

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

Термодинамика и кинетика зародышеобразования промежуточной фазы в пересыщенном сплаве с ограничениями

А. С. Ширинян, А. М. Гусак, Н. А. Пасичный

*Черкасский государственный университет им. Б. Хмельницкого,
бульв. Шевченко, 81,
18017 Черкассы-17, Украина*

Исследуется процесс нуклеации промежуточной фазы в пересыщенном твердом растворе. Учитывается конечность скорости диффузии в материнской фазе, приводящая к ограничению на появление и рост частиц новой фазы. Демонстрируется возможность существования метастабильного состояния системы, соответствующего мелкодисперсному промежуточному состоянию. Решена задача для кинетики начальных стадий зародышеобразования (задача Фоккера–Планка). Показано, что в зависимости от величины коэффициента диффузии в материнской фазе и термодинамических параметров возможны следующие ситуации: 1) полный запрет распада на начальных стадиях эволюции (или большом количестве дефектов в сплаве); 2) относительная стабилизация новой метастабильной фазы с задержкой ее превращения в стабильную фазу при малом коэффициенте диффузии (или некотором промежуточном числе центров зародышеобразования); 3) возникновение и рост новой фазы при большом коэффициенте диффузии (малом количестве центров зародышеобразования). Анализируются зависимости скорости зародышеобразования и времени инкубации новой фазы от коэффициента диффузии.

Розглянуто процес зародкоутворення проміжної фази у пересиченому твердому розчині. Враховується кінцева швидкість дифузії в материнській фазі, яка приводить до обмеження появи і росту частинок нової фази. Демонструється можливість існування метастабільного стану системи, що відповідає дрібнодисперсному проміжному стану. Розв'язано задачу для кінетики початкових стадій (задача Фоккера–Планка). Показано, що в залежності від величини коефіцієнту дифузії в материнській фазі та термодинамічних параметрів можливі такі ситуації: 1) повна заборона розпаду на початкових стадіях еволюції (або великій кількості дефектів у сплаві); 2) відносна стабілізація нової метастабільної фази з затримкою її перетворення в стабільну при малому коефіцієнти дифузії

(або певній проміжній кількості центрів зародкоутворення); 3) виникнення та ріст нової фази при великому коефіцієнті дифузії (малій кількості центрів зародкоутворення). Аналізуються залежності швидкості зародкоутворення та часу інкубациї нової фази від коефіцієнта дифузії.

A process of new intermediate-phase nucleation in the supersaturated binary solid solution is considered. The diffusion-rate finiteness in the parent phase, which leads to constraints on nucleation and growth of new-phase particles, is taken into account. A possibility of metastable state of a system, which corresponds to the fine-dispersed intermediate state, is demonstrated. The problem of nucleation kinetics at the initial stages (Fokker–Planck problem) is solved. As shown, depending on both diffusion-coefficient value in a parent phase and thermodynamic parameters, there exist the following situations: 1) a total prohibition of the nucleation at first stages of evolution (or for a large quantity of defects in alloy); 2) a relative stabilization of the new metastable phase with a temporary delay of its transformation into the stable phase for a small value of the diffusion coefficient (or for some intermediate number of nucleation sites); 3) nucleation and growth of a new phase for a large value of diffusion coefficient (or for a small number of nucleation sites). Nucleation-rate and incubation-time dependences on the diffusion coefficient is analysed.

Ключевые слова: диффузионно-зависимая термодинамика, истощение, коэффициент диффузии, кинетика нуклеации, наносистема, время инкубации.

(Получено 27 июня 2000 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс превращения в кристалл объемных металлических стекол сопровождается образованием наноструктурных материалов [1–4] и двумя стадиями: на первой быстро появляется много мелких выделений, на второй происходит их медленный рост.

В работе [2] показано, что в $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ (металлическое стекло) в результате полиморфного превращения наблюдается кристаллизация сферических кристаллов CoZr_2 после изотермического отжига. Другим примером могут быть быстро насыщенные Al такие редкоземельные стекла, как $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{90}\text{Ni}_6\text{Nd}_4$, которые частично кристаллизуются в наноструктуры.

Шнейдер (1996) и Лиу (1997) на основании экспериментов по малоугловому рентгеновскому рассеянию и методу дифракции нейтронов предположили, что разделение происходит еще до кристаллизации. При этом малые кластеры новой фазы могут быть насыщены при больших температурах отжига на привилегированных местах зародышеобразования (Келтон и Грэй (1986), Грэй (1982)).

Одно из возможных объяснений такого поведения металличе-

ских стекол было дано в работе [4], где приводится кинетический анализ «связанных потоков» через поверхности: зародыш—оболочка и оболочка—матрица в модели гомогенного механизма нуклеации. При этом рассматриваемая система состоит из трех частей: кластер (или зародыш), оболочка (толщиной порядка межатомного расстояния), матрица. По крайней мере, три приближения, которые используются в классической теории зарождения и которыми воспользовался Келтон в своей работе, ставят под сомнение такую интерпретацию образования объемных нанокристаллических сплавов:

- 1) родительская фаза считается не меняющейся во время зародышеобразования, что означает бесконечную скорость диффузии в ней;
- 2) родительская фаза принимается бесконечным резервуаром B -атомов, необходимых для зародыша;
- 3) работа образования кластера новой фазы считается не зависящей от изменения концентрации в материнской фазе.

Мы увидим, что многие вышеназванные эффекты можно объяснить, если предположить: 1) для объяснения достаточно рассмотреть систему зародыш—матрица (без учета оболочки); 2) превращение происходит с учетом истощения материнской фазы еще на стадии зародышеобразования; 3) скорость диффузии конечна; 4) существует зависимость термодинамики зародышеобразования и распада от скорости диффузии.

Мы хотим проанализировать возможность появления докритических частиц новой фазы и рост уже образованных закритических частиц на стадии бесконтактного роста. Предположим, что нет никаких ограничений на перестройку решетки. Тогда процесс рождения новой фазы в изначально однородной системе будет связан с флуктуацией состава. Ниже будет показано, что даже если предположить, что для изотермического отжига флуктуации состава всегда существуют, учет истощения родительской фазы при конечной скорости диффузии в материнской фазе может быть существенным ограничением на появление и последующий рост зародыша.

