

ЕФЕКТ САМОНАСИЧЕННЯ СПЛАВУ ЯК КРИТЕРІЙ ПОЧАТКУ СТАДІЇ КОАЛЕСЦЕНЦІЇ

А.С. ШІРІНЯН, М.П. КУДИН

УДК 539.2
© 2008 р.Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
(Бул'вар Шевченка, 81, Черкаси 18031; e-mail: shirinyan@phys.cdu.edu.ua, aramshirinyan@ukr.net)

Обговорюється чисельний розв'язок задачі контрольованого дифузії процесу росту та коалесценції частинок нової фази у наближенні середнього поля. Модель дозволяє детально дослідити основні стадії розпаду (стадію незалежного росту, перехідну стадію, коалесценцію) і переходи між ними. Показано, що дисперсія частинок нової фази за розмірами на стадії незалежного росту зменшується. Одержано, що в рамках наближення середнього поля може спостерігатися ефект самонасичення на початковій стадії коалесценції. Самонасичення характеризується "інверсною" поведінкою насичення, а саме зростанням концентрації розчинених атомів, що відповідають новій фазі, а також "інверсною" поведінкою середнього і критичного радіусів частинок нової фази – їх зменшення. Амплітуда цього ефекту є малою і залежить від об'ємної частки нової фази і початкового пересичення. Результат був перевірений для різних початкових розподілів частинок за розмірами. Ефект самонасичення може розглядатися як критерій (індикатор) початку стадії коалесценції.

1. Вступ

Особливу роль при виготовленні композитних матеріалів, захисних покриттів, інтегральних схем у мікроелектроніці, порошкових сплавів, високотемпературних надпровідників відіграє реакційна дифузія, тобто дифузія з виникненням і конкурентним ростом частинок нових фаз. У теорії та експериментах розрізняють чотири послідовні стадії розпаду сплавів: нуклеацію (або зародкоутворення), стадію незалежного росту частинок нової фази, перехідну стадію (або проміжну) і коалесценцію (або стадію остцвального дозрівання) [1–4].

На першій стадії метастабільний однорідний сплав стає після зародкоутворення двофазним, гетерогенним. На другій стадії об'єм нової фази зростає і зародки ростуть незалежно поки дифузійні області різних частинок нової фази не почнуть перекриватися. Настає стадія слабкої дифузійної взаємодії далекого порядку, перехідна стадія. Остання стадія розпаду сплаву – коалесценція – описується аналітичним розв'язком Ліфшица–Сльозова (ЛС) в просторі відносних розмірів, де враховано зростання великих частинок нової фази за рахунок малих зарод-

ків. Теорія ЛС побудована в моделі середньопольового наближення для концентраційного поля [5, 6]. Вона визначає закон росту зародків і приводить до уніфікованої функції розподілу частинок нової фази за розмірами. Але проблема опису розпаду на початкових стадіях залишається невирішеною і актуальною [7]. Розвиток обчислювальної техніки дозволяє застосовувати методи чисельного моделювання процесів з фазовими перетвореннями і отримати результати, що поліпшують розуміння процесів розпаду і дають детальний опис вказаної задачі.

Метою даної роботи є дослідження впливу початкових розподілів частинок нової фази за розмірами на кінетику початкових стадій розпаду шляхом чисельного моделювання. У нашій роботі ми не будемо розглядати першу стадію, тобто стадію нуклеації, тому вважатимемо, що з самого початку сплав є двофазним, в якому існують зародки нової фази. Ми побачимо, що наближення середнього концентраційного поля може давати невідомий до цього часу результат, який полягає у можливості самонасичення системи на перехідній стадії розпаду перед коалесценцією.

2. Модель середньопольового наближення

Розглянемо пересичений твердий розчин бінарного сплаву початкового складу C_α (атомна концентрація компонента В у початковому сплаві). Вважатимемо, що зародки нової фази є сферичними і перебувають на такій відстані один від одного, що їх концентраційні поля спочатку не перекриваються. Цього можна досягнути, якщо задавати початкове пересичення C_α і об'ємну частку нової фази малими. За таких умов імовірність флуктуаційного виникнення нових частинок нової фази є малою. У такому наближенні надходження речовини до частинки нової фази визначається рівноважною концентрацією $\bar{C}$ далеко від зародка і термодинамічними параметрами системи, тобто контролюється об'ємною дифузіїю [6, 8].

Рівняння балансу речовини на рухливій межі зародка нової фази може бути записано у вигляді

$$\{C_n - C_{\alpha,n}(R_i)\} \frac{\partial R_i(t)}{\partial t} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R_i(t)}. \quad (1)$$

Тут $C_{\alpha,n}(R_i)$ – рівноважна концентрація в розчині на межі поділу i -го зародка зі сплавом (рис. 1), r і $C \equiv C(r)$ – змінні радіус і концентрація відповідно в околі i -го зародка, C_n – концентрація атомів сорту В у частинках нової фази (однакова для всіх зародків), i – номер частинки (змінюється від одиниці до загальної кількості існуючих в певний момент часу зародків), $R_i(t)$ – радіус i -ї частинки нової фази, D – коефіцієнт дифузії атомів В у розчині.

Тоді розподіл концентрації в матриці (недалеко від i -ї частинки) у будь-який момент часу визначається з рівняння дифузії

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{1}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \right),$$

де C – концентрація атомів сорту В у розчині навколо частинок нової фази. Розв'язок останнього рівняння для процесу розпаду, що лімітується дифузією, може бути записаний з умови квазістаціонарного процесу: $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$. У сферичній системі координат і з врахуванням межових та граничних умов для концентраційного профілю $C(r = R_i) = C_{\alpha,n}(R_i)$ і $C(r \rightarrow \infty) = \bar{C}(t)$ розв'язок має такий вигляд:

$$C(r) = \bar{C}(t) + \frac{C_{\alpha,n}(R_i) - \bar{C}(t)}{r} R_i. \quad (2)$$

Тут $\bar{C}(t)$ – середня концентрація речовини в розчині після нуклеації в процесі розпаду – є функцією часу і буде визначатися з закону збереження маси. Отже розподіл концентрації $C(r)$ навколо зародка теж буде змінним у часі.

