

ланцюжки метастабільних станів, що встановлюються у макроскопічній формі при даних термодинамічних умовах, поки нарешті не сформується найбільш стабільна фаза. Показано, що у процесі сегрегації та кристалізації у багатокомпонентних розчинах критичні кластери можуть утворюватися і еволюціонувати через неперервну послідовність станів із властивостями, що можуть відрізнятися від властивостей макроскопічних фаз на діаграмі стану. Кінетика зародкоутворення у таких випадках відбувається за схемою, подібною до спінодального розпаду, тобто через неперервне зростання відмінностей у густині і/або складі, що згодом супроводжується послідовними дискретними змінами структури системи.

**Ключові слова:** зародкоутворення, ріст кристалів, фазоутворення.

**Аннотация.** Ю. Шмельцер, А.С. Абызов. Как растут кристаллы. Правило фаз Освальда и вне его границ. У. Освальд, с помощью сформулированного им правила стадий, предположил, что процессы фазообразования в сложных системах проходят через дискретные цепочки метастабильных состояний, которые устанавливаются в макроскопической форме при данных термодинамических условиях, пока наконец не сформируется наиболее стабильная фаза. Показано, что в процессе сегрегации и кристаллизации в многокомпонентных растворах критические кластеры могут образовываться и эволюционировать через непрерывную последовательность состояний со свойствами, которые могут отличаться от свойств макроскопических фаз на диаграмме состояний. Кинетика зародышеобразования в таких случаях происходит по схеме, подобной спинодальному распаду, т.е. через непрерывное возрастание отличий в плотности и/или составе, что в итоге сопровождается последовательными дискретными изменениями структуры системы.

**Ключевые слова:** зародышеобразование, рост кристаллов, фазообразование.

Одержано редакцією 23.11.2009

Прийнято до друку 11.12.2009

УДК: 538.911

PACS: 61.66.Dk, 64.60.A-, 64.60.qe

А.А. Ковальчук, А.С. Ширинян, Ю. Шмельцер

## КИНЕТИКА РАСПАДА В СЛУЧАЕ НЕПРЕРЫВНОЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА С УЧЕТОМ НЕСТЕХИОМЕТРИИ КЛАСТЕРОВ

В работе рассмотрена кинетика фазового превращения первого рода в пересыщенном бинарном сплаве в рамках приближения регулярного твердого раствора с концентрационной зависимостью поверхностного натяжения частиц новой фазы. Численно решается двумерное кинетическое уравнение для функции распределения кластеров по количеству компонентов обоих сортов. Применены специальные граничные условия, исключающие из рассмотрения кластеры, имеющие состав материнской фазы. Найдены траектории эволюции кластеров в пространстве количества атомов различного сорта. Показано их отличие от термодинамически оптимальной кривой. Исследовано влияние кинетических параметров и граничных условий на путь эволюции кластеров, определяемый динамическим равновесием.

**Ключевые слова:** фазовые переходы первого рода, распад пересыщенного раствора, нуклеация, основное кинетическое уравнение.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестным фактом на сегодняшний день является интенсивное развитие нанотехнологий благодаря исключительным свойствам наноматериалов и

нанообъектов. В связи с этим перед исследователями (как в сфере прикладных технологий, так и фундаментальной науки) стоит множество сложных и интересных задач по конструированию, контролю и созданию гетероструктур нанометрового масштаба. Если речь идет о наноструктурированных конденсированных средах, то наиболее типичными их представителями, представляющими технический интерес, являются гетерофазные нанокомпозиты в виде сплавов, содержащих нанометровые включения новой фазы. Для создания эффективных технологий их получения и обеспечения необходимых характеристик важно иметь детальную информацию о фазовом равновесии и фазовых переходах в таких системах на наноуровне. Теоретическое описание процессов, протекающих в таких системах не является тривиальным, поскольку на нано-масштабах включаются размерные эффекты. В частности, в связи с задачей зародышеобразования в многокомпонентных средах возникает необходимость учитывать существенное отличие свойств новообразований (кластеров) от новой фазы макроскопических масштабов [1]. Так, существенными факторами в связи с этим могут оказаться размерная и концентрационная зависимость поверхностного натяжения предзародышей, а также зависимость самого состава зародышей от их размера. В рамках аналитического описания процесса зародышеобразования и роста частиц новой фазы на ранних стадиях учет этих факторов является сложной, пока не решенной задачей. Однако это относительно несложно осуществить, применяя численные методы расчета [2].

В данной работе рассмотрена кинетика начальных стадий распада бинарного сплава на основе численного решения двухмерного кинетического уравнения для функции распределения частиц новой фазы по количеству атомов обоих сортов. Таким образом, основное отличие предложенного подхода от традиционно применявшихся ранее состоит в том, что задача решается в отсутствие каких-либо предположений о составе новообразованных кластеров, т.е. существует распределение кластеров по составу, равно как и по их размеру.

Статья построена следующим образом. Сначала представлена модельная постановка задачи (раздел 2), включающая построение кинетического уравнения эволюции ансамбля зародышей нового состава по механизму пошагового роста (пункт 2.1) и термодинамику сплава (пункт 2.2). Отдельное внимание уделяется специальным граничным условиям (пункт 2.3), необходимость в которых вызвана двухмерностью задачи и спецификой термодинамики. Далее обсуждаются полученные результаты (раздел 3) для различных граничных условий и кинетических параметров. В разделе 4 представлены выводы.

