

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В. Н. Каразіна

Шірінян Арам Сергійович

УДК 536.42: 544.23 +544.03+539.2

**ВПЛИВ РОЗМІРІВ СИСТЕМИ
І ГРАДІЄНТА КОНЦЕНТРАЦІЇ У ДИФУЗІЙНІЙ ЗОНІ
НА ТЕРМОДИНАМІКУ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ І РОЗПАДУ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків-2001

Дисертацією є рукопис.

**Робота виконана в Черкаському державному університеті
ім. Б. Хмельницького Міністерства освіти і науки України.**

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Гусак Андрій Михайлович, завідувач кафедри теоретичної
фізики та методики викладання фізики Черкаського
державного університету ім. Б. Хмельницького.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-
математичних наук, професор **Сльозов** Віталій
Валентинович, начальник відділу дифузійних та електронних
процесів у твердих тілах Інституту теоретичної фізики ННЦ
“Харківський фізико-технічний інститут”.

доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник **Панчеха** Петро Олексійович, професор кафедри
фізичного матеріалознавства для електроніки і геліоенергетики
Харківського національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”;

Провідна установа: Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, відділ
структури твердих розчинів, м. Київ.

Захист відбудеться "___" _____ 2001 року о ___ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 у Харківському національному
університеті ім. В. Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К.Д.
Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського
національного університету ім. В. Н. Каразіна. (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4).

Автореферат розісланий _____ 2001 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В. П. Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні роки активно вивчаються процеси у металевих скельцях, аморфних сплавах, у яких спостерігається часткова кристалізація, тобто поява дисперсних нанокристалів у аморфній матриці. При цьому матеріал стає дуже міцним, а процес перетворення припиняється. Однак, процеси утворення і властивості перетворення цього скла у нанокристал поки ще недостатньо зрозумілі. Таким чином, виникає задача теоретичного аналізу, який дозволив би описати процеси кристалізації у склі.

Нові перспективи з'явилися у зв'язку з інтенсивним розвитком фізики просторово обмежених середовищ (наночастинок), для яких істотний розмір зразка. В умовах просторово обмеженого середовища відбувається суттєва зміна законів фазових перетворень, що приводить до появи нових, своєрідних фізичних властивостей. У зв'язку з підвищеним інтересом до наноматеріалів теоретичне вивчення впливу малих розмірів на зародкоутворення і розпад є актуальною задачею фізики твердого тіла.

Часто при розпаді пересиченого розчину можуть виникати дві фази (або більше), одна з яких (наприклад, фаза 2) є метастабільною для даної початкової концентрації у випадку сплаву необмеженого об'єму. Така ситуація має місце, наприклад, для пересиченого розчину літію у алюмінії, при цьому фаза 1 – це $AlLi_1$, фаза 2 – Al_3Li_1 . Питання про появу різних кристалічних модифікацій у виділеннях пересичених розчинів або при кристалізації з переохолоджених розплавів було вперше емпірично сформульоване ще Оствальдом. Однак, вплив малості об'єму материнської фази на таке конкурентне зародкоутворення і розпад недостатньо вивчений як експериментально, так і теоретично. Отже, актуальною є задача теоретичного опису конкурентного розпаду у малому об'ємі.

Особливу роль при виготовленні композитних матеріалів, захисних покриттів, інтегральних схем у мікроелектроніці, порошкових сплавів, високотемпературних надпровідників відіграє реакційна дифузія, тобто дифузія з виникненням і ростом проміжних фаз. Відомо, що зародкоутворення при реакційній дифузії може розглядатися як розпад сильно неоднорідних твердих розчинів. Зародок нової проміжної фази може з'являтися у дифузійній зоні - у концентраційному градієнті, при цьому останній змінюється у часі. У зв'язку з цим необхідно модифікувати класичну теорію зародкоутворення. Така модифікація була частково зроблена дослідницькими групами Р. Desre (Франція), А. М. Гусака (Україна), але, залишається досі незавершеною. Тому необхідний розвиток такого модифікованого підходу, який узагальнює теорію зародкоутворення у полі змінного градієнта концентрації.