Підстановка виразу (2) в рівняння (1) дасть рівняння росту частинок нової фази в пересиченому сплаві складу $\bar{C}(t)$:

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = \frac{D}{R_i} \frac{\bar{C}(t) - C_{\alpha,n}(R_i)}{C_n - C_{\alpha,n}(R_i)}. \quad (3)$$

Для подальшого дослідження нам необхідно визначити величини C_n , $C_{\alpha,n}(R_i)$. Вони характеризують швидкість росту (3) і можуть бути визначені, якщо відомі термодинамічні параметри для сплаву і частинок нової фази. Розглянемо модель появи нової проміжної фази з пересиченого ідеального твердого розчину з початковим складом C_α . Потенціал Гіббса (енергія на атом) для початкової і нової фаз відповід-

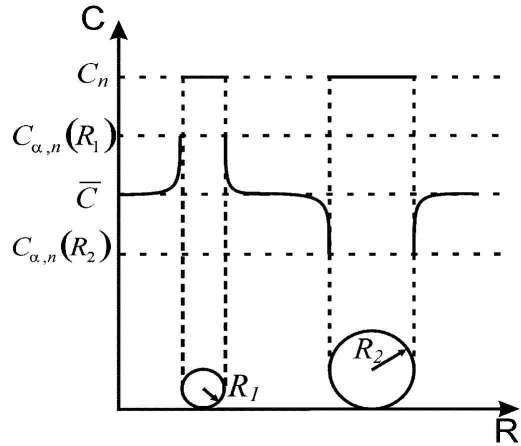


Рис. 1. Концентраційне поле навколо частинок нової фази різних розмірів. C_n – концентрація в частинках нової фази, $C_{\alpha,n}(R_i)$ – рівноважна концентрація в розчині на i -й межі поділу “частинка нової фази – сплав”, $\bar{C}$ – концентрація речовини в розчині далеко від зародка

но, визначаються з формул

$$G = kT (c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)) + G_0,$$

$$G_n = \Delta G, \quad (4)$$

де твердий розчин має концентраційну залежність для потенціалу Гіббса сплаву, а нова фаза має строгу стехіометрію складу C_n , G_0 – ентальпія змішування атомів, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, G_n – термодинамічний стимул утворення нової фази (рис. 2).

З урахуванням рівноваги існуючих у розчині фаз можна знайти рівноважну концентрацію $C_{\alpha,n}(R_i)$ на межі розчин–нова фаза (з урахуванням кривизни поверхні частинки нової фази радіусом R_i , спрощене позначення $C_{\alpha,n}$), використовуючи рівність хімічних потенціалів:

$$G_n - G_0 + \frac{2\sigma}{\rho R_i} - kT \left[C_{\alpha,n} \ln(C_{\alpha,n}) + (1 - C_{\alpha,n}) \times \right. \\ \left. \times \ln(1 - C_{\alpha,n}) + (C_n - C_{\alpha,n}) \ln \frac{C_{\alpha,n}}{1 - C_{\alpha,n}} \right] = 0. \quad (5)$$

Запишемо закон збереження речовини за умов існування частинок нової фази

$$C_\alpha V_{\text{tot}} = C_n \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^{N(t)} R_i^3 + \bar{C}(t) \left\{ V_{\text{tot}} - \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^{N(t)} R_i^3 \right\}, \quad (6)$$

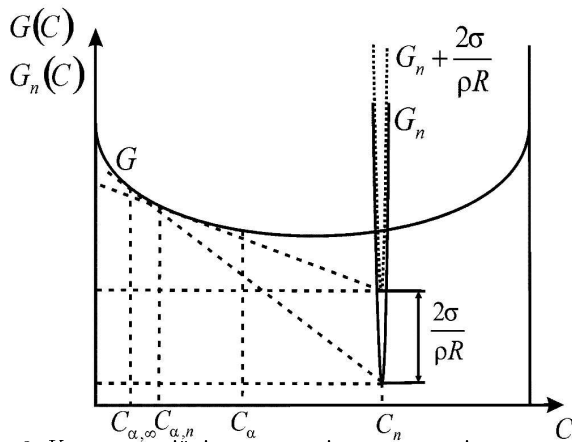


Рис. 2. Концентраційні залежності термодинамічних характеристик фаз. Позначення: σ – поверхневий натяг; $2\sigma/R$ – ефективне зменшення термодинамічного стимулу (енергія на атом) за умови наявності сферичної поверхні радіусом R ; C_n – концентрація в частинках нової фази, C_α – початковий склад в розчині; $C_{\alpha,\infty}$ – рівноважний склад на плоскій міжфазній межі (коли $2\sigma/R \rightarrow 0$) між частинкою нової фази і розчином

тут V_{tot} – об’єм сплаву, $N(t)$ – кількість частинок нової фази, що змінюється з часом. Атомну густину в частинках нової фази та в материнській фази ми вважатимемо однаковою. Заслугує на увагу той факт, що рівняння (6) не враховує зміну концентрації $\bar{C}(t)$, пов’язану з наявністю профілю концентрації (рис. 1) навколо частинки нової фази. Як свідчить проведений аналіз, така деталізація не змінює загальності отриманих результатів, її буде представлено в окремій роботі.

Отже, отримуємо, що умови (5), (6) і закон росту (3) є достатніми для опису еволюції системи, що розпадається. На жаль, розв’язати аналітично таку систему не вдається за винятком випадку нульових початкових пересичень і нескінченно великих часів, коли є застосовною теорія ЛС. Тому ми проведемо чисельний аналіз для різних початкових пересичень і спробуємо з’ясувати поведінку основних величин, що описують розпад у системі.

3. Основні величини, що описують систему

Як видно із рівності (3), швидкість росту частинки нової фази суттєво залежить від її радіуса. Як мінімальне значення радіуса $R_{\min}$, за якого це рівняння має зміст, можна прийняти таке значення, для якого виконується умова $C_{\alpha,n}(R = R_{\min}) = C_n$ (рис. 1). Підстановка у рівняння (5) дає

$$R_{\min} =$$

$$= \frac{2\sigma}{\rho kT [C_n \ln C_n + (1 - C_n) \ln (1 - C_n)] - \rho (G_n - G_0)}.$$

Тому будь-яка частинка радіусом $R \leq R_{\min}$ видалятиметься нами з системи, а зникаючий об’єм перерозподілятиметься в системі через самоузгоджений закон збереження (6).

Означимо як критичний радіус R_{cr} таке значення радіуса зародка нової фази, за якого швидкість росту у виразі (3) змінює знак і дорівнює нулю: $C_{\alpha,n}(R_{\text{cr}}) = \bar{C}$. Частинки, радіус яких менший від критичного, в окресленій детерміністичній моделі зменшуватимуться за розміром до мінімально допустимого, а частинки, радіус яких більший за критичний, збільшуватимуться. Можна записати

$$R_{\text{cr}} = 2\sigma / \{ \rho kT [\bar{C} \ln \bar{C} + (1 - \bar{C}) \ln (1 - \bar{C}) + (C_n - \bar{C}) \ln \frac{\bar{C}}{1 - \bar{C}}] - \rho (G_n - G_0) \}.$$

Наступним характеристичним параметром є середній радіус $\bar{R}(t)$ частинок нової фази, який можна визначити арифметичним усередненням, $\bar{R}(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} R_i(t) / N(t)$. Зауважимо, що в процесі еволюції системи змінюються всі значення $R_i(t)$ і $N(t)$. Крім того, якщо відомі розміри зародків $R_i(t)$, то повний об’єм частинок нової фази запишеться як $V_n(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3(t)$, а об’ємна частка нової фази $\tilde{V} = V_n(t) / V_{\text{tot}}$.

