \bar{C}(t) \left\{ V - \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3(t) \right\}. \end{cases} \quad (8)$$

Несмотря на кажущуюся простоту записи, получить точное аналитическое решение системы (8) невозможно.



**Рис. 2.** Представление термодинамических характеристик фаз ( $G_n$  — объемный стимул (энергия на атом) нуклеации новой фазы;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $2\sigma/R_i$  — эффективное уменьшение термодинамического стимула (энергия на атом) в результате наличия у частицы сферической поверхности радиуса  $R_i$ ;  $C_0$  — начальная концентрация;  $\bar{C} \equiv \bar{C}(t)$  — текущая концентрация вещества в растворе;  $C_{\alpha\infty}$  — равновесная концентрация на плоской межфазной границе (когда  $2\sigma/R_i \rightarrow 0$ )) (а). Купол распада: диаграмма состояния температура–состав для бинарной системы. В представленной работе анализируется распадающийся сплав в области  $\alpha + \beta$  для температур ниже эвтектики (б).

Исключение представляет лишь модельный случай бесконечно малого пересыщения и постоянного во времени объема новой фазы в асимптотическом приближении больших времен. Как уже отмечалось, последняя задача решена в теории ЛСВ. В основе нашего последующего рассмотрения будет лежать численный анализ, позволяющий отказаться от названных ограничений аналитического приближения и рассмотреть задачу в общем виде.

Как уже отмечено, система уравнений (8) записана для случая, когда концентрация в окрестности каждого зародыша «мгновенно» подстраивается под условие на «бесконечности» (диффузионно-контролируемый квазистационарный процесс). Стоки и источники вещества и соответственно  $\bar{C}(t)$  учитываются нами в первом уравнении системы (8).

Для последующего анализа введем характерные величины, описывающие процесс. В качестве последних выберем критический, средний, минимальный и относительный радиусы частиц новой фазы, полный объем зародышей, объемную долю новых включений и дисперсию частиц по размерам.

Помимо вышеназванных интегральных характеристик представленная модель позволяет исследовать также и поведение функции распределения частиц по размерам. Однако данные результаты здесь не приводятся в целях сокращения объема публикации.

**Критический радиус.** Определим в качестве критического радиуса величину

$$R_{\text{кр}}(t) = \gamma / (\bar{C}(t) - C_{\alpha,\infty}),$$

когда скорость роста меняет знак в выражении (8). Частицы радиуса  $R_i < R_{\text{кр}}(t)$  в нашей детерминистической модели будут уменьшаться до минимально допустимого значения  $R_{\text{min}}$ .

В качестве минимального радиуса (рис. 1) можно принять такое значение, когда выполняется условие  $C_\alpha(i) = C_n$  на границе, т.е. когда

$$R_{\text{min}} = \gamma / (C_n - C_{\alpha,\infty}).$$

Любая частица радиуса  $R_i < R_{\text{min}} < R_{\text{кр}}(t)$  будет удаляться нами из системы, а исчезающий объем перераспределяться в системе через самосогласованный закон сохранения (8).

**Средний радиус.** Следующим характерным параметром является величина среднего радиуса частиц новой фазы

$$\bar{R}(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} R_i(t) / N(t).$$

В процессе эволюции системы меняются все значения  $R_i(t)$  и

$N(t)$ . В рамках представленного здесь исследования стадия нуклеации не рассматривается. Поэтому в отсутствие флуктуационно появляющихся новых центров нуклеации количество частиц новой фазы  $N(t)$  может только убывать в процессе эволюции.

**Объем новой фазы.** Полный объем частиц новой фазы определяется следующим образом:

$$V_{\text{new}}(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3(t).$$

При этом объемная доля новой фазы  $\rho(t) = V_{\text{new}}(t)/V$ .

**Относительный радиус.** Полученные результаты можно сравнивать и представлять также в пространстве средних величин, где параметром будет не сам радиус частиц, а отношение радиуса частицы  $R_i(t)$  к среднему радиусу  $\bar{R}(t)$ , т.е.  $u_i(t) = R_i(t)/\bar{R}(t)$  — относительный радиус  $i$ -й частицы. Такое преобразование позволит сравнить результаты представленной модели на стадии коалесценции с результатами теории ЛСВ [14, 15].