Результати даної дисертаційної роботи носять багато в чому універсальний характер і можуть бути використані при вивченні матеріалів різних типів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі теоретичної фізики Черкаського державного університету ім. Б. Хмельницького і входила в НДР кафедри за темою: "Дослідження початкових стадій реакційної дифузії і конкуренції проміжних фаз в металевих сплавах" (затверджена наказом Міністерства освіти №37 від 13.02.97, номер державної реєстрації 01960018033, термін виконання 1997-2000 рр.) і за своєю тематикою відповідає розділам 3, 4, 10, 12, 13, паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є теоретичний опис впливу розмірів і градієнта концентрації на термодинаміку зародкоутворення і розпаду в малих частинках різного складу, металевих сплавах з проміжною фазою і метастабільних пересичених сплавах з W-подібною залежністю густини потенціалу Гіббса від концентрації.

Для досягнення цієї мети необхідно було:

- узагальнити основні експериментальні дані про фізичні властивості малих неорганічних частинок і фазових перетворень у них;
- провести критичний аналіз існуючих теорій зародкоутворення нової фази;
- проаналізувати можливість розв'язку задачі одночасного (колективного) зародкоутворення ансамблю зародків нової фази в масивному сплаві з урахуванням збіднення компонентом середовища і провести аналіз стійкості монорозмірної моделі відносно розкиду за розмірами нової фази;
- провести аналіз термодинаміки зародкоутворення в просторово обмежених середовищах (наноструктурах) з урахуванням збіднення середовища як для інтерметалічних з'єднань, так і для розпаду метастабільного пересиченого твердого розчину, що описується W-подібною залежністю густини потенціалу Гіббса від концентрації;
- провести аналіз фазової рівноваги наночастинки і побудувати розмірно-залежні діаграми стану (температура-концентрація) і ізоконцентраційні залежності температури фазового перетворення (розпаду) від розміру частинки;
- розробити нову фізичну модель зародкоутворення і розпаду в обмеженій бінарній системі в умовах конкуренції нових фаз різного стехіометричного складу і провести комп'ютерне моделювання процесів розпаду для малих частинок сплавів Al - 5÷50 ат. % Li в інтервалі температур появи метастабільної Al_3Li_1 фази;
- провести детальний модельний (аналітичний і комп'ютерний) розгляд термодинаміки зародкоутворення проміжної фази (інтерметаліду) в контактній зоні бінарної системи з урахуванням перерозподілу компонента як вздовж існуючого поля градієнта концентрацій, так і поперек нього;

- визначити теоретично способи керування фазовим складом бінарної системи, знайти критерії появи зародків нової фази, і розпаду системи в умовах конкуренції фаз, а також розробити комп'ютерне програмне забезпечення для аналізу процесів фазових перетворень в бінарних наносистемах.

Об'єкт дослідження – фазові перетворення першого роду у бінарних дрібнодисперсних системах і в бінарній парі в полі градієнта концентрації.

Предмет дослідження – розмірна, температурна, концентраційна, градієнтна залежність бар'єру зародкоутворення та фазового стану системи.

Методи дослідження. У роботі використані відомі методи теоретичної фізики. При знаходженні екстремальних точок процесу фазового перетворення використовується варіаційний принцип, при аналізі термодинамічного потенціалу системи – класичний опис у просторі концентрацій і розмірів (J. W. Gibbs), теорія Ван дер Ваальса-Кана-Хілліарда-Хачатуряна функціонала довільних концентраційних розподілів. Аналіз процесу зародкоутворення проміжної фази при реакційній дифузії в нескінченій бінарній дифузійній парі був проведений за допомогою теорії Кана-Хілліарда та раніше розробленої теорії зародкоутворення проміжної фази (А. М. Гусак, Р. Desre) у полі градієнта концентрації.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше запропоновано кількісний опис процесу зародкоутворення одного зародку нової фази і розпаду в малій ізольованій частинці, який описує зниження температури розпаду і підвищення розчинності елементів, що спостерігаються експериментально в малих частинках.

Вперше проведено теоретичний опис процесу конкурентного зародкоутворення двох проміжних фаз і розпаду в малій частинці з урахуванням збіднення материнської фази. Внаслідок аналізу можливості двофазної і трьохфазної рівноваги визначено весь спектр конфігурацій системи. Запропонована модель була апробована при аналізі процесів розпаду сплаву Al - 5÷50 ат. % Li.

Уперше обгрунтована можливість утворення і повної стабілізації метастабільної фази Al_3Li_1 замість стабільної фази $AlLi_1$ у малих частинках сплавів Al - 5÷50 ат. % Li в інтервалі температур появи метастабільної Al_3Li_1 фази.