Чисельне розв’язання задачі (3)–(6) дозволяє спостерігати також за енергетичними параметрами, які характеризують стійкість системи. Так, наприклад, можна розрахувати поверхневу енергію всіх зародків $E_s = \sigma \sum_{i=1}^{N(t)} 4\pi R_i^2$. Об’ємна енергія сплаву з врахуванням частки зародків визначатиметься як $E_V = \{V_{\text{tot}} - V_n(t)\} \rho G(\bar{C}) + V_n(t) \rho G_n$. Загальну енергію системи знайдемо додаванням: $E = E_V + E_s$.

Крім вищезазначених інтегральних характеристик описана модель дозволяє будувати розподіл частинок нової фази за розмірами і досліджувати поведінку функції розподілу $f(R)$ частинок за розмірами ($f(R)dR$ – кількість частинок, розміри яких лежать у межах від R до $R + dR$ в момент часу t). Отримані результати для функції розподілу $f(R)$ на

останній стадії (стадії коалесценції) ми порівнюватимемо з результатами теорії ЛС. В останній використовується простір середніх величин, де параметром є не радіус частинок, а відношення радіуса частинки $R_i(t)$ до величини середнього радіуса $\bar{R}(t)$. Тому далі будемо розглядати відносний радіус i -ї частинки $u_i(t) = R_i(t)/\bar{R}(t)$. Відповідно функція розподілу в такому просторі $f(u_i) \equiv f(u_i(t), t)$. Останню нами побудовано у вигляді гістограм і нормовано так, щоб $f(u_i)$ було часткою від загальної кількості частинок нової фази з розмірами від u_i до $u_i + du_i$.

Для отриманого розподілу визначимо дисперсію (DR або Du), нахил (Sku), гостроту піка (Kru) функції розподілу за формулами

$$\begin{aligned} \text{DR} &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N(t)} (R_i - \bar{R})^2}{N(t)}}, \quad \text{Du} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N(t)} (u_i - 1)^2}{N(t)}}, \\ \text{Sku} &= \frac{\sum_{i=1}^{N(t)} (u_i - 1)^3}{N(t) (\text{Du})^3}, \quad \text{Kru} = \frac{\sum_{i=1}^{N(t)} (u_i - 1)^4}{N(t) (\text{Du})^4} - 3. \end{aligned} \quad (7)$$

Тут і далі $\bar{R} \equiv \bar{R}(t)$, $\bar{u} = 1$ є середнім розміром в просторі відносних розмірів $u_i(t)$. Нахил Sku та гострота піка Kru функції розподілу в просторі звичайних розмірів і в просторі середніх розмірів збігаються (SkR=Sku, KrR=Kru).

Таким чином, алгоритм моделювання кінетики розпаду бінарного сплаву буде таким: а) задаємо початковий склад C_α , термодинамічні параметри фаз; б) імітуємо першу стадію – нуклеації, вводимо частинки нової фази у кількості $N(t=0)$ зі своїми початковими розмірами $R_i(t=0)$, що визначає функцію розподілу $f(u_i)$, початкову об'ємну частку нової фази; в) визначаємо склад у сплаві $\bar{C}(t=0)$ після стадії нуклеації за формулою (6); г) знаходимо розміри частинок $R_i(t>0)$ в подальші моменти часу за формулою (3); д) досліджуємо для отриманих значень усі вищевказані характеристики ансамблю частинок нової фази і величини, що описують розпад. Далі процедура а)–д) повторюється.

Чисельний розв'язок у даній роботі було реалізовано програмуванням в середовищі програмування Borland C++ builder 6.0 методом Ейлера з автоматичною зміною кроку за часом.

4. Результати моделювання

Моделюючи нуклеацію ми задавали найрізноманітніші початкові розподіли $f(R)$ частинок нової фази

за розмірами. Тут обмежимося розглядом лише двох типів розподілів, а саме чотирьох розподілів Гаусса та експоненціального розподілу, акцентуючи увагу на новому результаті. Параметри розглянутих нами у цій роботі розподілів наведено у табл. 1.

Як приклад для подальшого обговорення розглянемо сплав б табл. 1, в якому всі зародки нової фази після модельованої стадії нуклеації були закритичними. В експерименті таку ситуацію можна створити шляхом швидкого переохолодження сплаву. Еволюцію функції розподілу вибраної системи зображено на рис. 3, а еволюцію її термодинамічних параметрів – на рис. 4.

Аналіз свідчить про наявність всіх основних стадій еволюції системи під час розпаду, а саме: стадії незалежного росту, перехідної стадії, коалесценції. Крім того, можна детально простежити за поведінкою основних величин під час переходів від однієї стадії до іншої.

4.1. Стадія незалежного росту

У цьому випадку спочатку $\bar{C}(t) \approx \text{const}$ і рівняння росту (3) переписується як

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{D}{R_i} \frac{\bar{C}(t) - C_{\alpha, \infty} - \frac{\gamma}{R_i}}{C_n - C_{\alpha, \infty} - \frac{\gamma}{R_i}} \approx \frac{D}{R_i} \frac{\bar{C}(t) - C_{n, \infty}}{C_n - C_{n, \infty}} \approx \frac{\text{const}}{R_i}. \quad (8)$$

Це означає, що а) на стадії незалежного росту зародки ростуть за параболічним законом (8); б) швидкість dR_i^2/dt зміни площі частинок різного розміру однакова; в) для двох частинок різного розміру $R_1 > R_2$ швидкості росту $dR_1/dt < dR_2/dt$. Отже, максимальна швидкість росту буде у найменших за розміром частинок. В результаті у процесі незалежного росту закритичних частинок нової фази їх функція розподілу за розмірами вужчає, а радіуси частинок прямують до найбільшого розміру. Саме таку поведінку виявляє чисельне розв'язування системи рівнянь (3)–(6) на початку даної стадії (рис. 3, а, б). Загальна кількість частинок $N(t)$ на цій стадії не змінюється. Всі зародки ростуть, оскільки вони всі є закритичними. Умовно виділяються три етапи стадії незалежного росту: 1) початок стадії з незмінною концентрацією і дисперсією, що швидко зменшується; 2) етап з мінімальною дисперсією частинок нової фази і складом, що зменшується; 3) останній етап швидкого росту критичного радіуса R_{cr} , який зрівнюється середнім розміром