Будем определять дисперсию по формуле

$$Du = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N(t)} (u_i - 1)^2}{N(t)}},$$

где средний радиус  $\bar{u} = 1$ .

**Алгоритм моделирования.** Таким образом, алгоритм численного решения будет следующим.

1. Задаются начальная конфигурация системы, термодинамические параметры фаз (6), поверхностное натяжение, плотность и составы двух фаз,  $R_{\text{кр}}(t=0)$ ,  $R_{\text{min}}$ .

2. Имитируется стадия нуклеации, а именно вводятся  $N(t=0)$  частиц новой фазы со своими начальными размерами  $R_i(t=0)$ . Такое задание определяет функцию распределения, дисперсию частиц по размерам и все остальные характеристики начальной функции распределения.

3. Определяются состав в родительской фазе  $\bar{C}(t=0)$  после стадии нуклеации согласно закону сохранения вещества (8) и пересыщение  $\bar{C}(t=0) - C_{\alpha,\infty}$ .

4. Находятся значения  $R_i(t)$  и переопределяется состав  $\bar{C}(t)$  в последующие моменты времени согласно (8).

5. Для полученных значений  $R_i$  на каждом шаге по времени исследуются такие характеристики ансамбля частиц новой фазы, как дисперсия, наклон, острота пика функции распределения частиц по размерам, количество частиц  $N(t)$ , пересыщение и т.д.

Численное решение, представленное в данной работе, реализо-

вано методом Эйлера с автоматическим изменением шага по времени [22]. Последнее условие показало, что каждый этап эволюции рассматриваемой системы характеризуется своей временной шкалой — минимальным шагом по времени, характеризующим скорость процесса и корректность численного решения.

Заметим, что задание дискретных величин  $N(t=0)$ ,  $R_i(t=0)$  во втором пункте алгоритма моделирования представляет собой удобный способ для варьирования и выбора различных начальных распределений частиц новой фазы по размерам. Последние выбирались пяти видов: распределение Гаусса с различными дисперсиями, экспоненциальное распределение, логнормальное распределение и распределение случайно задаваемых размеров. Численные решения системы (8) позволяют упростить и визуализировать анализ: на каждом шаге по времени рисовать и исследовать функцию распределения по размерам и все ее характеристики.

Во всех случаях поведение системы во многом определяется не видом функции распределения в начальный момент, а величиной пересыщения  $\bar{C}(t=0) - C_{\alpha,\infty}$  после стадии нуклеации и объемной долей новой фазы  $V_{\text{new}}(t=0)/V$ , соотношением среднего и критического размеров частиц новой фазы. Это заключение проверено заданием различных начальных распределений. Поэтому в последующем мы приводим результаты для случая распределения Гаусса, не теряя общности полученного результата представленного исследования.

**Общие замечания.** Хорошо известно, что теория ЛСВ для стадии коалесценции описывает процесс распада для бесконечно малых пересыщений в сплаве, малых объемных долей новой фазы, в пределе бесконечно больших времен и в этом случае является точным (аналитическим) асимптотическим и устойчивым решением задачи [8, 14, 15]. В ней предполагается приближение среднего поля, при котором рост островков новой фазы контролируется процессом объемной диффузии, а сами частицы новой фазы являются однокомпонентными (состав новой фазы  $C_n = 1$ ). Поэтому численная схема была апробирована для проверки корректности записанного приближения (8) и численного решения для случая малых, почти нулевых начальных пересыщений согласно теории ЛСВ. Результат такой проверки свидетельствует о том, что независимо от начального задания вида функций распределения частиц новой фазы по размерам эволюция системы неизбежно приводит к основным результатам теории ЛСВ. Оставляя в стороне детали такого анализа, который приводит к общеизвестным результатам, рассмотрим далее случаи ненулевых начальных пересыщений и малых объемных долей новой фазы, а именно случаи, когда частицы новой фазы на начальной стадии распада задаются закритическими [7]. При этом будем акцентировать свое внимание, главным образом, на новом результате.