Здесь мы рассматриваем возможность зарождения в малых (нанометрических) объемах. Малым объемом могут быть малая изолированная частица и «сфера диффузионного влияния» некоторого радиуса R в окрестности появившегося зародыша в случае зародышеобразования в пересыщенном сплаве (стекле). Нами будут представлены термодинамический и соответствующий кинетический анализы, позволяющие описывать в равной степени оба вышеназванных случая. В представленном ниже анализе форма зародышей будет приниматься сферической.

Ниже дана модельная постановка задачи и проведен анализ диффузионно-зависимой термодинамики нуклеации. Кроме того,

приведены результаты для гомогенного и гетерогенного механизмов зародышеобразования.

2. РОЖДЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ В СПЛАВЕ, ОГРАНИЧЕННОМ СКОРОСТЬЮ ДИФФУЗИИ

Кристаллы, образующиеся в процессе превращения металлического стекла, в основном содержат меньшее число компонентов (бинарные), чем родительская фаза, и являются интерметаллидами. Такая кристаллизация должна приводить к существенному истощению в окрестности появившегося и растущего кристалла (зародыш обедняет материнскую фазу одним из компонентов в процессе роста (рис. 1). На каждый зародыш приходится в каждый момент времени своя пространственная область подвода вещества радиусом $R(t)$.

Предположим, что коэффициент диффузии частиц сорта A намного больше коэффициента диффузии частиц сорта B , тогда все будет определяться диффузией компонента B . На ранней стадии взаимной диффузии, когда возникающие неравновесные вакансины не успевают уйти на стоки, коэффициент взаимной диффузии определяется не формулой Даркена, а формулой Нерста—Планка или Назарова—Гурова [5], т. е. контролируется именно медленным компонентом. При этом еще и исходная материнская фаза находится в состоянии с концентрацией C_0 компонента B , существенно меньшей, чем в новой фазе (см. далее).

Будем считать, что истощение материнской фазы компонентом B в каждый момент времени равномерно распределено во всем

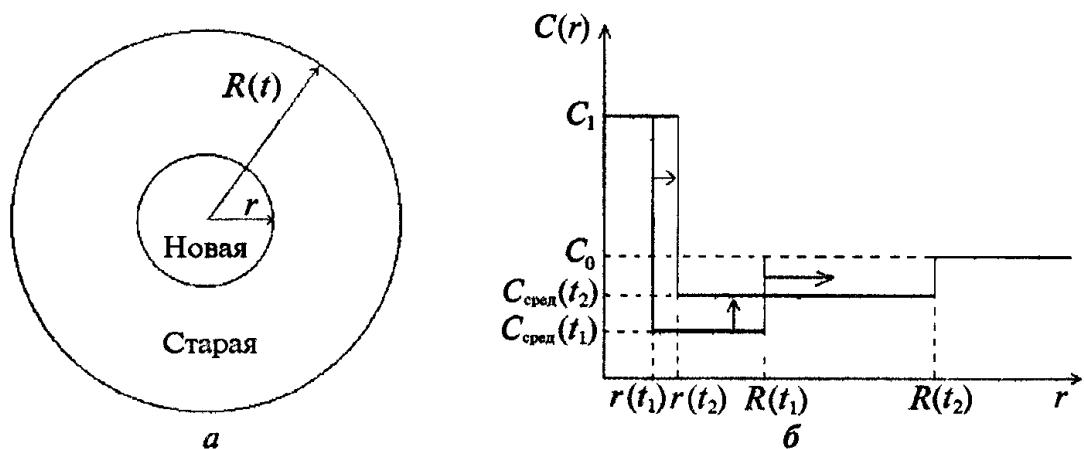


Рис. 1. Модель растущего зародыша и его меняющейся во времени «сферы диффузионного влияния» радиусом $R = R(t)$ (а); распределение концентрации в растущей «сфере влияния» в разные моменты времени ($t_2 > t_1$) (б).

объеме той области диффузионной сферы влияния $R(t)$, где находится материнская фаза. При этом изменение (расширение) радиуса самой сферы подвода вещества со временем определяется диффузией компонента B и подчиняется параболическому закону: $R(t) = \sqrt{2Dt}$, где D — коэффициент диффузии атомов B . Новая фаза будет иметь строгую стехиометрию (см. ниже). Поэтому, на самом деле, под коэффициентом D необходимо понимать эффективный коэффициент взаимной диффузии единицы новой фазы с новой стехиометрией, из которых будет состоять зародыш новой фазы. Однако в выбранных тут условиях, когда исходная материнская фаза находится в состоянии с меньшей концентрацией C_0 компонента B , чем в новой интерметаллической фазе, эффективный коэффициент можно интерпретировать как коэффициент диффузии атомов B .

Из экспериментов известно, что рост новых интерметаллических соединений на начальных стадиях роста может подчиняться линейному закону: $\sim kt$, а на более поздних стадиях эта зависимость соответствует параболическому приближению: $\sim \sqrt{Dt}$ [6, 7]. В нашем случае размер сферы влияния является макроскопической величиной и значительно больше размеров проявляющегося эмбриона. Даже если зародыш новой фазы пространственно мал, для его последующего существования ему будет необходима область родительской фазы, откуда он может черпать вещество. Это существенно при большом поверхностном напряжении, при больших различиях состава, упругих постоянных новой и старой фаз. В общем случае временная зависимость $R(t)$ на самых начальных этапах эволюции должна быть фрактальной, однако детальное (кинетическое) рассмотрение этого вопроса выходит за рамки представленной работы и будет дано в последующих публикациях. Можно предположить, что на начальной стадии эволюции системы зародышеобразование будет невозможно. Флуктуация будет подавлена медленным процессом подвода вещества, малой областью перераспределения концентрации (малая сфера влияния $R(t) \leq \sqrt{2Dt}$). Главным ограничением тут является конечный коэффициент диффузии.

Для больших времен отжига $t \rightarrow \infty$ при любой конечной скорости диффузии можно принять, что зародыш рождается в бесконечной матрице, т. е. $R \rightarrow \infty$.

В конечной матрице область подвода вещества R может быть ограничена либо размером самой распадающейся частицы родительской фазы (в случае распада в малой изолированной частице), либо числом центров зародышеобразования в случае распада в сплаве. В случае нуклеации в массивном образце максимальный радиус сферы подвода вещества по порядку величины может быть равен половине среднего расстояния между «работающими» центрами зародышеобразования [8, 9]. В этом случае

$$R \rightarrow \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho N_u}},$$

где m — масса образца; ρ — плотность вещества; N_u — число центров зародышеобразования в сплаве. Основным ограничением тут является число центров нуклеации N_u .