## 2. МОДЕЛЬ

### 2.1. Построение кинетического уравнения

Рассмотрим начальную стадию распада слабо пересыщенного твердого раствора в бинарной системе А-В, т.е. задачу об образовании и последующем росте кластеров, отличающихся по составу от исходной матрицы и имеющих на конечном этапе их эволюции (в случае «выживания») состав и структуру новой фазы. Существенным отличием нашего рассмотрения от традиционного подхода является то, что для любого размера частиц новой фазы принимаются в расчет кластеры произвольного состава. Математически это выражается в построении временной эволюции функции распределения кластеров  $f = f(n_1, n_2, t)$  от количества частиц обоих сортов и времени. Здесь под  $f$  подразумевается количество кластеров, состоящих из  $n_1$  атомов первого и  $n_2$  атомов второго сорта, в единице объема. При этом  $n_1$  и  $n_2$  не связаны между собой,

т.е., в отличие от предыдущих работ [3–4], не предполагается никакой наперед заданной зависимости между размером кластера и его составом.

В рамках такого подхода кинетическое уравнение для функции распределения учитывает присоединение/отсоединение атомов произвольного сорта (А или В) и имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n_1, n_2)}{\partial t} = & -f(n_1, n_2) \cdot [\omega_1^+(n_1, n_2) + \omega_1^-(n_1, n_2) + \omega_2^+(n_1, n_2) + \omega_2^-(n_1, n_2)] \\ & + f(n_1 + 1, n_2) \cdot \omega_1^-(n_1 + 1, n_2) + f(n_1 - 1, n_2) \cdot \omega_1^+(n_1 - 1, n_2) \\ & + f(n_1, n_2 + 1) \cdot \omega_2^-(n_1, n_2 + 1) + f(n_1, n_2 - 1) \cdot \omega_2^+(n_1, n_2 - 1), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\omega_i^{+/-}$  – частоты присоединения/отсоединения атомов  $i$ -того сорта к/от кластеру/-а, состоящему/-го из заданного количества атомов каждого сорта. Эти частоты определяются кинетическими и термодинамическими свойствами системы и полностью определяют явный вид уравнения (1). Достаточно общее выражение для частот присоединения атомов  $i$ -того сорта может быть найдено в виде [5]:

$$\omega_i^+ = 4\pi D_i^* c_{i\beta} a_\alpha n^{1/3} \left\{ \frac{\left(\frac{a_\alpha}{a_\beta}\right) n^{1/3}}{1 + \left[\left(\frac{D_i^*}{D_i}\right) \left(\frac{a_\alpha}{a_\beta}\right) n^{1/3}\right]} \right\}. \quad (2)$$

Здесь индекс  $\alpha$  относится к растущим кластерам новой фазы, а  $\beta$  – к материнскому раствору,  $a_{\alpha/\beta}$  обозначает атомный размер соответствующих фаз,  $c_{i\beta}$  – объемную концентрацию атомов  $i$ -того сорта в материнской фазе,  $n$  – полное количество структурных единиц в кластере новой фазы,  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -того компонента, а  $D_i^*$  – коэффициент переноса атомов  $i$ -того сорта через поверхность частицы. Для последующего решения задачи (1) расчетная формула для  $\omega_i^+(n_1, n_2)$  может быть записана в ином виде:

$$\omega_i^+(n_1, n_2) = \frac{A_i c_i \cdot (n_1 + n_2)^{2/3}}{1 + B_i \cdot (n_1 + n_2)^{1/3}}, \quad (3)$$

где  $A_i = 4\pi D_i^* \frac{a_\alpha^2}{a_\beta}$  и  $B_i = \left(\frac{D_i^*}{D_i}\right) \left(\frac{a_\alpha}{a_\beta}\right)$ , если под структурной единицей понимать один атом. Заметим, что коэффициент  $A_i$  существенно зависит от подвижности атомов соответствующего сорта, чего нельзя с уверенностью утверждать о величине  $B_i$ , ведь в него входит отношение коэффициентов диффузии в объеме и через поверхность, которые, скорее всего, коррелируют друг с другом, делая это отношение мало чувствительным к самим подвижностям. Это замечание является существенным для последующего рассмотрения.

Следующим шагом в построении уравнения (1) является нахождение явного вида частот отсоединения атомов  $\omega_i^-(n_1, n_2)$ . Обычно это осуществляется при помощи соотношения детального баланса, которое состоит в том, что полные скорости перехода ансамбля систем в динамическом равновесии из одной конфигурации в другую и обратно равны. Существенным недостатком таких рассуждений является тот факт, что само соотношение детального баланса справедливо лишь для равновесных систем. Экстраполяция на неравновесные процессы (к каковым, в частности, относится и

случай распада пересыщенного раствора) не является строго обоснованной и, вообще говоря, не верна. Сравнительно недавно В.В. Слезовым был предложен более строгий метод построения соотношений между частотами (вероятностями) прямого и обратного процессов перехода – так называемый метод виртуальных сред [6] – сохраняющий, впрочем, найденное ранее значение отношений частот:

$$\frac{\omega_1^-(n_1+1, n_2)}{\omega_1^+(n_1, n_2)} = \exp \left\{ \frac{F(n_1+1, n_2) - F(n_1, n_2)}{kT} \right\}, \quad (4a)$$

$$\frac{\omega_2^-(n_1, n_2+1)}{\omega_2^+(n_1, n_2)} = \exp \left\{ \frac{F(n_1, n_2+1) - F(n_1, n_2)}{kT} \right\}, \quad (4б)$$

где  $F(n_1, n_2)$  – приращение свободной энергии системы при образовании в ней из твердого раствора кластера новой фазы с соответствующим количеством атомов первого и второго сортов.