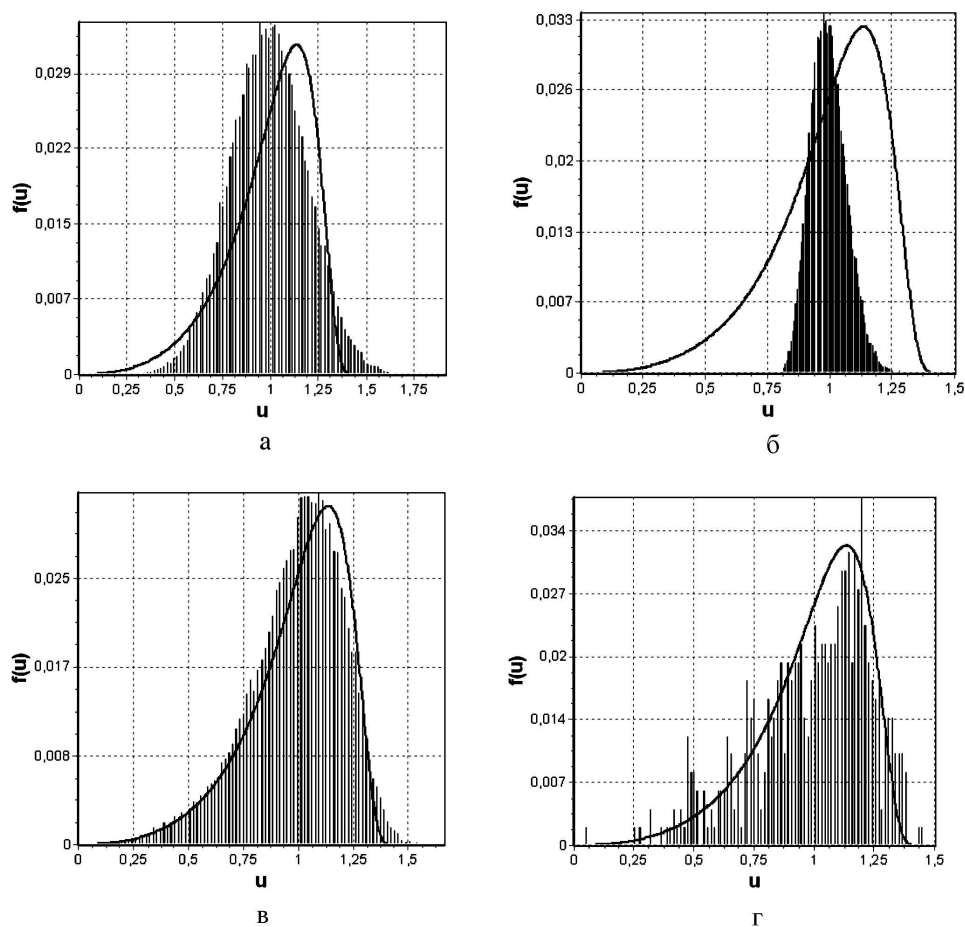


Рис. 3. Еволюція функції розподілу за розмірами частинок нової фази по мірі зміни розмірів частинок (гістограми, отримані чисельно) та порівняння її з функцією ЛС (суцільні криві): *а* – початковий розподіл після зародкоутворення; *б* – кінець стадії незалежного росту, початок перехідної стадії, *в* – кінець перехідної стадії; *г* – початок стадії коалесценції

Т а б л и ц я 1. Початкові розподіли і параметри розглянутих систем

Параметр	Розподіли Гаусса				Експоненціальний розподіл
	сплав (а)	сплав (б)	сплав (в)	сплав (г)	
$(G_n - G_0)/kT$	-7	-4	-9	-4	-5
σ , Дж·м ⁻²	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
D , м ² ·с ⁻¹	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}
ρ , м ⁻³	$7 \cdot 10^{28}$	$7 \cdot 10^{28}$	$7 \cdot 10^{28}$	$7 \cdot 10^{28}$	$7 \cdot 10^{28}$
T , К	700	700	700	700	700
$C_\alpha(t=0)$	0,002	0,05	0,002	0,02	0,02
C_n	0,9999	0,900	0,999	0,9999	0,98
V_{tot} , м ³	$4,78 \cdot 10^{-16}$	$3,29 \cdot 10^{-16}$	$4,35 \cdot 10^{-16}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$2,38 \cdot 10^{-15}$
R_{min} , м	$1,27 \cdot 10^{-10}$	$2,41 \cdot 10^{-10}$	$9,86 \cdot 10^{-11}$	$2,22 \cdot 10^{-10}$	$1,79 \cdot 10^{-10}$
$R_{cr}(t=0)$, м	$9,44 \cdot 10^{-9}$	$7,85 \cdot 10^{-10}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$8,33 \cdot 10^{-10}$
$\bar{R}(t=0)$, м	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$2,41 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-8}$
$\bar{C}(t=0)$	0,001	0,041	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,020	0,019
$N(t=0)$	50000	50000	50000	50000	800000
$\tilde{V}(t=0)$	0,001	0,01	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
$DR(t=0)$	$2,55 \cdot 10^{-9}$	$4,84 \cdot 10^{-9}$	$2,95 \cdot 10^{-9}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$
$Du(t=0)$	0,2	0,2	0,2	0,2	1,005
$Sku(t=0)$	0,005	0,027	0,002	0,013	1,947
$Kru(t=0)$	-0,004	-0,004	-0,016	-0,023	5,177