В таком приближении термодинамический потенциал превращения будет функцией времени и коэффициента диффузии компонента B в материнской фазе в окрестности зародыша при фиксированной температуре на начальной стадии нуклеации и функцией числа центров зародышеобразования на более поздней стадии эволюции системы.

3. ДИФФУЗИОННО-ЗАВИСИМАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Если эмбрион новой фазы рассосется и флюктуация будет подавлена, то отсчет времени для следующей флюктуации необходимо начать сначала. Мы воспользуемся идеей Рассела и Лоте [10], согласно которой для анализа поведения тех эмбрионов, которые стали критическими зародышами, можно мысленно повернуть ось времени вспять и проследить эволюцию зародыша. Поэтому представленное далее термодинамическое рассмотрение относится, в первую очередь, к удачным флюктуациям, приведшим к преодолению барьера, и к особенностям, связанным с этим преодолением.

Мы предполагаем, что (гетерогенная) флюктуация изначально существует в сплаве, и покажем, что последующий рост возникшей флюктуации может быть «детерминирован» диффузией в материнской фазе. В зависимости от величины коэффициента диффузии возможны разные ситуации.

Рассмотрим сначала зародышеобразование частицы промежуточной фазы из пересыщенного твердого раствора с исходной концентрацией C_0 . Допустим, что концентрационные зависимости плотности потенциала Гиббса для новой фазы описываются «линией» с фиксированной концентрацией C_1 (рис. 2), а для старой фазы плотность потенциала Гиббса (энергия на атом) аппроксимируется моделью идеального раствора

$$\Delta g_1(T, C) = \Delta g_1 + \alpha kT \quad (C = C_1), \quad (1)$$

$$\Delta g_0(T, C) = kT \{ C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C) \}. \quad (2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; T — температура; коэффициент α — безразмерный параметр, определяющий характер температурной зависимости термодинамического стимула. Для энергетически

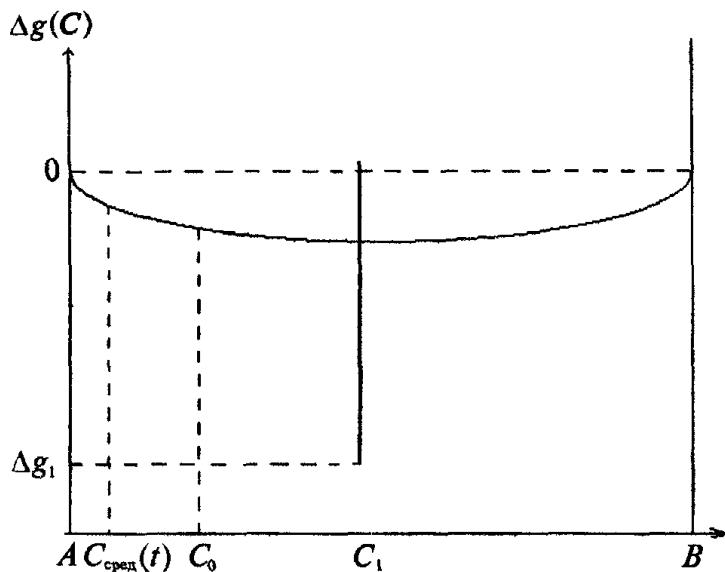


Рис. 2. Концентрационные зависимости потенциала Гиббса (энергия на атом) $\Delta g(C) = \Delta g(T, C)$ для твердого раствора в модели регулярного раствора и выпадающей промежуточной фазы.

выгодной фазы выполняется неравенство $\Delta g_1(T, C_1) < \Delta g_0(T, C_0) < 0$. Коэффициент α в выражении (1) примем так, чтобы при некоторой характерной температуре T^* выполнялось условие

$$\Delta g_0(T^*, C_0) + \frac{\partial \Delta g_0(T^*, C)}{\partial C} \Big|_{C_0} (C_1 - C_0) = \Delta g_1(T^*, C_1).$$

Такая линейная аппроксимация для $\Delta g_1(T, C_1)$ имеет место в экспериментах [11] и используется для построения равновесных диаграмм.

При появлении в сплаве кластера новой фазы среднее число частиц $N(t)$, приходящихся на один центр зародышеобразования (на один зародыш), будет меняться со временем. Оно приблизительно равно $N(t) = (4/3)\pi R^3(t)n$, где n — число атомов в единице объема (которое мы считаем одинаковым для обеих фаз).

Изменение потенциала Гиббса при появлении сферического зародыша объемом $V_1 = (4/3)\pi r^3$ определяется формулой

$$\Delta G(N|t) = N\Delta g_1(C_1) + \{N(t) - N\}\Delta g_0(C_{\text{сред}}) - N(t)\Delta g_0(C_0) + 4\pi r^2\sigma. \quad (3)$$

Здесь C_1 — концентрация атомов B внутри частиц новой фазы; $C_{\text{сред}}$ — концентрация в растворе вследствие зародышеобразования; N — число частиц в эмбрионе новой фазы (не совпадающее по определению с $N(t)$); σ — поверхностное натяжение.

В формуле (3) не учитывается вклад упругого взаимодействия

между зародышем и матрицей. Учет упругой энергии в модели сферического включения новой фазы был выполнен авторами: упругая энергия может существенно повысить барьер. При этом основные результаты качественно сохраняются. В приближении отсутствия ограничений на перестройку решетки (введение) выражение (3) справедливо.

Концентрации в родительской фазе и интерметаллиде в каждый фиксированный момент времени будут связаны условием сохранения вещества

$$C_{\text{сред}} = \frac{C_0 \left(N(t) - N \frac{C_1}{C_0} \right)}{N(t) - N}. \quad (4)$$

Для $C_1 > C_0$ получаем $C_{\text{сред}} < C_0$. Согласно закону сохранения вещества (4) в каждый фиксированный момент времени существует ограничение на число частиц в зародыше новой фазы. Это количество не может быть больше, чем $N(t)C_0/C_1$, когда материнская фаза в диффузионно-активной зоне при фиксированном значении $N(t)$ полностью истощена ($C_{\text{сред}} = 0$).