С учетом (4) кинетическое уравнение (1) приобретает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n_1, n_2)}{\partial t} = & \omega_1^+(n_1, n_2) \cdot \left[ f(n_1+1, n_2) \exp \left\{ \frac{\Delta F_1(n_1+1, n_2)}{kT} \right\} - f(n_1, n_2) \right] \\ & + \omega_2^+(n_1, n_2) \cdot \left[ f(n_1, n_2+1) \exp \left\{ \frac{\Delta F_2(n_1, n_2+1)}{kT} \right\} - f(n_1, n_2) \right] \\ & + \omega_1^-(n_1-1, n_2) \cdot \left[ -f(n_1, n_2) \exp \left\{ \frac{\Delta F_1(n_1, n_2)}{kT} \right\} + f(n_1-1, n_2) \right] \\ & + \omega_2^-(n_1, n_2-1) \cdot \left[ -f(n_1, n_2) \exp \left\{ \frac{\Delta F_2(n_1, n_2)}{kT} \right\} + f(n_1, n_2-1) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\Delta F_1(n_1+1, n_2) = F(n_1+1, n_2) - F(n_1, n_2)$  и  $\Delta F_2(n_1, n_2+1) = F(n_1, n_2+1) - F(n_1, n_2)$ .

## 2.2. Термодинамика сплава

Уравнение (5) с подстановкой (3) может быть решено для различного вида начальных и граничных условий при заданной термодинамике сплава, которая полностью определяется видом функции  $F$ . Для ее построения воспользуемся моделью регулярных растворов. Как известно (см., например, [7]), выражение для свободной энергии регулярного раствора в зависимости от мольной концентрации  $x$  (в нашем случае – компонента В), имеет вид:

$$\Psi(x) = \frac{zN}{2} \{ (1-x)^2 \Phi_{AA} + x^2 \Phi_{BB} + 2 \cdot x(1-x) \Phi_{AB} \} + NkT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (6)$$

Здесь  $\Phi_{AA/BB/AB}$  – энергии парного взаимодействия атомов различного сорта,  $z$  – количество ближайших соседей атома в кристаллической решетке заданного типа и  $N$  – полное число атомов системы.

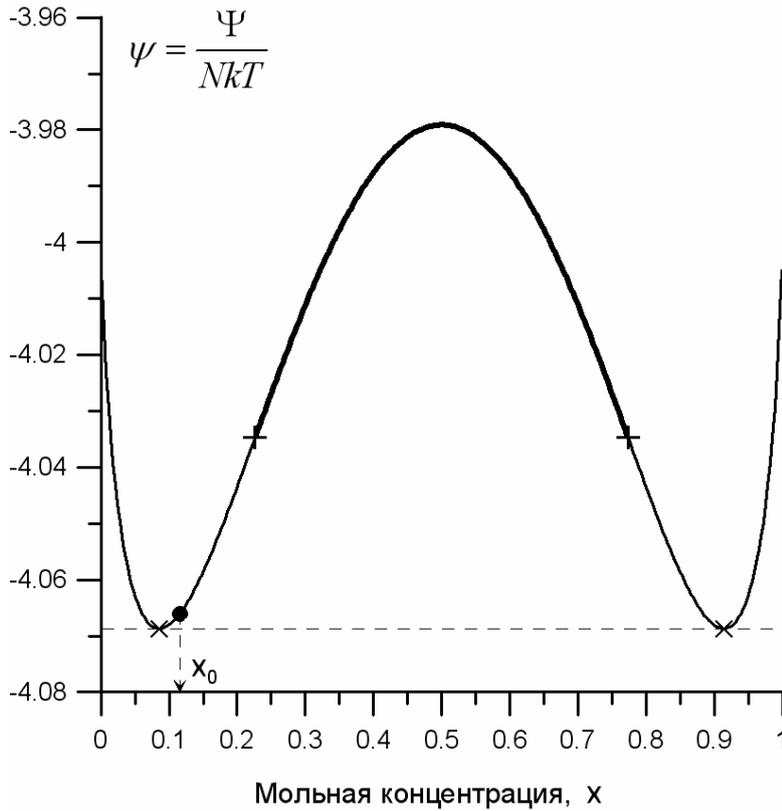


Рис. 1. Концентрационная зависимость безразмерной свободной энергии бинарного сплава в модели регулярного раствора.

Жирной линией показана область спинодали, прямыми крестиками «+» – ее границы. Левая стабильная область соответствует материнскому твердому раствору, правая – новой фазе. Косыми крестиками «x» обозначены равновесные концентрации сосуществующих макроскопических фаз, определяемые общей касательной (пунктирная горизонтальная прямая). Круглым пятном показана точка с начальной концентрацией пересыщенного сплава.