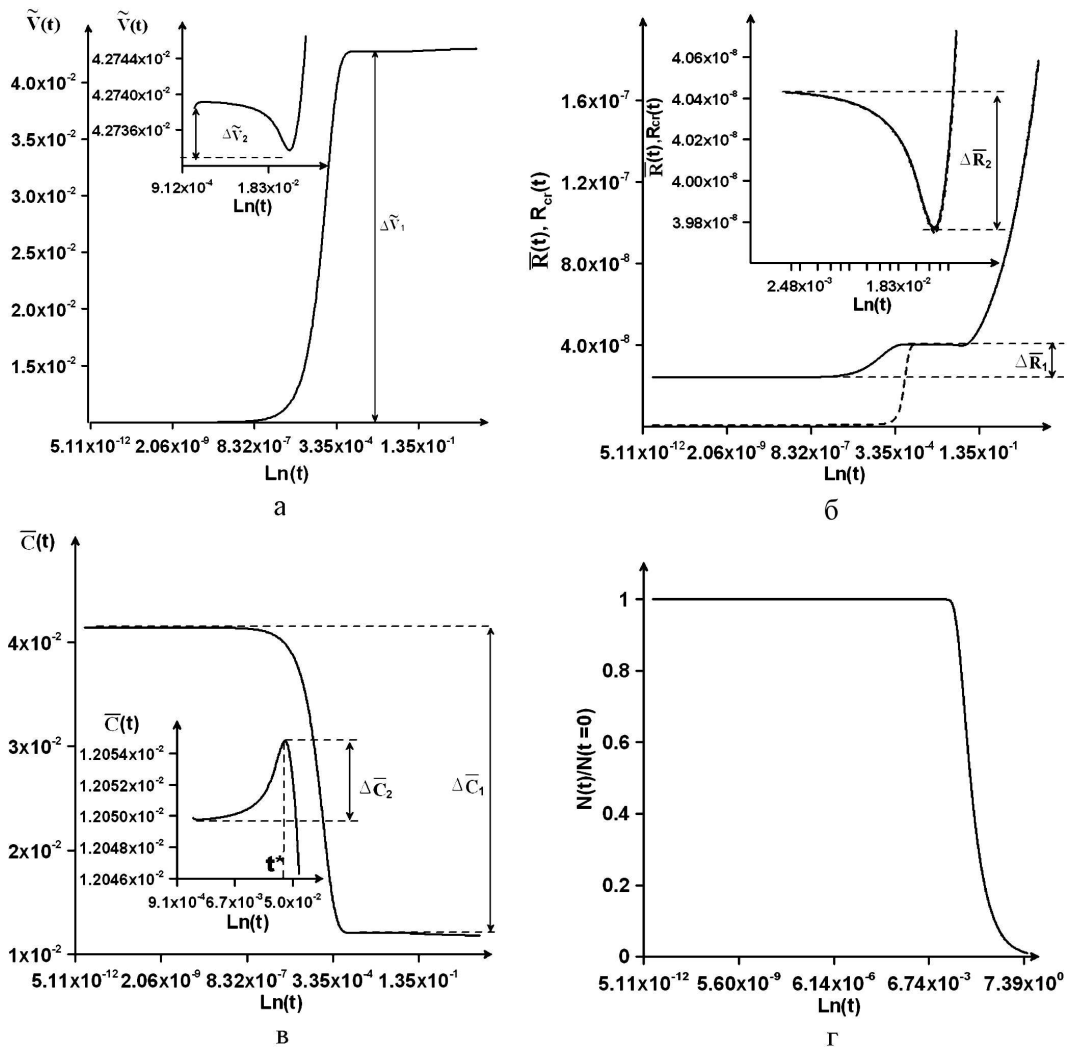


Рис. 4. Еволюція основних параметрів вибраної системи (сплав (б) табл. 1) на всіх стадіях: а – об’ємна частка нової фази $\tilde{V}(t)$; б – середній $\bar{R}(t)$ (суцільна крива) та критичний $R_{cr}(t)$ (штрихова); в – середня концентрація речовини в сплав $\bar{C}(t)$, (t^* – момент максимального насичення), г – частка зниклих частинок нової фази $N(t)/N(t=0)$. Інтервал часу $0 < t < 1$ с характеризує стадію незалежного росту, інтервал $1 < t < 1,05$ с відповідає проміжній стадії, стадія Оствальда настає для $t > 1,05$ с

$\bar{R}(t)$ (рис. 4). Загалом, стадія характеризується такою поведінкою основних характеристик: а) об’ємна частка нової фази збільшується; б) середній та критичний радіуси ростуть; в) середня концентрація речовини в розчині поступово зменшується; г) кількість частинок нової фази залишається постійною. Детально описану поведінку можна прослідкувати на рис. 4. Закінчення стадії спостерігається в момент часу $t_1 = 1$ с для зазначених параметрів системи, наведених у табл. 1 сплав (б).

Заслугує на увагу той факт, що на цієї стадії суттєве зменшення дисперсії частинок нової фази за розміром може приводити до функції розподілу, подіб-

ної до дельта-функції Дірака. Лише коли критичний радіус зрівнюється з величиною середнього радіуса, дисперсія перестає зменшуватись і настає проміжна стадія розпаду (рис. 3, б, в, інтервал часу $1 < t < 1,05$ с на рис. 4).

4.2. Проміжна стадія

Згідно з отриманим нами у цій роботі результатом, а також попереднім публікаціям інших авторів і моделям, оснований на інших наближеннях, на перехідній стадії середній радіус залишається постійним і рівним критичному [3].

У нашому чисельному експерименті можна виділити принаймні два етапи цієї стадії: 1) етап повільного росту дисперсії частинок за розмірами при майже постійних середніх розмірах $\bar{R}(t) = R_{cr}(t) \approx \text{const}$; 2) раніше невідомий етап ефективного самонасичення сплаву, істотної перебудови функції розподілу і зменшення критичного і середнього радіусів за одночасного збільшення дисперсії частинок [9]. Відповідні результати наведено на рис. 3, 4.

Аналіз свідчить, що з початком перехідної стадії дисперсія росте, відповідна функція розподілу ширшає (рис. 3, $b \rightarrow e$). На цій стадії відбувається істотна перебудова функції розподілу частинок за розмірами від проміжного стану до вигляду, що передбачає теорія ЛС (рис. 3, $b \rightarrow c$). Причому саме на етапі ефективного самонасичення функція розподілу розширюється і набуває форми, що відповідає теорії ЛС з добре відомими значеннями дисперсії, нахилу, гостроти піка функції розподілу частинок за розмірами. Детальне дослідження показує, що виявлена немонотонність у поведінці параметрів системи є наслідком застосування моделі середнього поля, а не проявом некоректності схеми чисельного розв'язку. Це було перевірено використанням у розрахунках різних розподілів, різних значень об'ємних часток нової фази та різних наближень для розв'язування ключових рівнянь, а також змінами величини кроку чисельної схеми і уточненням закону збереження речовини (6) з врахуванням наявного концентраційного профілю навколо частинок нової фази.

Заслужує на увагу той факт, що амплітуда зазначеного ефекту самонасичення є невеликою і суттєво залежить від початкових умов і параметрів досліджуваної системи, а саме від співвідношення між критичним та середнім радіусами і співвідношення між максимально можливою об'ємною часткою нової фази у заданих умовах та початковим значенням об'ємної частки нової фази. Максимально можливу об'ємну частку нової фази можна визначити із рівності (6), вважаючи, що частинки нової фази повністю "отримали" речовину із розчину для побудови фази. При цьому склад речовини в розчині досягає свого мінімального значення, а об'ємна частка нової фази – максимуму. Мінімальна концентрація може бути знайдена з умови рівноваги для випадку співіснування однієї частинки нової фази і розчину, тобто з правила спільної дотичної (5) до концентраційних залежностей потенціалів Гіббса (рис. 2). За таких умов другим доданком у правій частині рівності (6) можна знехтувати, як доданком другого порядку малості.