### 3. ЭФФЕКТ САМОНАСЫЩЕНИЯ

Эволюция основных характеристик представлена на графиках для набора параметров, соответствующих металлическим системам [13, 23–25]:  $\sigma = 0,3 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $n = 7\cdot 10^{28} \text{ м}^3$ ,  $g_A = g_B$ ,  $\Delta G - g_0 - g_A = -5,52\cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $C_0 = 0,05$ ,  $C_n = 0,95$ ,  $D = 10^{-11} \text{ м}^2\cdot\text{с}$ ,  $T = 1000 \text{ К}$ ,  $V = 9,58\cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ ,  $C_{\alpha,\infty} = 0,015$ ,  $\gamma = 9,7\cdot 10^{-12} \text{ м}$ ,  $R_{\min} = 10^{-10} \text{ м}$ .

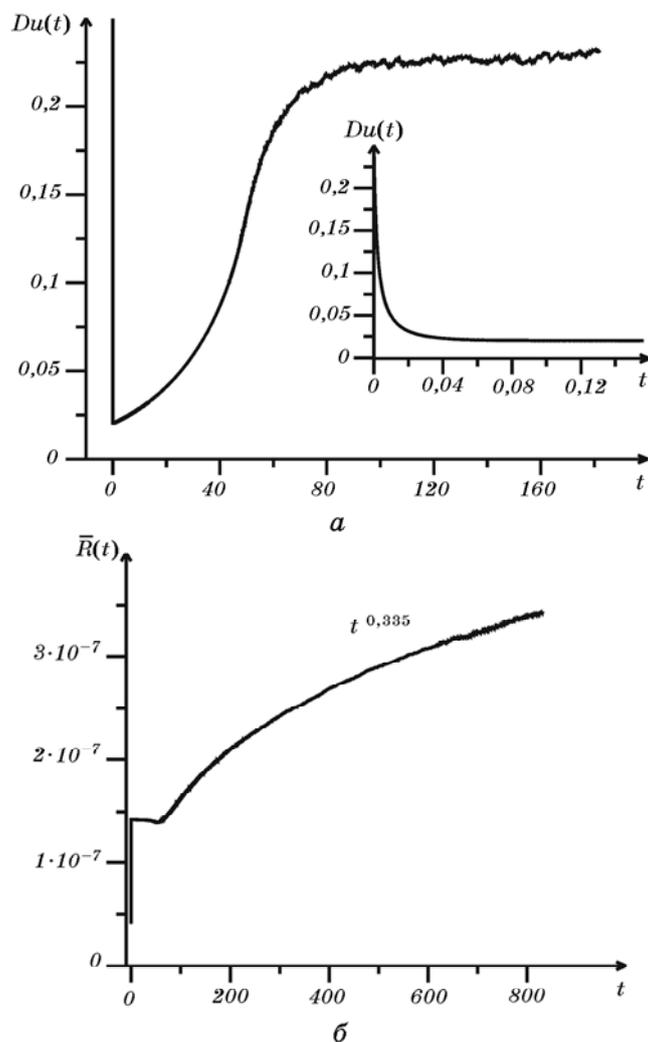
Зададим все зародыши — частицы новой фазы закритическими,  $R_i(t=0) > R_{\text{кр}}(t=0)$ , давая возможность им изначально расти. Состояние сплава с закритическими частицами возможно благодаря резкому процессу переохлаждения метастабильного сплава (когда скорость охлаждения оказывается существенно больше соответствующей скорости роста частиц новой фазы). В рамках представленной модели это легко достигается изменением лишь одного начального параметра — начальной концентрации  $C_0$  (что сводится согласно (8) к определению начального пересыщения  $\bar{C}(t=0) - C_{\alpha,\infty}$  для уже заданных значений  $R_i(0)$ ).

Определим в качестве начального распределения частиц новой фазы по размерам  $R_i(t=0)$  распределение Гаусса. Пусть такое начальное распределение имеет следующие характеристики в обычном пространстве: дисперсия  $10^{-8} \text{ м}$ , средний радиус  $\bar{R}(t=0) = 4\cdot 10^{-8} \text{ м}$ , критический радиус  $R_{\text{кр}}(t=0) = 2,84\cdot 10^{-10} \text{ м}$ , объем новой фазы  $V_{\text{new}}(t=0) = 9,58\cdot 10^{-18} \text{ м}^3$  ( $\rho(t) = V_{\text{new}}(t=0)/V \approx 10^{-3}$ ), число частиц  $N(t=0) = 30000$ , средний состав после нуклеации  $\bar{C}(t=0) = 0,049$ . Этому в пространстве относительных величин соответствует величина дисперсии  $Du(t=0) = 0,25$ .