При надлежащем подборе парных энергий уравнение (6) описывает систему с двумя стабильными состояниями, соответствующими различным концентрациям, между которыми существует устойчивое равновесие. Это возможно в том случае, когда график концентрационной зависимости  $\psi = \frac{\Psi}{NkT}$  имеет характерный вид, показанный

на рис. 1. Существенным в данной модели есть тот факт, что переход между этими стабильными состояниями является непрерывным по концентрации (через спинодальную область). Этот факт должен находить отражение также в концентрационной зависимости коэффициента поверхностного натяжения  $\gamma$ . Действительно, при составе кластера, мало отличающемся от состава матрицы,  $\gamma$ , очевидно, должно стремиться к нулю, поскольку в этом случае исчезает физическое различие между зародышем и материнской фазой. Так, например, в [8] была предложена квадратичная зависимость вида  $\gamma \sim (x_0 - x)^2$ .

С учетом сделанных замечаний нетрудно построить выражение для  $F$ , которое имеет следующий вид:

$$\frac{F(n, x)}{kT} = n \left[ \psi(x) - \psi(x_0) + \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{x_0} \cdot (x_0 - x) \right] + \sigma \cdot (x_0 - x)^2 \cdot (4\pi)^{1/3} \cdot (3n)^{2/3}. \quad (7)$$

где  $n = n_1 + n_2$  – полное число атомов в кластере,  $x = \frac{n_2}{n}$  – мольная концентрация атомов В в нем,  $x_0$  – мольная концентрация в материнском растворе и  $\sigma$  – константа, определяющая величину поверхностного натяжения. Двое первых слагаемых в квадратных скобках в уравнении (7) определяют изменение объемной свободной энергии в области образования самого кластера, а третье слагаемое представляет собой

изменение свободной энергии всего окружающего твердого раствора за счет малого истощения, происходящего по причине образования кластера, отличного по составу. Несмотря на то, что величина этого истощения бесконечно мала, полный объем материнской фазы макроскопически велик, что приводит к неопределенности типа « $0 \cdot \infty$ », которая и раскрывается в виде упомянутого члена. Последнее же слагаемое в уравнении (7) представляет собой поверхностную энергию границы раздела кластер/раствор в предположении сферической формы кластера. Величина  $(4\pi)^{1/3} \cdot (3n)^{2/3}$  есть площадь поверхности сферической частицы данного объема в единицах «элементарной» площади, равной  $\Omega^{\frac{2}{3}}$ , где  $\Omega$  – атомный объем (для простоты полагаем его одинаковым для обеих фаз).

Типичная поверхность зависимости (7) в координатах  $(n_1, n_2)$  представлена на рис. 2. На ней присутствует седловая точка (точка перевала), т.е. точка на поверхности, которой соответствует локальный

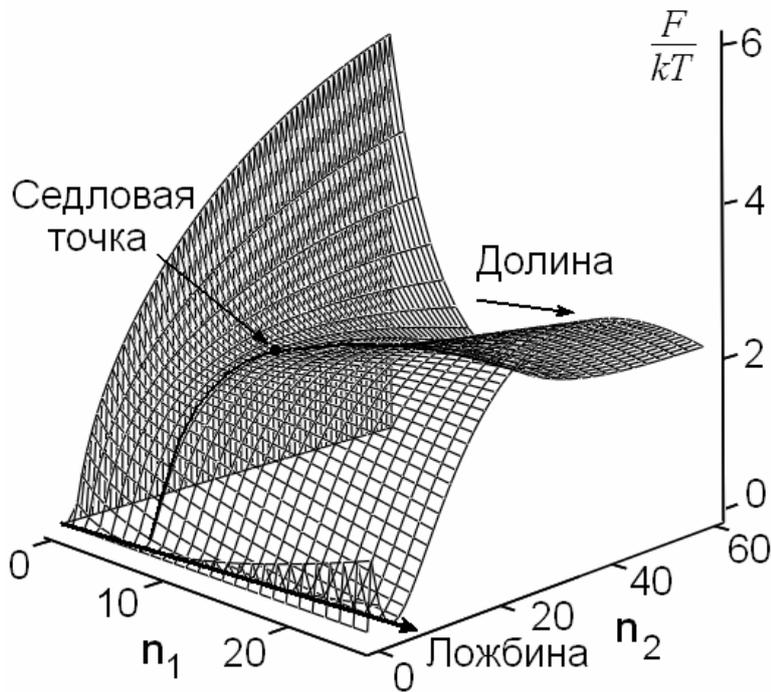


Рис. 2. Поверхность функции изменения безразмерного термодинамического потенциала системы при образовании в растворе кластера новой фазы, состоящего из  $n_1$  атомов сорта А и  $n_2$  атомов сорта В. Ложбина соответствует составу матрицы  $x_0$ , долина определяет линию оптимальной траектории на пути системы к полному распаду. Расчет произведен при следующих параметрах:

$$x_0 = 0.136,$$

$$\frac{\Phi_{AA}}{kT} = \frac{\Phi_{BB}}{kT} = -1.0,$$

$$\frac{\Phi_{AB}}{kT} = -0.643,$$

$$z = 8, \sigma = 0.3.$$

максимум при изменении дуговой координаты вдоль одних направлений в плоскости  $(n_1, n_2)$ , и локальный минимум вдоль других. Эта точка как раз и соответствует критическому зародышу, который, преодолевая перевал в направлении дальнейшего уменьшения свободной энергии, с большей вероятностью может продолжать расти. Критический зародыш отличается по составу как от новой фазы макроскопического размера, так и от материнского раствора. Это происходит из-за присутствия члена поверхностной энергии. По этой же причине «долина» на рельефе потенциала свободной энергии не проходит вдоль прямой, отвечающей равновесной концентрации:

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x^{eq}.$$

### 2.3. Особенности граничных условий

Важной особенностью зависимости (7) является тот факт, что для кластеров, имеющих состав *старой* фазы, формально имеем нулевое значение  $F$ . Это происходит по причине квадратичной зависимости поверхностной энергии от концентрации, которая дает нуль при равных концентрациях кластера и раствора. То же, очевидно, справедливо и для квадратных скобок в выражении (7). Такая ситуация приводит к наличию горизонтальной «ложбины» на рельефе свободной энергии, которая проходит в плоскости  $(n_1, n_2)$  вдоль прямой, соответствующей начальной концентрации раствора:

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_0. \text{ Такая ситуация является абсолютно «нефизичной» как с формальной, так и}$$

с качественной стороны. Действительно, кластеры, имеющие состав исходного раствора, фактически таковыми не являются, поскольку, имея при этом нулевую поверхностную энергию, вообще не имеют никаких физически отличительных черт. Следовательно, они не могут быть отнесены к областям новообразований. Фактически это произвольные области материнского раствора, ограниченные условными поверхностями раздела, выбранными произвольно.

Видится естественным, что такие состояния должны быть исключены из рассмотрения. Однако удовлетворительно аргументированного способа их исключения найти пока не удалось. Поэтому было предложено урезать область рассмотрения (фактически, исключить узлы из расчетной сетки) прямой в плоскости  $(n_1, n_2)$ , соответствующей некоторой постоянной концентрации  $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x^{cut}$ , превышающей концентрацию в растворе  $x_0$  ( $x^{cut} > x_0$ ), т.е. проходящей выше «ложбины».

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнение (5) решалось численно простейшим конечноразностным методом по шеститочечной явной схеме (новое значение в каждом узле сетки определяется по значениям функции в этой же точке и четырех ближайших к ней). Предполагалось изучать лишь начальные стадии распада, на которых пересыщение остается практически постоянным (т.е.  $x_0$  не меняется). Рассматривался случай гомогенного зародышеобразования. Технически это обеспечивалось тем, что значение функции  $f(n_1, n_2, t)$  фиксировалось в точке, с «минимальным» кластером, в качестве которого был взят кластер, состоящий из двух атомов сорта В:

$$f(n_1 = 0, n_2 = 2, t) = const. \quad (8)$$

Это уравнение задает также и начальное условие при том, что значения функции распределения во всех других точках в нулевой момент времени заданы равными нулю  $f(n_1 > 0, n_2 > 2, t = 0) = 0$ .

Расчетная сетка составляла  $100 \times 100$  точек (атомов обоих сортов). Граничные условия были следующими. На границах  $n_1 = 0$  и  $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x^{cut}$  обеспечены нулевые потоки, что технически выражается в исключении соответственно третьей и четвертой строки в уравнении (5) для этих значений координат сетки. В точках с максимальными значениями координат  $N = 100$  применялась экстраполяция функции распределения до второй производной включительно:

$$f(n_1 = N, n_2) = f(n_1 = N - 1, n_2) + \frac{\partial f}{\partial n_1} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial n_1^2}, \quad (9a)$$

$$f(n_1, n_2 = N) = f(n_1, n_2 = N - 1) + \frac{\partial f}{\partial n_2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial n_2^2}, \quad (96)$$

где первые частные производные вычисляются по двум, а вторые – по трем предыдущим точкам. Численный расчет функции распределения  $f = f(n_1, n_2, t)$  производился при описанных начальных и граничных условиях до стадии выхода ее на стационарное значение на всей площади расчетной сетки:  $f(n_1, n_2) \equiv f(n_1, n_2, t \rightarrow \infty)$ .

### 3.1. Влияние граничных условий

Понятно, что результат эволюции ансамбля кластеров может зависеть от значения «концентрации обрезания»  $x^{cut}$ . Поэтому были произведены численные расчеты для различных  $x^{cut}$ , результаты которых представлены на рис. 3. Гребень функции распределения, развивающийся вдоль «долины» термодинамического потенциала через перевальную точку, имеет практически одинаковую форму (скорость спада, а также степень размытия) в обоих случаях. Это дает основания предполагать, что главный процесс – собственно процесс распада, – описывается приблизительно одинаково в обоих случаях (которые по всем физическим характеристикам эквивалентны). Различием же поверхностей а и б на рис. 3 является различная степень размытия «хвоста» функции распределения – ответвления ее в сторону увеличения  $n_1$  в области концентраций, близких к  $x^{cut}$ , т.е. в области «ложбины». В случае меньшей концентрации обрезания размытие «хвоста» проявляется значительно сильнее.

В целом можно сделать вывод о том, что такой метод исключения «паразитных» состояний вдоль «ложбины» хотя и не является физически вполне обоснованным и требует определенной осторожности, по существу вполне приемлем для описания процесса распада в основных его чертах.