Подстановка $C_{\text{сред}}$ в выражение (3) дает зависимость $\Delta G(N|t)$ при каждом значении времени t (далее фиксированном, т. е. изменение потенциала Гиббса становится функцией одной переменной — числа частиц в зародыше). Состояния сплава определяются решением задачи (1)–(4), когда барьер перехода в эти состояния ищется как точка максимума. Метастабильное состояние представляет собой локальный минимум зависимости $\Delta G(N|t)$, стабильное состояние — глобальный минимум.

Упростим рассмотрение введением безразмерного времени $\tau = vt$. Здесь v — средняя частота присоединения и отрывания атомов сорта B (функция состава и размеров зародыша). В представленной работе она считается не зависящей от размера зародыша и состава (как и коэффициент диффузии D). Изучение такой модификации станет предметом последующих работ.

В результате операции обезразмеривания времени τ величины сферы влияния будет описываться зависимостью $R = \sqrt{2(D/v)\tau}$. Далее энергию превращения на один центр зародыши образования $\Delta G \equiv \Delta G(N|t) \equiv \Delta G(N|\tau)$ можно переписать в удобной форме:

$$\Delta G = N \Delta g_1(C_1) + (A\tau^{3/2} - N) \Delta g_0(C_{\text{сред}}) - A\tau^{3/2} \Delta g_0(C_0) + \frac{3}{2} B l^{-2/3}, \quad (5)$$

где $A = (4/3)\pi n(2D/v)^{3/2}$ — безразмерный коэффициент, характеризующий скорость диффузии мономера в материнской фазе; $B = 2(4\pi/3)^{1/3} \sigma / n^{2/3}$ — коэффициент, отвечающий за поверхностную энергию зародыша.

Рассмотрим зависимость барьера зародышиобразования от чис-

ла частиц в зародыше при разных фиксированных τ , выбрав следующие параметры: $C_1 = 0,5$; $C_0 = 0,2$; $T = 1000$ К; $\alpha = 2,2$; $A = 0,1$; $B = 3 \cdot 10^{-20}$ Дж; $\Delta g_1 = -4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж; $T = 830$ К.

На рис. 3 представлена временная развертка зависимости для ΔG от числа частиц в зародыше при фиксированном τ .

Для обеспечения роста новой фазы необходимо (но не достаточно) условие, при котором количество атомов сорта B в диффузионно-активной зоне было больше числа частиц в критическом зародыше новой фазы. В противном случае зародышеобразования не будет. Скорость роста $N(\tau)$ для вышеприведенных параметров равна $N(t) = 0,1t^{3/2}$.

На начальной стадии эволюции системы ($\tau < \tau_1$) нуклеация и распад невозможны, так как область перераспределения концентрации при этом очень мала (нет подвода вещества к зародышу). Далее в зависимости от величины коэффициента диффузии возможны разные ситуации. Как видим, конечная скорость диффузии может существенно влиять на процесс. Даже если флуктуация

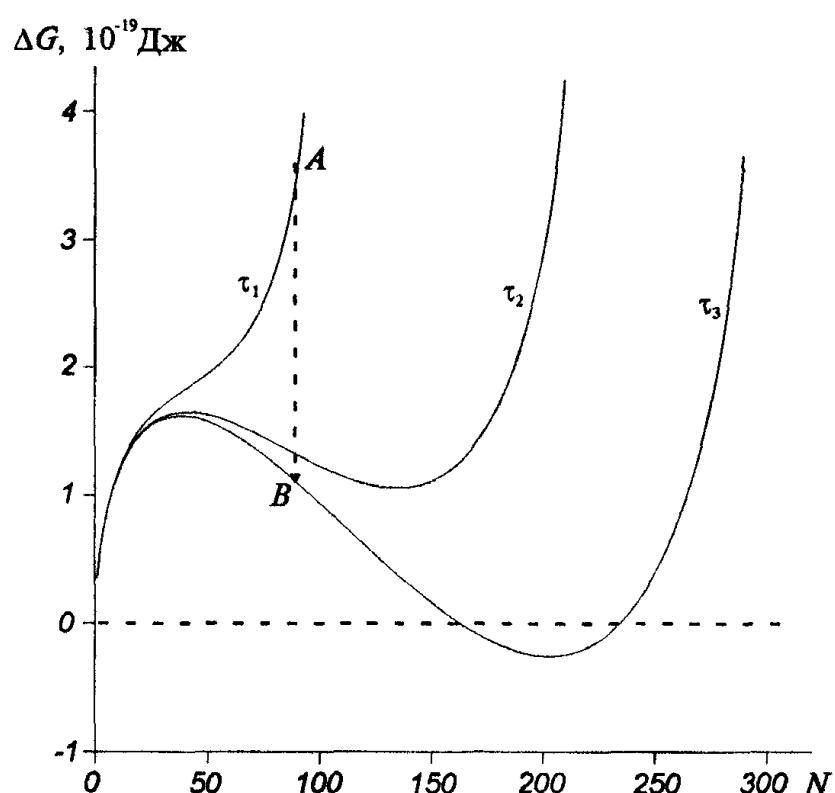


Рис. 3. Зависимость потенциала Гиббса ΔG от числа частиц в зародыше при различных временах отжига $\tau_3 > \tau_2 > \tau_1$. График τ_2 соответствует метастабильному состоянию, τ_3 — распаду ($\tau_1 \approx 176$, $\tau_2 \approx 302$, $\tau_3 \approx 375$). Вертикальная пунктирная линия AB показывает возможность превращения докритического эмбриона в закритический зародыш.

состава приведет к появлению закритического зародыша (без учета истощения) при очень маленькой скорости диффузии в материнской фазе, последующий рост зародыша будет остановлен и подавлен очень медленным изменением границы сферы подвода вещества.

Для некоторой промежуточной области времен система будет находиться в метастабильном состоянии (τ_2 на рис. 3). В этом случае флюктуация может привести к частичному распаду. Процесс выделения новой фазы можно задержать в промежуточном метастабильном состоянии за счет уменьшения скорости диффузии (понижением температуры).