Модель позволяет проследить все три основные стадии эволюции системы (стадию независимого роста (для выбранных параметров в интервале времен  $0 < t < 0,2 \text{ с}$ ), переходную стадию ( $0,2 \text{ с} < t < 70 \text{ с}$ ) и коалесценцию ( $t > 70 \text{ с}$ ) и промежуточные переходы между ними (переход от стадии независимого роста к переходной стадии, переход от переходной стадии к коалесценции).

Оставляя в стороне все несущественные для представленного в работе результата детали поведения, покажем основные характеристики на рис. 3, 4. В общем, стадия независимого роста характеризуется такими основными характеристиками: 1) объем новой фазы растет; 2) средний радиус  $\bar{R}(t)$  увеличивается; 3) критический размер частиц новой фазы растет; 4) концентрация в родительской фазе  $\bar{C}(t)$  и пересыщение уменьшаются, 5) дисперсия  $Du$  быстро уменьшается.

Сравнительный анализ позволяет определить момент окончания стадии независимого роста  $t_2$ . Для выбранных параметров системы  $t_2 \approx 0,2 \text{ с}$ . К этому моменту средний и критический размер частиц новой фазы совпадают, а дисперсия частиц уже стала минимальной (рис. 3). С этого момента наступает промежуточная стадия и про-

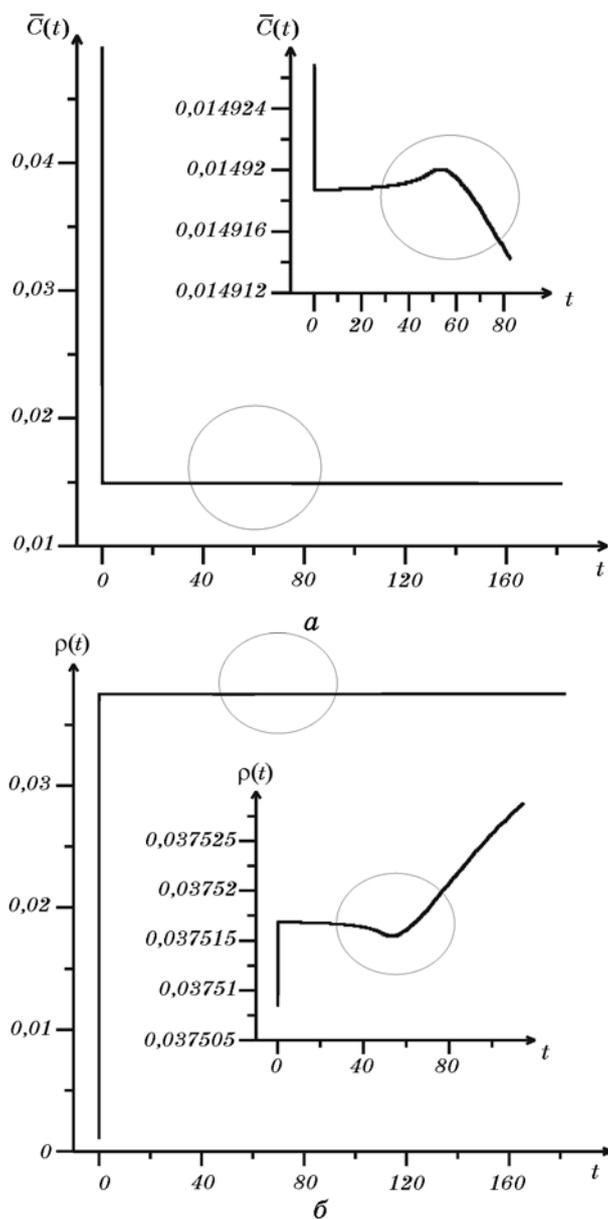


**Рис. 3.** Эволюция дисперсии  $Du$  в начале стадии независимого роста. Резкое уменьшение дисперсии к моменту времени  $t \approx 0,05$  с, далее дисперсия медленно уменьшается и сохраняется почти нулевой до окончания стадии независимого роста (а). Эволюция среднего размера  $\bar{R}(t)$  (б).