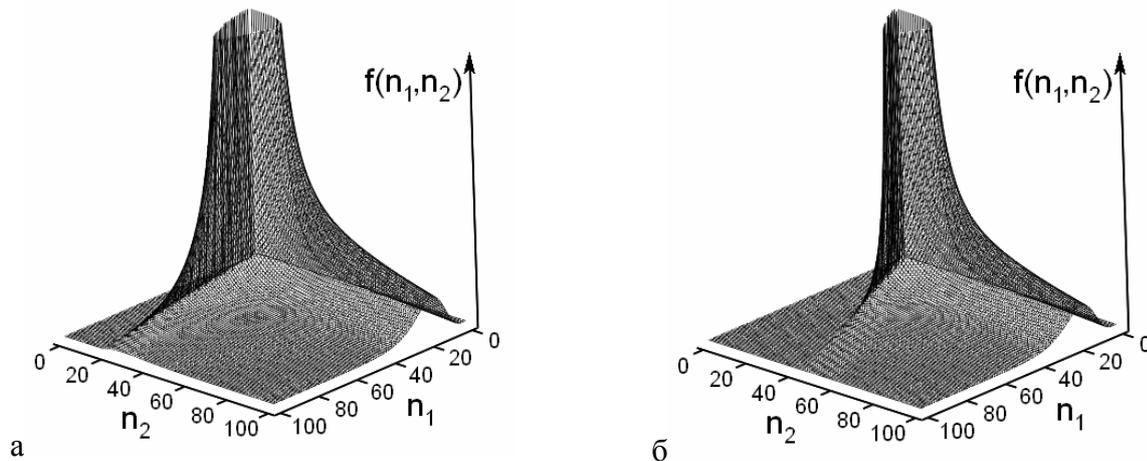


Рис. 3. Поверхности установившейся (стационарной) функции распределения, рассчитанной согласно уравнению (5) при термодинамических параметрах системы, указанных в подписи к

рис. 2 для «концентраций обрезания»  $x^{cut} = 0.15$  (а) и  $x^{cut} = 0.30$  (б). Отношение кинетических коэффициентов из формулы (3)  $A_1/A_2 = 1/1$ .

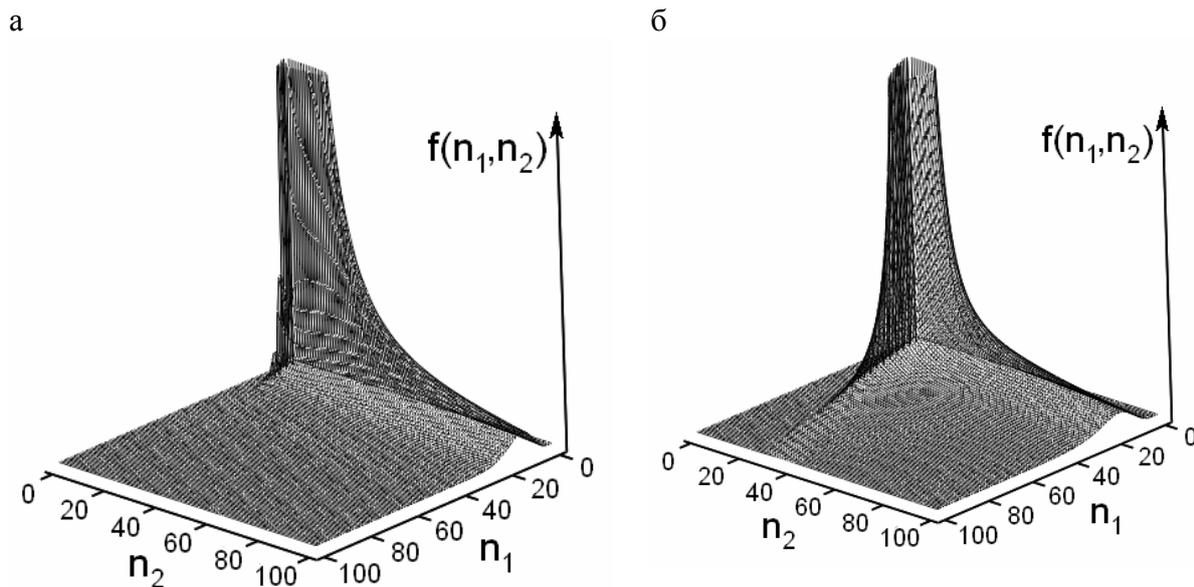


Рис. 4. Поверхность установившейся (стационарной) функции распределения, рассчитанной согласно уравнению (5) при термодинамических параметрах системы, указанных в подписи к рис. 2 для отношений кинетических коэффициентов из формулы (3)  $A_1/A_2 = 0.1/10$  (а) и

$$A_1/A_2 = 1/1 \text{ (б)}. \text{ «Концентрация обрезания» } x^{cut} = 0.20.$$

### 3.2. Влияние кинетических характеристик компонентов

Далее было исследовано влияние различия подвижностей различных компонентов сплава. Как было отмечено ранее при описании модели, основным параметр, отвечающий за подвижность атомов определенного сорта, – это коэффициент  $A_i$  в уравнении (3). Поэтому для выявления различий в поведении системы при различных подвижностях атомов были проведены расчеты для различных отношений  $\frac{A_1}{A_2}$  при прочих равных условиях. Результаты расчета представлены на рис. 4. Видно, что при более высокой подвижности второго компонента (атомов В, которыми обогащена новая фаза) – случай а – функция распределения имеет узконаправленный гребень вдоль «долины» термодинамического потенциала через перевал. При относительном увеличении подвижности атомов первого компонента, основного для материнской фазы, увеличивается размытие «хвоста» функции распределения, примыкающего к «концентрации обрезания» (рис. 4б).