Отже можна записати

$$C_{\alpha} V_{\text{tot}} \approx C_n \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{4}{3} \pi R_i^3 = C_n V_n, \quad \tilde{V}_{\text{max}} \approx \frac{C_{\alpha}}{C_n}.$$

Ефект самонасичення для всіх початкових розподілів (табл. 1) показано на рис. 5, 6. Зауважимо, що на рис. 5, 6 і далі по тексту буква біля номера рисунку збігається з позначенням вибраного сплаву у табл. 1.

Мала амплітуда ефекту самонасичення (наприклад, для випадку (б) табл. 1 відносні зміни є такими: $\Delta \bar{R}_2 / \Delta \bar{R}_1 \cong 4 \cdot 10^{-2}$, $\Delta \bar{C}_2 / \Delta \bar{C}_1 \approx 2 \cdot 10^{-4}$, $\Delta \tilde{V}_2 / \Delta \tilde{V}_1 \approx 10^{-4}$) ускладнює можливість експериментального підтвердження отриманого результату. Водночас ми отримали, що збільшення початкового значення об'ємної частки нової фази приведе до збільшення амплітуди вказаного ефекту, тобто до збільшення відносних змін концентрації, об'ємної частки нової фази і середнього радіуса під час самонасичення (табл. 2).

Наближення середнього поля має обмеження й в загальному випадку не може бути застосоване для великих об'ємних часток нової фази, коли треба враховувати дифузійну взаємодію частинок нової фази [10]. Проведений нами попередній аналіз показує, що врахування дифузійної взаємодії не змінює основний результат щодо наявності такого ефекту, однак може суттєво вплинути на функцію розподілу на стадії коалесценції. Детально це питання буде розглянуто в окремій роботі.

4.3. Стадія коалесценції

Як вже було відзначено вище, теорія ЛС визначає закон росту частинок з часом, явний та уніфікований вигляд функції розподілу частинок за розмірами. З використанням наближення середнього поля теорія ЛС в бінарних системах [5, 6] визначає закон зміни з часом середнього радіуса частинок нової фази, $\bar{R} \sim t^{1/3}$, для асимптотично далеких часів. Останній збігається із законом росту критичного радіуса $R_{cr}(t)$.

В нашому чисельному експерименті ми спостерігали як початок коалесценції, так і саму стадію коалесценції, що підкоряється теорії ЛС. Можливе також досягнення ранньої стадії коалесценції навіть на початку еволюції вибраної системи в разі одночасного вибору початкового пересичення системи, початкового значення об'ємної частки нової фази та функції розподілу близькими таких, що відповідають асимптотичній функції ЛС.

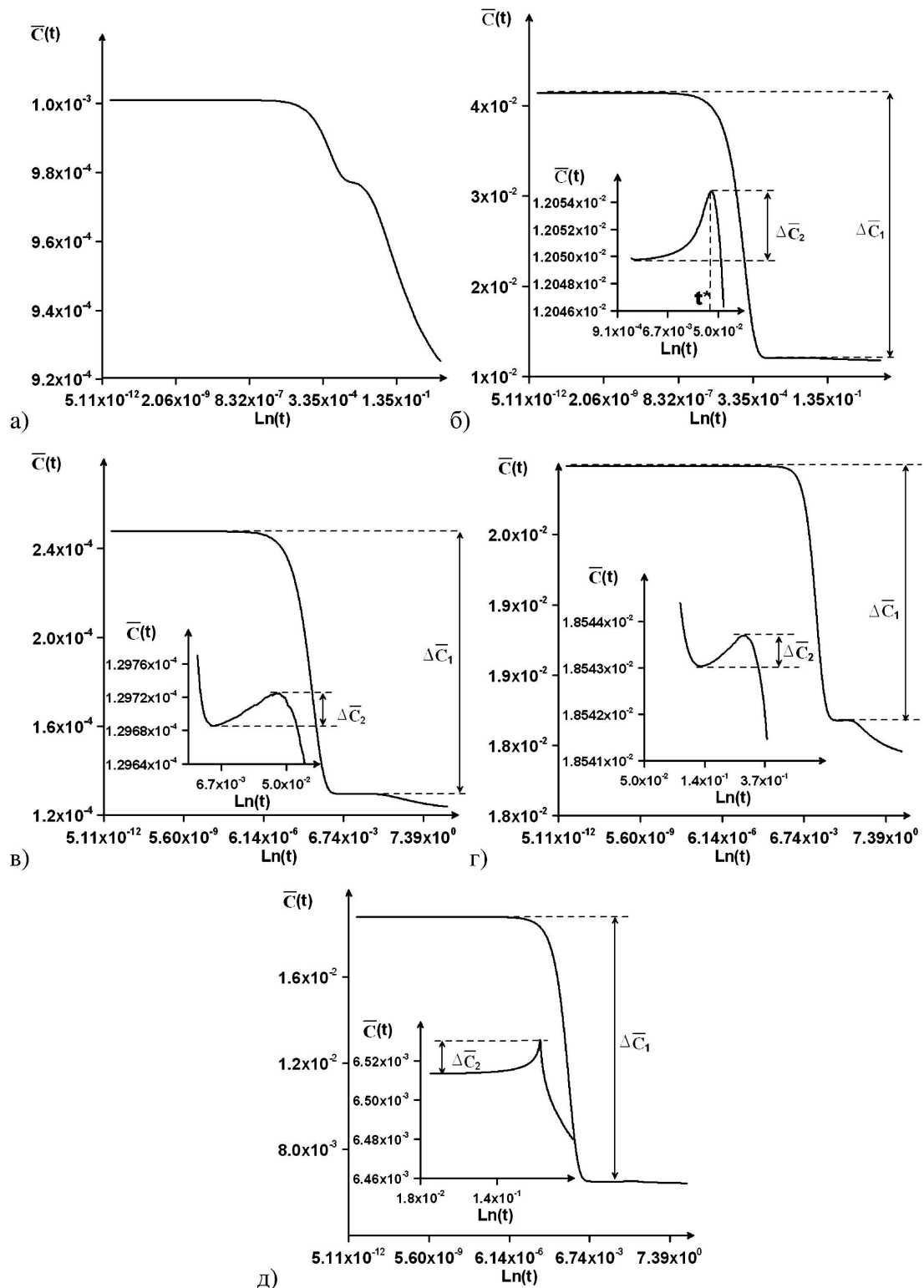


Рис. 5. Середній склад речовини в розчині навколо частинок нової фази для різних розподілів. Амплітуда та тривалість ефекту самонасичення для різних початкових систем: а – г – для сплавів (а)–(г) з табл. 1. Ефект самонасичення відсутній для розподілу (а)