Вказані підходи були узагальнені на випадок одночасного зародкоутворення багатьох зародків нової фази в аморфному сплаві (зародкоутворення на структурних дефектах у високодефектному твердому сплаві) з урахуванням збіднення середовища, зокрема, для опису явища часткової кристалізації металевих скелець, яке спостерігається експериментально.

Обгрунтована теоретично поява нової проміжної фази, що спостерігається експериментально на самій ранній стадії реакційної дифузії в бінарній парі Al/Ni.

Вперше проведено аналіз процесу зародкоутворення нової фази у бінарній дифузійній парі, який враховує нелімітований кінетикою перерозподіл концентрації

як у зародку, так і в оточуючій його материнській фазі за умови поздовжньої моди зародкоутворення. У рамках цього підходу отримана формула залежності зміни термодинамічного потенціалу Гіббса при утворенні зародка нової фази від градієнта концентрацій, від параметрів системи. Розв'язано варіаційну задачу знаходження розподілу концентрації і форми критичного зародку в контактній зоні дифузійної пари при нелімітованій дифузії і сформульовано критерій можливості зародкоутворення у разі малих об'ємних термодинамічних стимулів.

Вдосконалені відомі методи теоретичного опису нуклеації нової фази в бінарній дифузійній парі за умови поперечної та поліморфної мод зародкоутворення.

В результаті проведеного теоретичного опису встановлені такі закономірності процесів зародкоутворення і розпаду в бінарних системах:

1. У процесі колективного зародкоутворення і розпаду в високодефектному пересиченому сплаві з випаданням однієї фази (наприклад, внаслідок часткової кристалізації у склі) і при зародкоутворенні і розпаді в одній малій частинці з урахуванням збіднення середовища існують три можливості: розпад, повна заборона розпаду і метастабільний стан неповного розпаду сплаву (у вузькій області початкових параметрів). Метастабільний стан незавершеного розпаду сплаву може виявитися нестійким по відношенню до розкиду за розмірами нової фази.

При розпаді пересиченого розчину в малій частинці гранична розчинність (максимальна концентрація домішок до розпаду) і рівноважна концентрація збідненої материнської фази після розпаду відрізняються – "концентраційний гістерезис". При зменшенні розмірів малої частинки розчинність елементів збільшується, а температура розпаду зменшується.

У процесі конкурентного зародкоутворення двох нових фаз різного стехіометричного складу і розпаду в малій ізольованій частинці можливі такі ситуації: (1) повна заборона розпаду, (2) утворення і повна стабілізація метастабільної фази замість стабільної, (3) відносна стабілізація метастабільної фази із затримкою її перетворення у стабільну фазу, (4) виникнення і зростання стабільної фази, коли метастабільна фаза взагалі не з'являється, (5) полегшене виникнення стабільної фази через метастабільну.

2. Бар'єр зародкоутворення бінарної проміжної фази при реакційній дифузії у нескінченій дифузійній парі при умові перерозподілу концентрації залежить від градієнтів концентрацій, тобто від тривалості відпалу. У залежності від вибору дифузійного механізму зародкоутворення і параметрів системи залежність зміни потенціалу Гіббса від об'єму нової проміжної фази є або монотонно зростаючою, або немонотонною з максимумом та мінімумом із зростанням для великих об'ємів нової фази, або немонотонною з максимумом. У поздовжній моді при зменшенні концентраційного градієнту імовірність зародкоутворення (бар'єр) зменшується, що

означає можливість перетворення закритичних зародків у докритичні і їх подальше розсмоктування. У трансверсальній і поліморфних модах у залежності від параметрів системи великий градієнт або стимулює появу зародка нової фази і пригнічує його зростання, або пригнічує появу зародка нової фази.

У поздовжній моді при малих об'ємних термодинамічних стимулах градієнт концентрації в оптимізованому профілі повинен бути меншим, ніж початковий, або того ж порядку. Якщо він істотно більший, ніж початковий, то зародкоутворення неможливе. У цьому випадку спрацює інша мода зародкоутворення. У поздовжній моді зародок при великих початкових градієнтах концентрації має форму голки. При зменшенні початкового градієнта до деякого критичного значення, нижче якого бар'єр зародкоутворення стає нескінченно великим, форма зародка стає млинцеподібною.