Для того, чтобы проследить, как при этом изменяется само направление гребня, в координатах  $(n_1, n_2)$  были построены точки положений максимумов функции распределения в сечениях постоянных  $n_2$  (своеобразные траектории эволюции кластеров) при различных отношениях подвижностей атомов и различных «концентрациях обрезания»  $x^{cut}$ . Результаты оказались следующими (рис. 5). Траектории развития гребней практически не зависят от значения  $x^{cut}$ . Однако весьма ощутимой оказалась их зависимость от различия в подвижностях

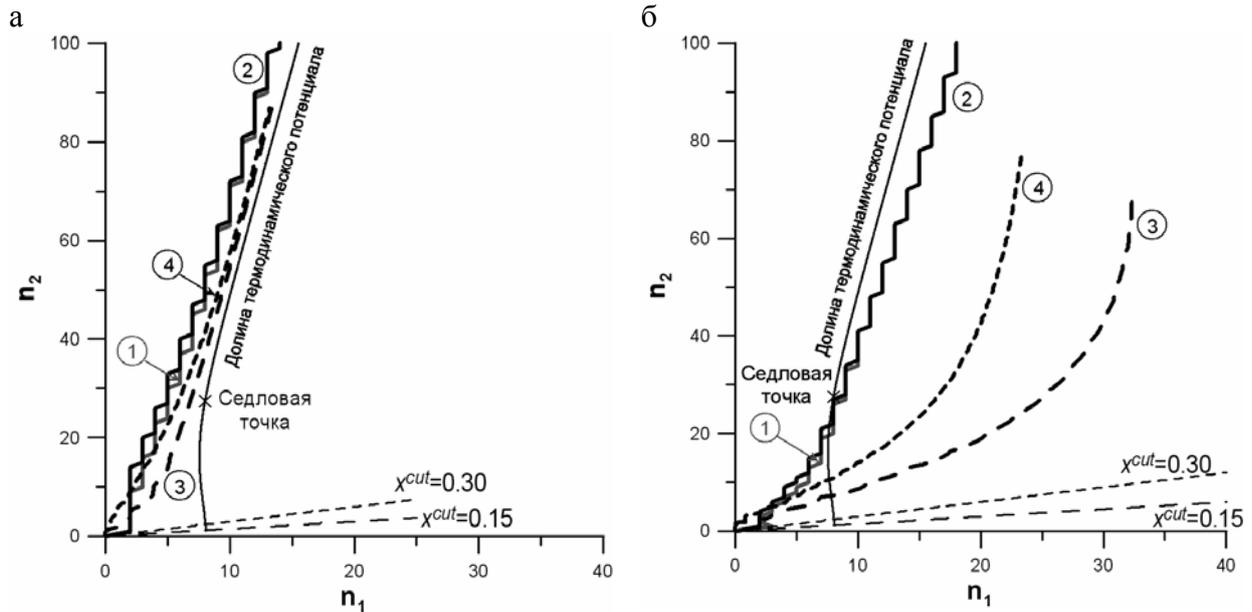


Рис. 5. Траектории развития кластеров зародышей новой фазы при различных «концентрациях обрезания»  $x^{cut} = 0.15$  и  $x^{cut} = 0.30$  для случаев  $A_1/A_2 = 0.1/10$  (а) и  $A_1/A_2 = 1/1$  (б).  
 Ступенчатые кривые (1, 2) соответствуют точкам максимумов («гребню») установившейся (стационарной) функции распределения, а пунктирные кривые (3, 4) – усредненным по уравнению (11) траекториям (1 и 3 –  $x^{cut} = 0.15$ , 2, 4 –  $x^{cut} = 0.30$ ).

компонентов. На обоих графиках рис.5 для сравнения показаны также «термодинамически оптимальные» кривые, построенные вдоль долины через перевал методом наискорейшего спуска из седловой точки в обоих направлениях. Уравнение такой кривой записывается в виде:

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{\partial F}{\partial n_1} / \frac{\partial F}{\partial n_2}. \quad (10)$$

Существенно отметить, что гребень функции распределения практически ни в одном из рассмотренных случаев не следует строго вдоль «долины» термодинамического потенциала. В частности, при малом отношении  $\frac{A_1}{A_2}$  (рис. 5а) он проходит левее выше «оптимальной» траектории, при одинаковых же подвижностях (рис. 5б), и при больших  $\frac{A_1}{A_2}$ , траектория гребня пересекает эту оптимальную кривую в малой окрестности седловой точки и далее спускается в «долину» термодинамического потенциала несколько правее.

Для характеристики степени общего размытия функции распределения в зависимости от  $x^{cut}$  были построены также усредненные траектории, т.е. траектории, отражающие эволюцию кластеров, имеющих средневесовую концентрацию при фиксированном размере. Уравнение для координат точек таких усредненных траекторий имеет вид:

$$\bar{n}_{1,2} = \sum_{n_1+n_2=n} n_{1,2} \cdot f(n_1, n_2) / \sum_{n_1+n_2=n} f(n_1, n_2). \quad (11)$$

Из рис. 5 видно, что при малых относительных подвижностях первого компонента значение «концентрации обрезания» мало сказывается на интегральных

характеристиках распределения (рис. 5а), а для больших  $\frac{A_1}{A_2}$  оно имеет существенное влияние (рис. 5б). Это происходит из-за большей чувствительности степени размытия (и образования хвоста) распределения при подвижном основном компоненте матрицы.