Одно из возможных объяснений спонтанной витрификации сильно дефектных сплавов [2, 3] состоит в возможности такого неполного распада пересыщенного сплава с образованием метастабильной нанокристаллической структуры, состоящей из большого числа метастабильных зародышей промежуточной фазы (интерметаллида), окруженных истощенной фазой, т. е. процесс распада сильно дефектного пересыщенного сплава с выпадением промежуточной фазы может происходить с задержкой в промежуточном метастабильном состоянии. Такое метастабильное состояние (при малых радиусах выделений) может восприниматься как рентгеноаморфное [3].

Время появления немонотонности в зависимости термодинамического потенциала Гиббса от размера (у нас $\tau_0 = 234$) зависит от величины коэффициента диффузии и термодинамических параметров системы. При решении задач, связанных с начальными стадиями нуклеации, определяют время преодоления кластером новой фазы энергетического барьера и время инкубации (см. далее). Мы видим, что эти времена не могут быть меньше, чем время τ_0 установления немонотонной зависимости $\Delta G(N|\tau)$.

Временная расшифровка зависимости термодинамического потенциала превращения от числа частиц в зародыше новой фазы (для фиксированного D) показывает, что критический радиус r^* и барьер зародышеобразования ΔG^* уменьшаются со временем (рис. 4), поэтому появляющиеся эмбрионы новой фазы могут стать закритическими даже при эволюционном уменьшении их размера. Это может произойти при большой скорости подвода вещества (большом, но конечном коэффициенте диффузии D), т. е. когда скорость смещения критического размера $dN^*/d\tau$ (рис. 3) будет существенно больше скорости уменьшения размера эмбриона $dN/d\tau$. Последующая эволюция зародыша может привести к распаду. Такая возможность показана на рис. 3 вертикальной пунктирной линией AB .

В пределе $\Delta G^* \rightarrow \Delta G_\infty$ (у нас $\Delta G_\infty = 1,56 \cdot 10^{-19}$ Дж) определяется формулой классической теории в бесконечной матрице и соответ-

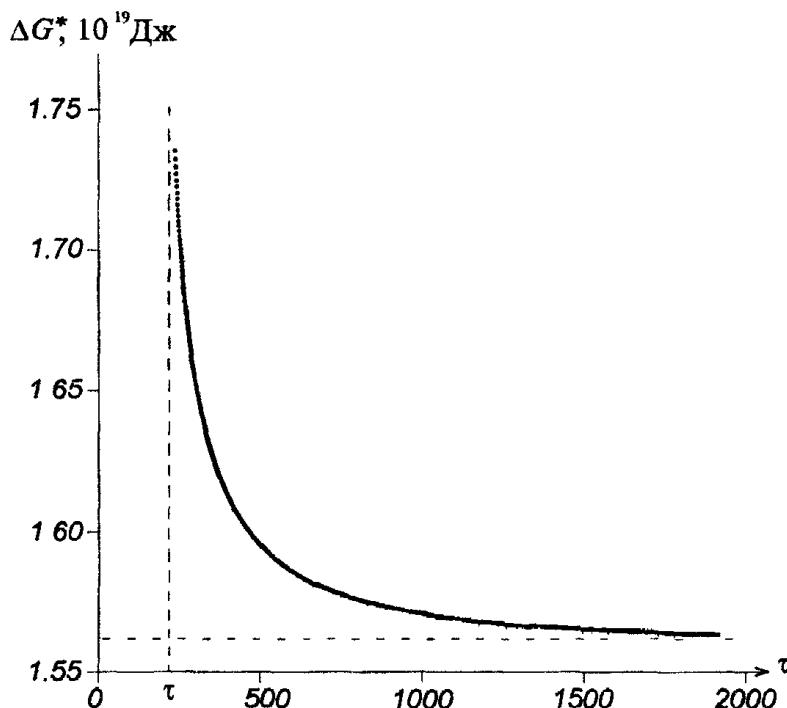


Рис. 4. Зависимость барьера ΔG^* от времени. Горизонтальная пунктирная линия характеризует асимптотическое классическое значение барьера. Вертикальная пунктирная линия определяет время появления немонотонности в зависимости $\Delta G(N|\tau)$. Параметры представлены в тексте.

стествует бесконечно большому коэффициенту диффузии или конечному коэффициенту при бесконечно больших временах. Аналогичным поведением характеризуется величина критического радиуса r^* .

Рассмотрим возможную кинетическую трактовку происходящего для времен $\tau \geq \tau_2$. Понятно, что скорость роста далекозакритического зародыша для бесконечного коэффициента диффузии больше скорости роста того же самого зародыша для конечного коэффициента диффузии. Поэтому в случае удачного преодоления барьера, когда зависимость $\Delta G(N|\tau)$ становится немонотонной, скорость роста закритического зародыша новой фазы радиуса $r > r^*$ может определяться скоростью движения минимума на кривой зависимости потенциала Гиббса от радиуса зародыша (случай $\tau \geq \tau_2$). Такое детерминированное поведение будет иметь место в том случае, когда величина барьера нуклеации будет существенно больше характерных энергий тепловых колебаний и скорость роста далеко закритического зародыша для бесконечного коэффициента диффузии больше скорости движения минимума в зависимости $\Delta G(N|\tau)$. В этом случае процесс распада становится диффузионно контролируемым.

Предложенная диффузионно-зависимая термодинамика зародышеобразования новой фазы в пересыщенном бинарном сплаве может быть интерпретирована иначе. Представленные графики на рис. 3 можно рассматривать как графики для одного и того же момента времени τ , но с разными коэффициентами диффузии D . Очевидно, чем больше коэффициент диффузии D (больше $R(\tau)$), тем ближе зависимость $\Delta G(N|\tau)$ к классической для одного фиксированного значения τ . Для $D \rightarrow \infty$ мы получаем бесконечную сферу влияния без диффузионных ограничений, что соответствует классической термодинамике зарождения.

Как было замечено выше, в конечной матрице область подвода вещества ограничена числом центров зародышеобразования, поэтому при большом количестве центров нуклеации процесс превращения остановится. Такое поведение наблюдается в процессе кристаллизации металлических стекол. В этом случае

$$R \rightarrow \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho N_u}}.$$

Поэтому графики на рис. 3 могут представлять собой графики зависимости потенциала Гиббса от числа частиц в зародыше для разного фиксированного числа центров зародышеобразования N_u в сплаве. Мы видим, что чем меньше число центров нуклеации (больше R), тем меньше величина барьера и ниже значение энергии системы, соответствующей яме в зависимости $\Delta G(N|R)$. Следовательно, системе будет выгодно уменьшать количество центров N_u , что соответствует стадии коалесценции теории Лифшица—Слезова [12]. В представленном ниже кинетическом анализе мы считаем, что изменение числа центров зародышеобразования тоже является барьерным процессом, и предполагаем, что число центров нуклеации для гетерогенных флуктуаций сохраняется.

4. КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ С ОГРАНИЧЕНИЯМИ

Для строгого анализа нам необходимо рассмотреть кинетику зародышеобразования с вышеназванными приближениями и решить соответствующее случайному процессам уравнение Фокке-ра—Планка.

Время появления первого термодинамически выгодного системе закритического зародыша определяется скоростью роста докритических зародышей, которая, в свою очередь, зависит от многих факторов: их первоначального количества, истощения матрицы, термодинамической выгодности, начального состава, температуры и механизма роста.

Введем функцию распределения кластеров новой фазы $\tilde{f}(\tilde{N}, \tau)$

по размерам как функцию времени и количества структурных единиц \tilde{N} новой фазы (с новой стехиометрией C_1) в зародыше. Изменение этой функции во времени описывается уравнением непрерывности

$$\frac{\partial \tilde{f}(\tilde{N}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tilde{N}} \left(\frac{\partial \tilde{f}(\tilde{N}, \tau)}{\partial \tilde{N}} + \frac{\tilde{f}(\tilde{N}, \tau) \partial \Delta G(\tilde{N}, \tau)}{kT} \right). \quad (6)$$

В нашем случае количество структурных единиц \tilde{N} в каждом зародыше будет совпадать с числом атомов сорта B ($\tilde{N} = N_B$). Так как $N_B = C_1 N$, то $\tilde{N} = C_1 N$. Тогда производные можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{N}} = \frac{1}{C_1} \frac{\partial}{\partial N}.$$

Введем нормированную функцию распределения

$$f(N, \tau) = \frac{\tilde{f}(\tilde{N}, \tau)}{C_1^2}.$$

Уравнение Фоккера—Планка (6) может быть упрощено до следующего вида:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = - \frac{\partial J}{\partial N}, \quad (7)$$

где $J(N, \tau) = J$ — поток зародышей в пространстве размеров или скорость зародышеобразования, поведение которой нас будет интересовать. В нашем случае

$$J = - \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N} f \right) - \frac{\partial}{\partial N} f. \quad (8)$$

Для решения использовался метод Эйлера, где в качестве шага для изменения аргумента N была взята единица, чтобы непрерывное уравнение (7), (8) представленной задачи было эквивалентно дискретному уравнению [1, 14], описывающему аналогичный процесс. В качестве начальных граничных условий на границе мы приняли

$$f(N, 0) = \begin{cases} W, & N = N_0, \\ 0, & N > N_0. \end{cases} \quad (9)$$

Задача (1)—(9) позволяет исследовать процесс как гомогенного зародышеобразования, так и гетерогенного. В случае гомогенного зародышеобразования в бесконечной матрице минимальное ко-

личество атомов в одном зародыше принималось приблизительно равным $N_0 \approx 1-5$. Для решения задачи гетерогенного зародышеобразования принималось условие сохранения общего числа зародышей $\sum_N f(N, t) = \text{const}$ в системе. При этом минимальное количество атомов в одном зародыше $N_0 \approx 5-15$ за счет дополнительного выигрыша в поверхностной энергии.

Правая граница определялась в каждый момент времени увеличивающимся в процессе диффузии радиусом сферы влияния. При этом на самой правой границе величина $f(N, t)$ бралась равной нулю по причине отсутствия подвода атомов сорта B в данный фиксированный момент времени, т. е. концентрация окружающей среды $C_{\text{сред}} = 0$ в этой точке (см. разд. 3) и величина потенциала Гиббса (3) становится бесконечной.

4.1. Гомогенное зародышеобразование в бесконечной матрице

В нашем приближении этот случай реализуется при больших коэффициентах диффузии A и неограниченной сфере диффузационного влияния $R(t)$. Соответствующий анализ начальных стадий нуклеации был сделан авторами в работе [13]. В частности, было показано, что выражение для потока, полученное Зельдовичем в параболической аппроксимации потенциала Гиббса возле критической области [1, 14], соответствует системе закритических зародышей.

Авторы [13] представили временную зависимость потока $J(t)$ для зародышей в пространстве размеров через критический размер. Эта зависимость имеет осцилляцию. Существование такой немонотонности говорит о накоплении системой зародышей критического и докритического размеров и/или о меньшей скорости роста закритических зародышей на начальной стадии, когда поток еще не вышел на стационарное значение.

В эксперименте при наблюдении рождения истинно критических (и докритических) зародышей будет обнаруживаться осцилляция в скорости зарождения.

4.2. Зависимость кинетики гетерогенного зарождения от коэффициента диффузии

В представленной ниже части мы проследим гетерогенный механизм зарождения новой фазы и проанализируем поведение системы в зависимости от коэффициента диффузии A .

Величина τ^* определяет время инкубации новой фазы. Выбор критерия для определения инкубационного времени произведен [1, 13, 14]. Поведение величины τ^* оказалось одинаковым при разных выбранных нами критериях, поэтому мы представляем далее