Практичне значення отриманих результатів.

Запропонований кількісний аналіз процесу зародкоутворення одного зародку і розпаду в малій ізольованій частинці описує зниження температури розпаду і збільшення розчинності елементів у малих частинках і може бути використаний для пояснення результатів експериментальних досліджень зародкоутворення і розпаду в наносистемах.

Продемонстрована для сплавів Al - 5÷50 ат. % Li можливість утворення і повної стабілізації метастабільної фази Al_3Li_1 замість стабільної Al_1Li_1 може бути використана при аналізі фазового складу малих частинок сплавів Al - 5÷50 ат. % Li.

Основні положення запропонованої у роботі моделі одночасного колективного зародкоутворення дозволяють пояснити результати багатьох експериментів з металічними скельцями, зокрема пояснюють особливості часткової кристалізації швидко загартованих алюміній-рідкоземельних скелець, включаючи $Al_{88}Y_7Fe_5$, $Al_{92}Sm_8$, $Al_{85}Ni_5Y_{10}$, $Al_{90}Ni_6Nd_4$ які частково кристалізуються у нанокристалічні структури.

Отримані результати про термодинаміку зародкоутворення в полі градієнта концентрації дозволяють визначити критерій зародкоутворення і черговість появи фаз у мультишарах.

На основі запропонованих у роботі моделей розроблені програми для машинного моделювання, котрі можуть бути використані для аналізу процесів зародкоутворення і розпаду в різних бінарних системах. Вказані програми використані для побудови фазових діаграм стану дисперсної системи, комп'ютерних експериментів у моделі малої частинки для сплавів Al - 5÷50 ат. % Li.

Таким чином, отримані в роботі результати можуть бути використані для отримання нових неорганічних матеріалів із заданими характеристиками, для виробництва нанокристалічних сплавів, у тому числі таких композицій, в яких можуть бути пригнічені небажані фазові склади і нові фази.

Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні основних положень всіх запропонованих моделей, аналітичних і чисельних розрахунках, обробці експериментальних даних, аналізі отриманих результатів і підготовці матеріалів до публікації.

Безпосередньо автором узагальнено правило паралельних дотичних на випадок зародкоутворення і розпаду в малих об'ємах; проведено термодинамічний аналіз зародкоутворення ансамблю зародків нової фази при розпаді в сильнодефектному сплаві і виконано аналіз стійкості симетричної моделі по відношенню до розкиду за розмірами нової фази; проведено обґрунтування та формулювання моделей, усі розрахунки і аналіз фазових діаграм стану дисперсної частинки і конкурентного розпаду у малих частинках; розв'язано варіаційну задачу зародкоутворення у полі градієнта концентрації у поздовжній моді нуклеації і узагальнена поперечна і поліморфна моди зародкоутворення.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації були оприлюднені і обговорені на таких конференціях і семінарах: III Черкаському міжнародному семінарі країн співдружності “Актуальні питання дифузії, фазових і структурних перетворень в сплавах”, 19-24 червня, 1995, Сокирне, Україна; First International Workshop on Diffusion and Stresses, May 28-31, 1995, Balatonfured, Hungary; International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT96), August 5-9, 1996, Nordkirchen, Germany; Всеукраїнській конференції молодих науковців “Інформаційні технології в науці і освіті” (ІТОН-97), 15-18 квітня, 1997, Черкаси, Україна; International Workshop on Diffusion and diffusional phase transformations in alloys (DIFTRANS98), June 22-28, 1998, Cherkasy, Ukraine; Всеукраїнській конференції молодих науковців “Інформаційні технології в науці і освіті” (ІТОН2000), 18-20 квітня, 2000, Черкаси, Україна; 4-th International Workshop on Nucleation Theory and Applications, 15-23 April, 2000, Dubna, Russia; на науковому семінарі відділу структури твердих розчинів Інституту металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 2000, Київ, Україна; на спільному науковому семінарі “Дифузійні процеси в твердих тілах” Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна і Інституту теоретичної фізики ННЦ “ХФТІ”, 27-30 листопаду, 2000, Харків, Україна; на наукових семінарах кафедри теоретичної фізики Черкаського державного університету ім. Б. Хмельницького.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 7 статтях у фахових наукових журналах [1-7], 1- у інтернетвиданні [8], 1- у розділі оглядової статті [9] і в 5 тезах доповідей конференцій і семінарів [10-14].