#### 4. ВЫВОДЫ

В данной работе была численно решена двухмерная кинетическая задача зародышеобразования в бинарном сплаве при фазовом переходе первого рода в отсутствие допущения о стехиометрии зародышей новой фазы. Из анализа результатов для установившегося стационарного распределения зародышей по количеству атомов обоих сортов следует, что:

– траектории развития ансамблей зародышей в пространстве количества атомов  $(n_1, n_2)$ , определяемые по локальным максимумам кинетической функции распределения по размерам, существенно зависят от соотношения подвижностей атомов различного сорта;

– эти траектории не совпадают с термодинамически «оптимальной» линией вдоль «долины» термодинамического потенциала превращения, в особенности для докритических размеров, и могут вообще не проходить через седловую точку термодинамического потенциала;

– варьирование граничных концентраций, начиная с которых новообразованные кластеры принимаются к рассмотрению (которые фактически являются произвольными параметрами задачи), практически не влияет на «экстремальные траектории» их эволюции,

– зависимость средней концентрации зародышей от размера существенно зависит от выбора «концентраций обрезания», ограничивающих область рассмотрения в кинетической задаче. Это происходит из-за вклада кластеров, соответствующих гомофазным концентрационным флуктуациям в материнском твердом растворе. Этот вклад является тем более существенным, чем больше подвижность атомов основного компонента в сплаве. Однако эти гомофазные флуктуации могут быть исключены из рассмотрения путем задания специфических граничных условий, ограничивающих минимальную концентрацию превращения. Это дает основания полагать, что данный подход можно считать корректным в части решения задачи о кинетике превращения, не затрагивающей особенности поведения системы вблизи начального состояния.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Украины (Проект М/235-2009) и немецко-украинского проекта Федерального министерства образования и науки Германии (BMBF UKR 08/020).

#### Литература

1. A.S. Shirinyan, M. Wautelet Phase separation in nanoparticles// Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. - p. 1720-1731.
2. A.S. Shirinyan, M.O. Pasichnyy Effect of concentration depletion on kinetics of intermediate phase formation in the supersaturated alloy// Bulletin of Cherkasy State University. Physics: Proceedings of DIFTRANS'2001. – 2002. – Vol. 36–37. – p. 51.
3. Jörn W.P. Schmelzer, Alexander R. Gokhman Vladimir M. Fokin Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach// Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – # 272.– p. 109–133.

4. Jürn W. P. Schmelzer, Alexander S. Abyzov, Jörg Möller Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions// J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121, No. 14. – p. 6900–6917.
5. Vitali V. Slezov, Jürn W.P. Schmelzer and Alexander S. Abyzov A New Method of Determination of the Coefficients of Emission in Nucleation Theory// in Nucleation Theory and Applications ed. by J.W.P. Schmelzer copyright © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
6. В.В. Слезов Метод виртуальних серед в теорії фазових превращень першого роду// ФТТ. – 2000.– том 42.– випуск 4. – с. 733–740.
7. А.А. Смирнов Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М., Наука, 1966.
8. J. W. Christian, in Physical Metallurgy, edited by R. W. Cahn (North-Holland, Amsterdam). – 1965. – p. 227–346.

**Анотація.** *А.О. Ковальчук, А.С. Шірінян, Ю. Шмельцер. Кінетика розпаду у випадку неперервної концентраційної залежності термодинамічного потенціалу з урахуванням нестехіометрії кластерів.* У роботі розглянуто кінетику фазового перетворення першого роду у пересиченому бінарному сплаві у рамках наближення регулярного твердого розчину з концентраційною залежністю поверхневого натягу частинок нової фази. Чисельно розв'язується двохвимірне кінетичне рівняння для функції розподілу кластерів за кількістю атомів обох сортів. Застосовано спеціальні граничні умови, що виключають із розгляду кластери, які мають склад материнської фази. Знайдено траєкторії еволюції кластерів у просторі кількості атомів різного сорту. Показано їх відмінність від термодинамічно оптимальної кривої. Досліджено вплив кінетичних параметрів та граничних умов на шлях еволюції кластерів, що визначається динамічною рівновагою.

**Ключові слова:** фазові переходи першого роду, розпад перенасиченого сплаву, енуклеація, головне кінетичне рівняння.

**Summary.** *A.O. Kovalchuk, A.S. Shirinyan, J. Shmelzer. Kinetics of decomposition in case of continuous concentration dependence of thermodynamic potential taking into account non-stoichiometric clusters.* The kinetics of first order phase transition in supersaturated binary alloy is considered in frame of the approach of regular solid solution with concentration dependence of surface tension of new phase particles. Two-dimensional kinetic equation for the distribution function on the atoms of both components is solved numerically. Special boundary conditions, excluding from the consideration the clusters with ambient phase composition, were applied. The trajectories of clusters evolution in the space of numbers of atoms of different components were found. It is shown that they are different from thermodynamically equilibrium curve. The influence of kinetic parameters and boundary conditions onto the clusters evolution path, determined by steady state, is investigated.

**Key words:** first order phase transitions, decomposition of supersaturated solution, nucleation, master equation.

Одержано редакцією 20.11.2009

Прийнято до друку 05.12.2009