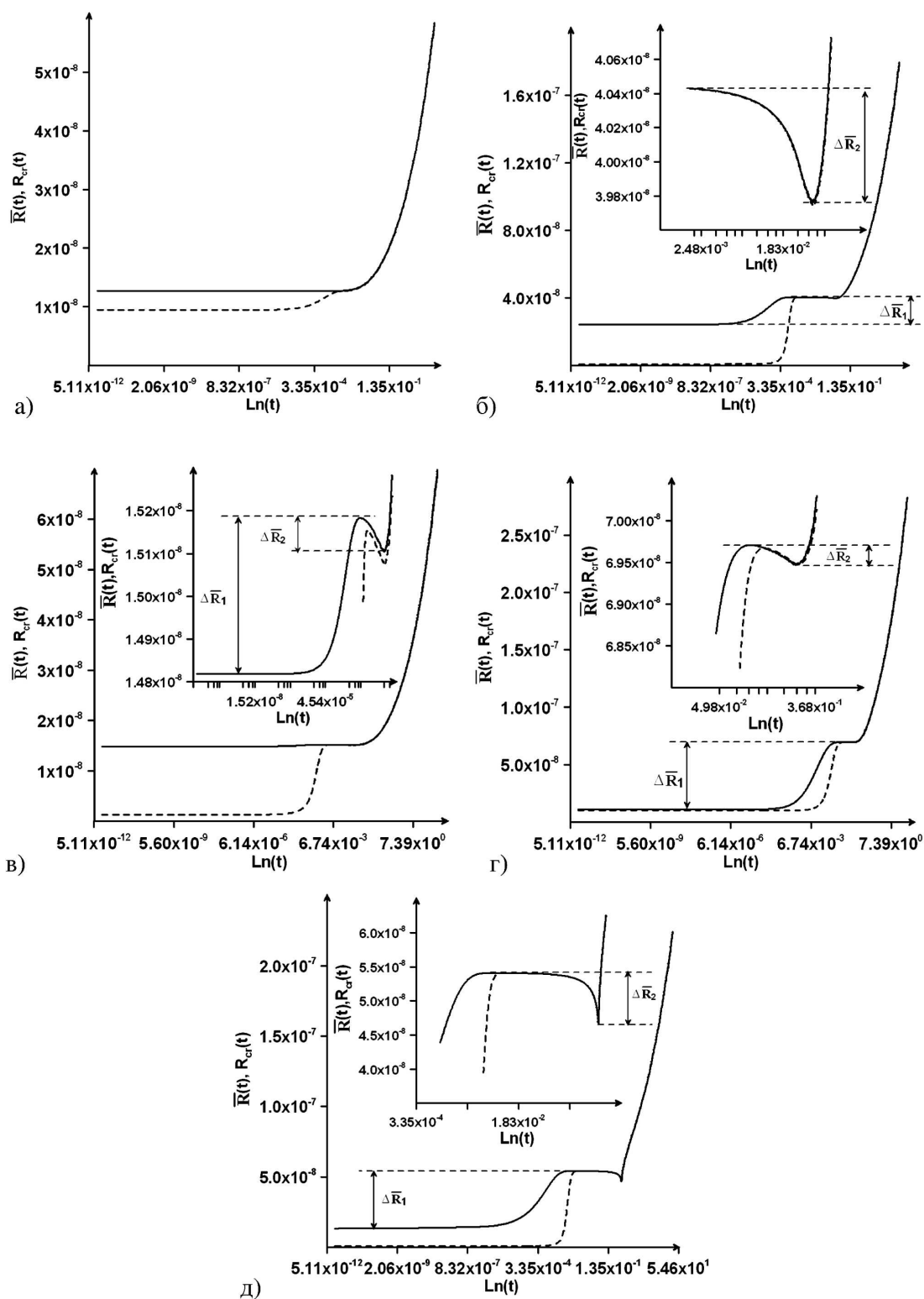


Рис. 6. Еволюція середнього (суцільні криві) та критичного (штрихові) радіусів частинок нової фази. Амплітуда, тривалість і форма ефекту самонасичення для різних початкових систем (позначення такі ж, як на рис. 5)

Т а б л и ц я 2. Амплітуда ефекту самонасичення для різних початкових параметрів систем табл.1

Початкова система	$\frac{\Delta \bar{C}_2}{\Delta C_1}$	$\frac{\Delta \bar{R}_2}{\Delta R_1}$	$\frac{\Delta \bar{V}_2}{\Delta V_1}$	$\frac{\bar{R}(t=0)}{R_{cr}(t=0)}$	$\frac{\bar{V}(t=0)}{V_{max}}$	$\frac{\bar{V}(t^*)}{V_{max}}$
Розподіл (а)	—	—	—	1,344	0,49995	—
Розподіл (б)	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,04	$1,65 \cdot 10^{-4}$	30,714	0,18	0,768
Розподіл (в)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,21	$3,3 \cdot 10^{-4}$	11,781	0,4995	0,936
Розподіл (г)	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-4}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$	1,099	0,0005	0,074
Експоненціальний	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,89	$1,4 \cdot 10^{-3}$	16,005	0,0618	0,678

Т а б л и ц я 3. Порівняння отриманих у даній роботі результатів з розрахунками за теорією ЛС на стадії коалесценції

Параметр	Теорія ЛС	Розподіли Гаусса (з табл.1)				Експоненціальний розподіл
		(а)	(б)	(в)	(г)	
t	$\rightarrow \infty$ отримано для	4,85	9,43	61,67	29,33	32,51
C_n	$\rightarrow 1$ задано	0,9999	0,900	0,999	0,9999	0,98
C_α	$\rightarrow 0$ отримано	0,002	0,05	0,002	0,02	0,02
$\bar{R} = R_{cr}$	$\sim t^{0,33333}$ отримано	$\sim t^{0,3}$	$\sim t^{0,32}$	$\sim t^{0,31}$	$\sim t^{0,34}$	$\sim t^{0,31}$
$\bar{V}$	$\approx \text{const}$ отримано	$\sim t^{0,006}$	$\sim t^{0,0006}$	$\sim t^{0,0003}$	$\sim t^{0,015}$	$\sim t^{0,0008}$
$N(t)$	$\sim t^{-1}$ отримано	$\sim t^{-0,89}$	$\sim t^{-0,96}$	$\sim t^{-0,92}$	$\sim t^{-1,0}$	$\sim t^{-0,97}$
Du	0,231 отримано	$\approx 0,23$	$\approx 0,228$	$\approx 0,231$	$\approx 0,218$	$\approx 0,242$
Sku	-0,92 отримано	$\approx -0,76$	$\approx -0,738$	$\approx -0,738$	$\approx -0,944$	$\approx -0,558$
Kru	0,675 отримано	$\approx 0,5$	$\approx 0,52$	$\approx 0,548$	0,728	$\approx 0,228$
max u	1,5 отримано	1,456	1,453	1,496	1,372	1,5