должается вплоть до  $t_2 \approx 70$  с (рис. 3, 4). Заметим, что, начиная с промежуточной стадии, наблюдается взаимное равенство среднего и критического радиусов.

Заметим, что при точном равенстве среднего и критического радиусов (при условии нулевой дисперсии) ни одна частица не может ни расти, ни уменьшаться, т.к. радиус любой частицы равен критическому. Это условие с монодисперсным распределением частиц ( $\delta$ -

функция) по размерам означало бы термодинамическое равновесие. В работе [26] авторами показано, что в условиях конечной системы



**Рис. 4.** Ход кривой концентрации  $\bar{C}(t)$ , эффект концентрационного насыщения на промежуточной стадии (а). Эволюция объемной доли  $\rho(t)$  новой фазы (б).

такое равновесие является термодинамически неустойчивым по отношению к разбросу частиц новой фазы по размерам. В представленном здесь кинетическом рассмотрении условие  $Du = 0$  не достигается, а это означает, что при приблизительно равных  $\bar{R}(t)$  и  $R_{кр}(t)$  существует хотя бы минимальный разброс по размерам с радиусами  $R_i(t) < R_{кр}(t)$  и  $R_i(t) > R_{кр}(t)$ . Последнее обстоятельство приводит к тому, что на переходной стадии дисперсия начинает расти, уменьшаются и исчезают докритические частицы новой фазы согласно (8), что, в свою очередь, приводит к расширению функции распределения частиц по размерам.

Согласно предыдущим публикациям и моделям, основанным на других приближениях, на переходной стадии средний и критический радиусы остаются постоянными [14, 15]. В нашем численном эксперименте ситуация отличается от известной ранее. Вновь можно выделить по крайней мере два этапа промежуточной стадии: 1) этап медленного роста дисперсии частиц по размерам при почти постоянных во времени  $\bar{R}(t) = R_{кр}(t)$ ; 2) ранее не известный этап эффективного концентрационного самонасыщения сплава, существенной перестройки функции распределения и уменьшения критического, среднего радиусов и объемной доли новой фазы при растущей дисперсии размеров частиц.

На этой стадии происходит существенная перестройка функции распределения частиц по размерам. Причем именно в процессе «эффекта самонасыщения» функция распределения расширяется и приобретает форму, соответствующую теории ЛСВ с хорошо известными значениями дисперсии, наклона, остроты пика функции распределения частиц по размерам, количества частиц  $N(t)$ , пересыщения.

Анализ показывает, что немонотонность в поведении величин  $\bar{C}(t)$ ,  $\bar{R}(t)$ ,  $R_{кр}(t)$ ,  $\rho(t)$  является результатом модели среднего поля, а не некорректностью схемы численного решения. Можно утверждать, что эффект самонасыщения является сигналом, индикатором начала стадии коалесценции. В работе [7] авторами был показан эффект насыщения в другом приближении, однако подробное описание вышеназванной особенности осталась вне внимания. Наличие такого эффекта в модели среднего поля обусловлено переходом распадающейся системы из состояния с неустойчивым распределением частиц новой фазы по размерам на переходной стадии к состояниям с самосогласованным устойчивым распределением частиц новой фазы по размерам (согласно теории ЛСВ).

Необходимо заметить, что амплитуда эффекта самонасыщения для выбранных параметров невелика, т.е.  $|\Delta \bar{R}| / \bar{R} \approx 10^{-2}$ ,  $|\Delta \bar{C}| / \bar{C} \approx 10^{-4}$ ,  $|\Delta V_{new}| / V_{new} \approx 10^{-5}$ . Последнее обстоятельство усложняет возможность экспериментального подтверждения полученного результата. В то же время анализ показал, что чем больше объемная доля

новой фазы, тем более наблюдаемым становится такое самонасыщение, больше амплитуда этого эффекта, быстрее протекает последовательное наступление всех стадий. С другой стороны, представленная модель имеет свои ограничения. Это связано в первую очередь с тем, что для очень больших объемных долей новой фазы приближение среднего поля становится не вполне применимым, так как необходимо учитывать взаимодействие частиц новой фазы и их диффузионных областей в процессе роста [18].