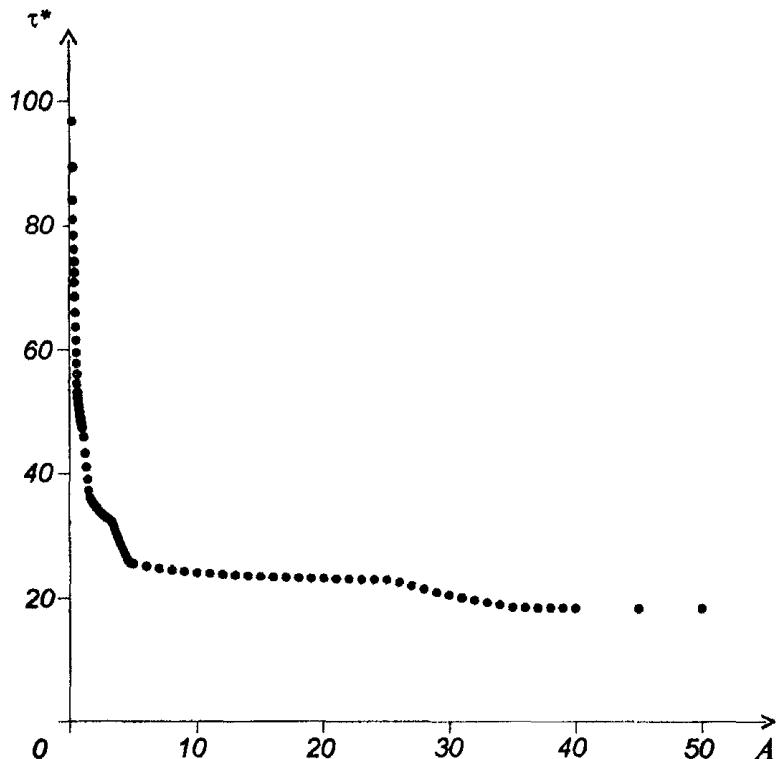


Рис. 5. График зависимости безразмерного времени инкубации τ^* от безразмерного коэффициента диффузии A .

наиболее простой метод его определения. Он заключается в том, что за время инкубации принимался тот момент τ , когда поток через критический размер $J(N^*, \tau)$ принимал максимальное значение $J^* = J(N^*, \tau^*) = \max\{J(N^*, \tau)\}$ в пространстве размеров.

На рис. 5 построен график зависимости времени инкубации τ^* от безразмерного коэффициента диффузии A при неизменных остальных параметрах: $W = 1000$; $T = 800$ К; $\alpha = 2,2$; $C_1 = 0,5$; $C_0 = 0,2$; $B = 3 \cdot 10^{-20}$ Дж; $\Delta g = -4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж; $N_0 = 14$.

Время инкубации τ^* увеличивается при уменьшении коэффициента диффузии A .

На рис. 6 показан график зависимости максимума потока от безразмерного коэффициента диффузии A при фиксированной температуре и неизменных остальных параметрах.

Зависимость потока от безразмерного коэффициента диффузии A монотонно возрастающая. Скачки на графиках (рис. 5, 6) связаны с изменением числа частиц в критическом зародыше N^* при изменении A и с дискретным шагом по N .

При $A \rightarrow \infty$ асимптотические значения величин, соответствующие гетерогенному зарождению в бесконечной среде, следующие: $\tau^* = 17,65$; $J^* = 7,787$; $N^* = 23$.

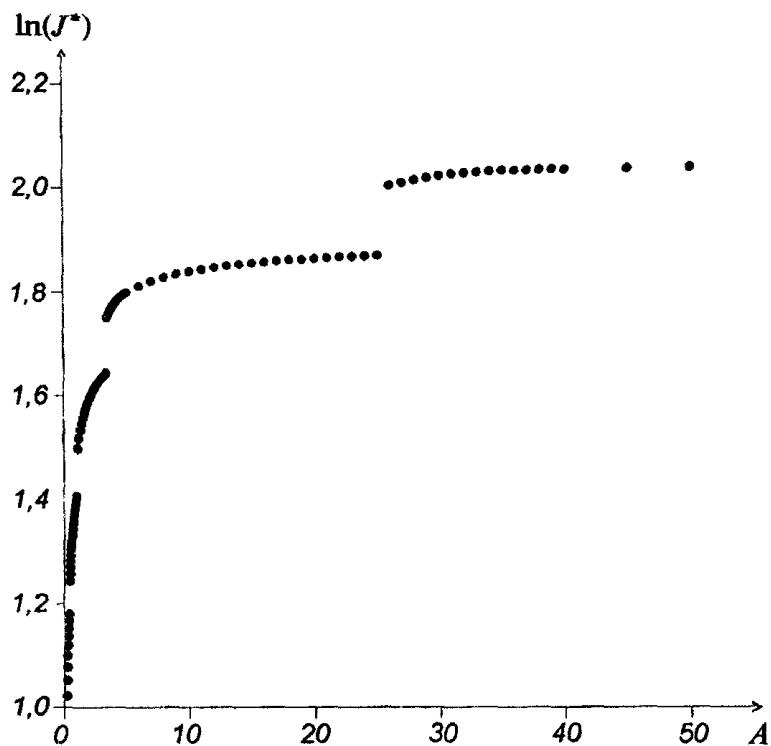


Рис. 6. График зависимости логарифма максимума потока от безразмерного коэффициента диффузии A при фиксированных остальных параметрах.

При $A \rightarrow 0$ зависимость потенциала Гиббса ΔG от числа частиц в зародыше в любой конечный момент времени — монотонно возрастающая функция, поэтому зародышеобразование запрещено как термодинамически (график для $\tau \leq \tau_1$ на рис. 3), так и кинетически (рис. 5).

4.3. Гетерогенная нуклеация в мелкодисперсной наносистеме

Нас интересовало также влияние количества центров нуклеации N_u более поздних стадий эволюции системы на поведение функции распределения по размерам $f(N, \tau)$ от времени.

Для очень больших N_u при любых A зародышеобразование оказывается невозможным (график τ_1 на рис. 3), что подтверждается и кинетическим расчетом для любого механизма.

Мы задали количество центров N_u таким, чтобы зависимость потенциала Гиббса ΔG от числа частиц в зародыше для больших времен позволяла существование метастабильных состояний (в асимптотическом пределе — график τ_2 на рис. 3) или стабильных