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 4 розділів основного тексту, висновків, додатків, приміток і списку використаних джерел (149 найменувань). Повний об'єм дисертації складає 191 сторінку, які включають 37 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі окреслена суть задачі дисертаційного дослідження та стан розв'язання на час початку роботи над дисертацією, обґрунтована актуальність теми, сформульована мета дослідження. Наведено зв'язок між проведеними дослідженнями та науковими темами, програмами. Подано основні результати, здобуті в дисертаційній роботі, вказано на їх наукову новизну та практичне значення.

У першому розділі «Огляд літератури» описано стан дослідження задачі дисертаційної роботи, дано стислий огляд експериментальних методів дослідження стадії нуклеації у фазових переходах першого роду, подано критичний огляд класичної теорії зародкоутворення, теорії Кана-Хілліарда-Хачатуряна та Гінзбурга-Ландау функціоналу густини поблизу точки фазового переходу. Критично проаналізовано метод Хачатуряна апроксимації густини вільної енергії двома параболою, розвинуто цей підхід, зроблено узагальнення на трьохпарабольне наближення.

Окремо дано стислий огляд теорії реакційної дифузії та критично описано відомі методи дослідження зародкоутворення у полі градієнта концентрації.

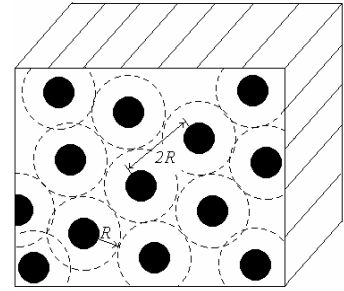
У другому розділі «Вплив розмірів на зародкоутворення та розпад в сплавах і в малих неорганічних частинках» досліджено процес одночасного зародкоутворення ансамблю зародків нової фази на структурних дефектах у пересиченому бінарному сплаві або склі, який пояснює експериментальні результати стосовно особливостей розпаду аморфних сплавів (металевих скелець) та процес зародкоутворення одного зародка нової фази і розпаду в малій ізольованій частинці.

Доведено правило для екстремальних точок фазового перетворення. Оптимальні концентрації у новій фазі та у збідненій речовиною материнській фазі визначаються за правилом паралельних дотичних в залежності густини потенціалу Гіббса від концентрації. Показано, що це правило виконується також для процесу зародкоутворення одного зародку нової фази і розпаду в малій ізольованій частинці.

Розглянута можливість метастабільних станів у спрощеній моделі одночасного зародкоутворення інтерметаліда у дефектному пересиченому твердому розчині за умови, що центри зародкоутворення рівномірно розподілені в об'ємі таким чином, що на кожний зародок припадає "сфера підведення" речовини радіуса $R \cong \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi N_u}}$, де

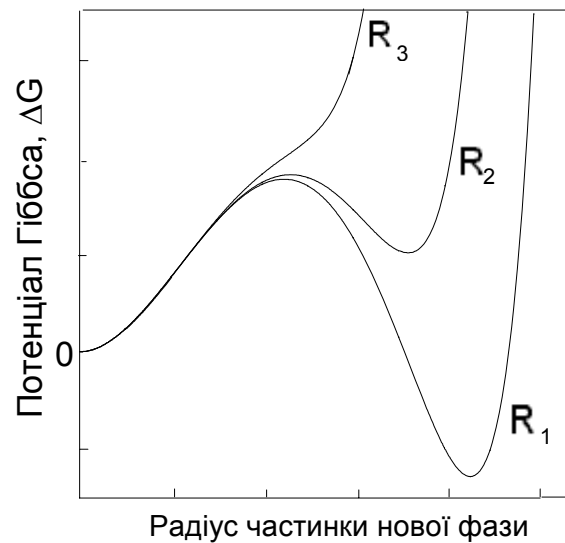
V – об'єм зразка, N_u - кількість центрів зародкоутворення у сплавi. Кристали, що утворюються в процесі перетворення (часткової кристалізації або твердотільної реакції в скельцях), в основному містять меншу кількість компонентів (бінарні), ніж материнська фаза і є інтерметалідами. Така кристалізація повинна приводити до істотного збіднення в околі кристалу, що з'явився і зростає. Зародок збіднює материнську фазу одним з компонентів (або кількома) у процесі зростання (рисунок 1).