#### 4. ЗАМЕЧАНИЯ И ВЫВОДЫ

Помимо приведенного случая больших начальных пересыщений в работе исследовались также случаи, когда после нуклеации все частицы новой фазы оказывались по той или иной причине докритическими:  $\bar{R}(t) < R_{кр}(t)$ . В этом случае согласно (8) зародыши уменьшаются и тем самым насыщают родительскую фазу. В зависимости от объемной доли частиц новой фазы последние могут либо полностью исчезнуть (термодинамическая невыгодность новой фазы), либо насытить раствор так, чтобы произошло уменьшение критического радиуса  $R_{кр}(t) < \bar{R}(t)$  с последующей стадией коалесценции.

Таким образом, предложенная модель позволила получить новые результаты на начальных и переходных стадиях распада. Получено, что в конце промежуточной стадии и в начале стадии коалесценции возникает «эффект самонасыщения», который характеризуется уменьшением среднего и критического размеров, объема новой фазы и наличием концентрационного насыщения родительской фазы. Амплитуда такого эффекта мала, однако сам эффект четко выражен и определяем. Более того, задание различных значений объемной доли новой фазы показывает, что чем больше объемная доля, тем быстрее протекают названные стадии распада и больше амплитуда названного эффекта. Это заключение проверено заданием различных начальных распределений.

Авторы выражают благодарность участникам Международного семинара ‘Nucleation Theory and Applications’ (2006, Дубна, Россия): А. М. Гусаку, автору ЛСВ-теории В. В. Слезову (Украина), Jürgen W. P. Schmelzer (Germany), В. Курасову, С. Кукушкину (Россия) за активное обсуждение результатов, представленных в данной работе.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чуистов, *Металлофиз. новейшие технол.*, 17, № 4: 3 (1995).
2. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, 12, № 11/12: 525 (1942).
3. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Ленинград: Наука:

- 1975).
4. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах* (Москва: Мир: 1979).
  5. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (Москва: Наука: 1984).
  6. V. V. Slezov and J. W. P. Schmelzer, *Annals of the Selected Papers Presented and/or Prepared in the Course of the Research Workshop 'Nucleation Theory and Applications'* (Eds. J. W. P. Schmelzer, G. Ropke, and V. Priezhev) (Dubna: JINR: 1999).
  7. A. S. Shirinyan and M. O. Pasichny, *Bulletin of Cherkasy State University. Physics: Proceedings of DIFTRANS'2001*, **36–37**: 51 (2002).
  8. M. Marder, *Phys. Rev. A*, **36**, No. 2: 858 (1987).
  9. M. Kahlweit, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **5**: 1 (1975).
  10. M. Tokuyama and Y. Enomoto, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, No. 2: 312 (1992).
  11. J. Bartels and J. Schmelzer, *Phys. Status Solidi A*, **132**: 361 (1992).
  12. J. A. Marqusee and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **80**: 312 (1984).
  13. J. Schmelzer, *Phys. Status Solidi B*, **161**: 173 (1990).
  14. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ФТТ*, **1**: 1401 (1959).
  15. Л. Д. Ландау, И. М. Лифшиц, *Физическая кинетика* (Москва: Наука: 1989).
  16. C. Wagner, *Z. Electrochem.*, **65**: 581 (1961).
  17. И. Н. Фридляндер, К. В. Чуистов, А. Л. Березина, Н. Н. Колобнев, *Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства* (Киев: Наукова думка: 1992).
  18. A. M. Gusak and G. V. Lutsenko, *Philos. Mag. A*, **85**: 1323 (2005).
  19. Б. Я. Любов, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах* (Москва: Наука: 1981).
  20. P. R. Couchman and W. A. Jesser, *Nature*, **269**: 481 (1977).
  21. A. S. Shirinyan and A. M. Gusak, *Philos. Mag. A*, **84**: 579 (2004).
  22. В. П. Дьяконов, *Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ* (Москва: Наука: 1987).
  23. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. R. C. Weast) (Boca Raton, Florida: CRC Press Inc.: 1986–1987).
  24. *CRC Materials Science and Engineering Handbook* (Eds. J. F. Shackelford and W. Alexander) (London–New York–Washington–Boca Raton: CRC Press Inc.: 2001).
  25. К. Дж. Смитлз, *Металлы: Справочник* (Москва: Металлургия: 1980).
  26. А. С. Ширинян (Дис. ... канд. физ.-мат. наук) (Черкасы: 2000).