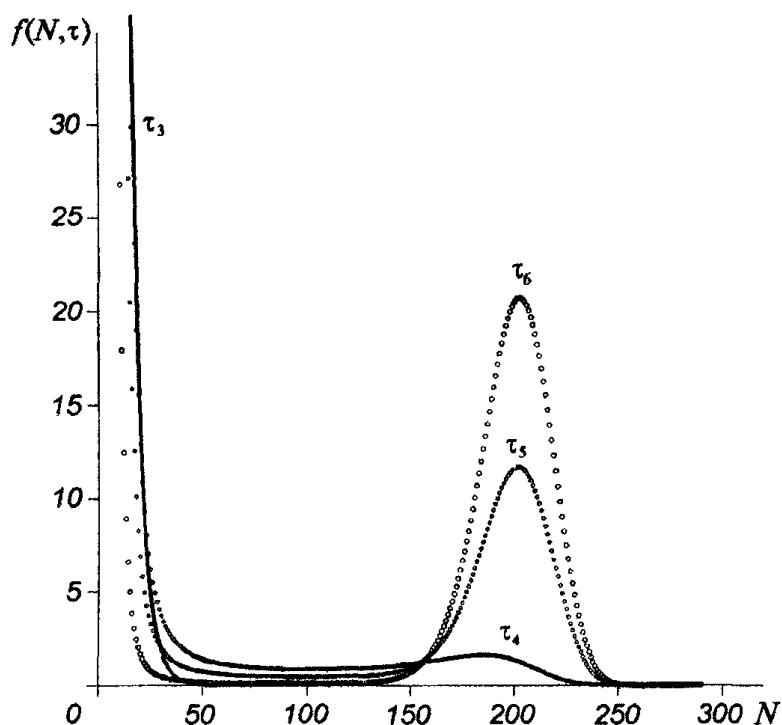


Рис. 7. Графики зависимости функции распределения $f(N, \tau)$ от числа частиц N в новой фазе в модели гетерогенной нуклеации для разных фиксированных моментов времени. Графики для $\tau_3 = 375$ (непрерывная линия), $\tau_4 = 1864$, $\tau_5 = 6300$, $\tau_6 = 15000$ показывают эволюцию $f(N, \tau)$ в поле уже установившегося распределения $\Delta G(N | \tau = \tau_3)$.

состояний (график τ_3 на рис. 3). В этом случае сфера подвода вещества была ограничена сферами соседних центров зародышеобразования (случай сильноисперсной системы).

Для сравнения мы выбрали такие же параметры, как для случая в разд. 3: $C_1 = 0,5$; $C_0 = 0,2$; $T^* = 1000$ К; $\alpha = 2,2$; $A = 0,1$; $B = 3 \cdot 10^{-20}$ Дж; $\Delta g_1 = -4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж; $T = 830$ К; $N_0 = 10$. На рис. 7 представлены результаты для гетерогенного зародышеобразования. Соответствующее этим параметрам изменение вида зависимости потенциала Гиббса от времени показано на рис. 3.

Сравнительный анализ рис. 3 и 7 позволяет резюмировать следующее.

На начальной стадии ($0 < \tau < \tau_3$) первой появляется метастабильная ямка в зависимости ΔG . После этого ($\tau = \tau_4 > \tau_3$) появляется второй максимум $f(N, \tau)$ для закритических зародышей. Этот максимум растет по абсолютному значению и движется в сторону увеличения размеров, однако в каждый фиксированный момент времени отстает по оси размеров N от соответствующей ямки в зависимости ΔG .

Согласно принятому нами выбору для времен $\tau \geq \tau_3$ величина

$N(\tau)$ перестает меняться и ограничена большим количеством центров нуклеации (случай установившегося распределения $\Delta G(N|\tau)$). При этом абсцисса второго максимума функции $f(N, \tau)$ (для закритических) постепенно останавливается точно там, где на кривой ΔG находится минимум.

Для больших времен $\tau \rightarrow \infty$ функция распределения $f(N, \tau)$ стабилизируется во времени и в пространстве (амплитуда максимума для закритических зародышей не растет), на левой границе $f(N_0, \tau \rightarrow \infty)$ устремляется к нулю (график τ_6 на рис. 7).

Представленные здесь результаты кинетического расчета совпадают с термодинамическими оценками авторов [8, 9], где в приближении класса гауссоподобных функций распределения $f(N, \tau) = f(r|R)$ от размера новой фазы r была получена возможность существования метастабильного состояния недораспавшегося сплава.

Представленная выше стадия бесконтактного роста на более поздних временах сменится следующей стадией коалесценции.

5. ВЫВОДЫ

Предложено обобщение теории зародышеобразования при распаде сплавов с учетом конечной скорости перераспределения атомов в объеме родительской фазы вокруг зародыша. Это изменяет как термодинамику, так и кинетику процесса даже для докритических зародышей.

1. Термодинамический стимул превращения на один атом зародыша (как функция размера) зависит от времени. Барьер нуклеации бесконечно высокий при малых временах и уменьшается к классическому значению при $t \rightarrow \infty$. Докритические зародыши могут стать закритическими даже при эволюционном уменьшении их размера, а их последующий рост приведет к распаду.

2. Безразмерное инкубационное время τ (произведение инкубационного времени на частоту присоединения атомов v) определяется отношением D/v , где D — коэффициент диффузии в родительской фазе τ уменьшается с ростом D/v , стремясь асимптотически к классическому значению. Соответственно поток зародышей через критический размер увеличивается с ростом D/v .

3. Эволюция функции распределения по размерам «запаздывает» по отношению к эволюции функции $\Delta G(N|\tau)$.

4. Медленная диффузия в родительской фазе может привести к длительной стабилизации метастабильных состояний типа «неполного распада» или витрифицированного сплава.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажден-*

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ 1109

- ных жидкостей (Москва: Наука: 1984).
- 2. A. F. Wright, A. N. Fitch, and B. E. F. Fender, *Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses* (Eds. C. Austen Angell and M. Goldstein) (New York: 1986) (Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 484), p. 54.
 - 3. T. Hamada and F. E. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2, No. 7: 981 (1982).
 - 4. K. F. Kelton, *Philos. Mag. Lett.*, 77, No. 6: 337 (1998).
 - 5. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *Физ. мет. металловед.*, 59, вып. 6: 1062 (1985).
 - 6. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
 - 7. А. М. Гусак, *Металлофизика*, 14, №9: 3 (1992).
 - 8. А. М. Гусак, А. С. Ширинян, *Металлофиз. новейшие технол.*, 20, №6: 40 (1998).
 - 9. А. С. Ширинян, А. М. Гусак, *Укр. физ. ж.*, 44: 883 (1999).
 - 10. K. C. Russel, *Acta Metall.*, 16: 761 (1968).
 - 11. Sinn-Wen Chen, Chia-Hong Jan, Jen-Chwen Lin, and Austin Chang, *Metal. Trans. A*, 20: 2247 (1989).
 - 12. Л. Д. Ландау, Е. М. Либкиц, *Физическая кинетика* (Москва: Наука: 1989).
 - 13. А. С. Ширинян, Н. А. Пасичный, *Металлофиз. новейшие технол.*, 23, № 6: 789 (2001).
 - 14. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах* (Москва: Мир: 1979), т. 1.