Рис. 1. Модель сильнодефектного сплаву. «Сфера підведення» радіуса R за порядком величини дорівнює половині середньої відстані між центрами зародкоутворення. Пунктирною лінією показана сфера підведення речовини, круги - зростаючі зародки.



Знайдено, що існує три можливості: метастабільні стани системи, розпад та заборона на розпад в залежності від кількості центрів нуклеації N_n і параметрів системи (рисунок 2). Проведено аналіз стійкості вказаної системи до розкиду за розмірами нової фази. Показано, що монодисперсна задача одночасного зародкоутворення може бути нестійкою по відношенню до розкиду за розмірами нової фази.

Рис. 2. Якісна залежність потенціалу Гіббса ΔG (на один центр зародкоутворення) від розміру зародка у разі ансамблю однакових зародків при різних радіусах «сфери підведення»: $R_1 > R_2 > R_3$ або залежність потенціалу Гіббса ΔG системи від розміру зародка у разі ізольованої малої частинки при різних початкових концентраціях сплаву і однакових радіусах частинки («сфери підведення»). Графік R_2 (середній) відповідає метастабільному стану.

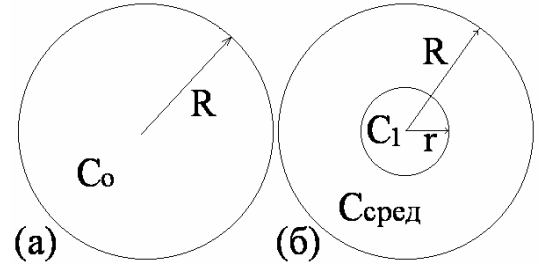


Фізична причина залежності висоти бар'єру зародкоутворення від розміру малого об'єму полягає у збідненні материнської фази речовиною внаслідок утворення зародку (в стандартній теорії вважається, що зміна складу рівномірно розподіляється у нескінченному об'ємі і тому нескінченно мала). Далі під малим об'ємом буде розумітися або мала ізольована частинка, або «сфера підведення» одного центра зародкоутворення в масивному сплаві.

Окремо узагальнено метод Кана-Хілліарда-Хачатуряна на двофазні малі частинки. Варіація функціоналу Гіббса ΔG при цьому дає рівняння Ейлера-Лагранжа, розв'язок якого визначає одночасно і вигляд екстремального концентраційного профілю $C(r)$, і ефективний розмір критичного зародка нової фази. Подані вище метод Кана-Хілліарда-Хачатуряна, уявлення і результати були перевірені також класичним розглядом потенціалу Гіббса для системи зі скачками концентрацій на границях і нульовими градієнтами всередині кожної фази (рисунок 3). Як у моделі безперервного концентраційного розподілу, так і в класичній моделі, в залежності від параметрів рівняння для визначення параметрів екстремального стану системи або не має розв'язку, або має два розв'язки (рисунок 2). Змінюючи

початкове пересичення, температуру, розмір частинки R можна отримати увесь спектр станів (розпад, метастабільний стан, неможливість розпаду). Залежність можливих станів системи від зміни початкового складу C_0 і розміру матриці була представлена на двохмірній області (C_0, R) . Область метастабільних станів на площині (C_0, R) виявляється вузькою. У граничному випадку для великої сфери R величина бар'єру зародкоутворення і радіус критичного зародка зменшуються до класичних значень.

Рис. 3. Схема фазового перетворення. Сферичний зародок радіуса r народжується у центрі частинки радіуса R : (а) – частинка складу C_0 до перетворення, (б) – частинка після перетворення. C_1 , $C_{\text{серед}}$ – концентрації в новій фазі і у збідненій материнській фазах відповідно.



Зародок нової фази може народжуватися і на межі розділу середовищ (гетерогенно). Така можливість зародкоутворення і розпаду в пересичених сплавах в моделі ступінчастого розподілу в малому об'ємі також була розглянута. Окремо було зроблено аналіз зародкоутворення в пружному середовищі. Облік пружної енергії може змінити картину зародкоутворення (збільшити бар'єр і зробити нуклеацію неможливою). Однак, якісно всі результати (стосовно можливих кінцевих станів системи) зберігаються.