Можна стверджувати, що на даній стадії поведінка отриманих параметрів системи є подібною до описаної в теорії ЛС (рис. 3, г, рис. 4–6). Параметри функції розподілу узгоджуються з параметрами асимптотичної функції розподілу за теорією ЛС (табл. 3). Також середній розмір та кількість частинок нової фази змінюються з часом подібно до відповідних функцій у теорії ЛС. Винятком є лише гострота піка функції розподілу, яка є дуже чутливою до кількості частинок системи.

5. Висновки та обговорення

У роботі описано розпад бінарного пересиченого сплаву з використанням моделі середнього поля і процесу росту нової фази, що контролюється дифузією. Отримано стадії незалежного росту, проміжну стадію та коалесценцію і переходи між ними. Запропонована модель і чисельний аналіз дозволили отримати нові результати на початкових і перехідних стадіях розпаду для бінарної системи. Зокрема, для великих початкових пересичень отримано, що функція розподілу частинок за розмірами на стадії незалежного росту може прямувати до функції, подібною до дельта-функції Дірака. На проміжній стадії функція розподілу суттєво перебудовується і на стадії коалесценції набуває вигляду функції розподілу, відомої з теорії ЛС.

Одним із нових отриманих результатів є спостереження “ефекту самонасичення” для випадку ненульових

початкових пересичень, коли наприкінці проміжної стадії проявляється “інверсна” поведінка основних характеристик: зменшення середнього і критичного розмірів, об’ємної частки нової фази і зростання концентрації. Амплітуда такого ефекту мала, проте сам ефект є чітко вираженим. Цей результат було перевірено розрахунками з різними початковими розподілами.

Фізична причина ефекту самонасичення полягає в тому, що відбувається перебудова функції розподілу за розмірами, яка врешті-решт, набуває форми функції розподілу відповідно до теорії ЛС, що пояснюється встановленням рівноважної щодо форми функції розподілу.

На думку авторів, ефект самонасичення можна вважати індикатором початку стадії коалесценції, одним з критеріїв застосовності теорії ЛС для опису розпаду на стадії коалесценції.

Представлена модель середнього поля не враховує зміни концентрації, пов’язаної з наявністю профілю навколо частинок нової фази. Такий аналіз може бути суттєвим на стадії коалесценції для великих об’ємних часток нової фази, коли треба враховувати дифузійну взаємодію частинок нової фази.

1. Я.Б. Зельдович, ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
2. Я.И. Френкель *Кинетическая теория жидкостей* (Ленинград, Наука, 1975).
3. V.V. Slezov and J.W.P. Schmelzer, in *Annals of the Selected Papers presented and/or prepared in the course of the Research Workshop Nucleation Theory and Application*,

- edited by J. W. P. Schmelzer, G. Ropke, V. Priezhev (JINR, Dubna, 1999).
4. A.S. Shirinyan, M.O. Pasichny, Bulletin of Cherkasy State University. Physics: Proceedings of DIFTRANS'2001 **36–37**, 51 (2002).
 5. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, ФТТ **1**, 1401 (1959).
 6. Л.Д. Ландау, И.М. Лифшиц, *Физическая кинетика* (Москва, Наука, 1989).
 7. M. Tokuyama and Y. Enomoto, Phys. Rev. Lett. **69**, 312 (1992).
 8. Б.Я. Любков, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах* (Москва, Наука, 1981).
 9. А.С. Шіринян, М.П. Кудин, *Металофізика і новітні технології* (в друці).
 10. J.A. Marqusee and J. Ross, J. Chem. Phys. **80**, 312 (1984).

Одержано 04.06.07

ЭФФЕКТ САМОНАСЫЩЕНИЯ СПЛАВА КАК КРИТЕРИЙ НАЧАЛА СТАДИИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ

А.С. Шіринян, М.П. Кудин

Резюме

Обсуждается численное решение задачи контролируемого диффузией процесса роста и коалесценции частиц новой фазы в приближении среднего поля. Модель позволяет исследовать в деталях основные стадии распада (стадию независимого роста, переходную стадию, коалесценцию) и переходы между ними. Получено, что дисперсия частиц новой фазы по размерам на стадии независимого роста уменьшается. Показано, что в рамках приближения среднего поля может наблюдаться эффект самонасыщения на начальной стадии коалесценции. Самонасыщение характеризуется “инверсным” поведением насыщения, а именно ростом концентрации растворенных атомов,

отвечающих новой фазе, “инверсным” поведением среднего и критического радиусов частиц новой фазы – их уменьшением. Амплитуда этого эффекта мала и зависит от объемной доли новой фазы и начального пресыщения. Полученный результат был проверен для разных начальных распределений частиц по размерам. Эффект самонасыщения может рассматриваться как критерий (индикатор) начала стадии коалесценции.

THE EFFECT OF SELF-SATURATION IN AN ALLOY AS A CRITERION OF THE BEGINNING OF THE COALESCENCE STAGE

A.S. Shirinyan, M.P. Kudin

B. Khmel'nyts'ky Cherkasy National University
(81, Shevchenko Blvd., Cherkasy 18031, Ukraine;
e-mail: shirinyan@phys.cdu.edu.ua, aramshirinyan@ukr.net)

Summary

A numerical solution of the problem concerning the diffusion-controlled process of growth and coalescence of new-phase particles in the mean field approximation is discussed. The model allows one to investigate the main stages of the decay (the stage of independent growth, intermediate stage, and coalescence), as well as transitions between them, in detail. It is shown that the size dispersion of new-phase particles at the stage of independent growth decreases. It is obtained that, in the framework of the mean field approximation, one can observe the self-saturation effect at the initial stage of coalescence. Self-saturation is characterized by the “inverse” behavior of saturation, namely by the increase of the concentration of dissolved atoms corresponding to a new phase, as well as by the “inverse” behavior of the mean and critical radii of new-phase particles – their decrease. The amplitude of this effect is small and depends on both the volume fraction of the new phase and the initial supersaturation. The result was verified for various initial size distributions of particles. The self-saturation effect can be considered as a criterion (indicator) of the beginning of the coalescence stage.