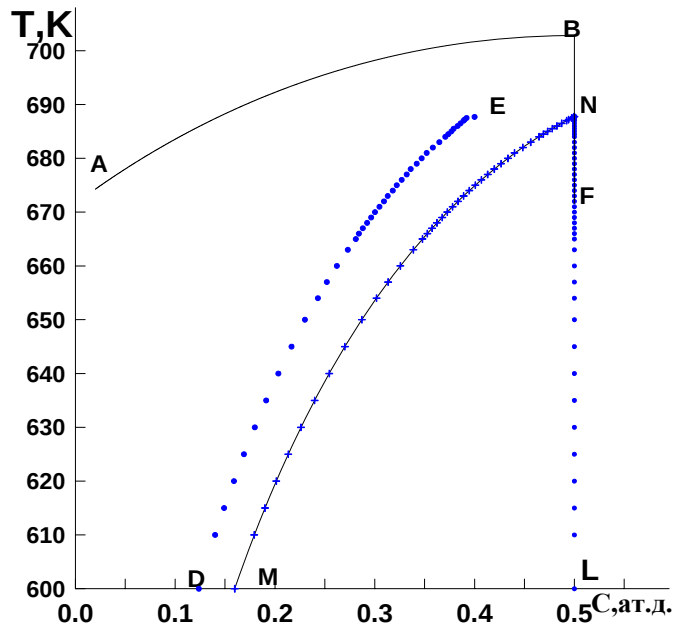
Досліджено кінетичну задачу нуклеації нової строго стехіометричної фази в ансамблі дифузійно-ізолюваних малих частинок (нанопорошок). Розв'язано чисельно відповідне рівняння Фоккера-Планка для такої задачі. Отримано співпадання результатів кінетичної моделі з вищезгаданими результатами термодинамічного підходу.

Для теоретичного опису зниження температури фазового переходу (розпаду) в експериментах з малими частинками було використано діаграмний метод. Проведено аналіз фазової рівноваги наносистеми в залежності від температури, концентрації і розміру системи. Розглянуто модель зародкоутворення нової проміжної фази з пересиченого твердого розчину з початковою концентрацією C_0 . Прийmemo нову фазу строго стехіометричною з фіксованою концентрацією C_1 : $\Delta g_1(T, C) = \Delta g_1 + \alpha kT$, а стару фазу наближаємо моделлю ідеального розчину з нульовою енергією змішування: $\Delta g_0(T, C) = kT(C \cdot \ln(C) + (1-C) \ln(1-C))$. Тут $\Delta g_1(T, C)$, $\Delta g_0(T, C)$ - густини потенціалу Гіббса (на атом), α - коефіцієнт температурної залежності вигідності нової фази по відношенню до материнської. Купол розпаду для масивного сплаву на діаграмі T - C , зміщений у бік строго стехіометричної фази, представлений на рисунку 4 (випадок ABF).

Будемо задавати початкову концентрацію C_0 і повторимо аналіз зміни потенціалу Гіббса системи $\Delta G(r)$ в залежності від C_0 при фіксованих інших параметрах (радіус частинки $R = 10^{-8}$ м, густина кількості атомів для обох фаз

$n_1=n=7\cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, поверхневий натяг на межі між зародком та старою фазою $\sigma=0.15 \text{ Дж/м}^2$, густина потенціалу Гіббса (на атом) нової фази $\Delta g_1=-3\cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, склад нової фази $C_1=0.5$, $\alpha=2.4$). Виберемо як критерій, що визначає можливість розпаду материнської фази ізольованої частинки і стабільність нової двофазної рівноваги, той випадок вищевказаної залежності $\Delta G(r)$, при якій мінімум немонотонної залежності потенціалу Гіббса від радіуса нової фази стає стабільним (див. рисунок 2): $\Delta G(r)\leq 0$, $\frac{\partial \Delta G}{\partial r}=0$, $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2}>0$ ($r\neq 0$). Цьому стабільному мінімуму відповідає своя оптимальна концентрація збідненої материнської фази $C_{\text{серед}}^{\text{опт}}$ (і оптимальна концентрація нової фази $C_1=0.5$). Таким чином, для кожної фіксованої температури і розміру R ми отримуємо дві граничні точки (третя $C_1=0.5$ визначена умовою): початкову концентрацію C_0 , як межу розчинності одного компонента в іншому, і оптимальну концентрацію збідненої батьківської фази $C_{\text{серед}}^{\text{опт}}$, як результат розпаду. Така розмірно-залежна діаграма стану представлена на рисунку 4 (випадок MNL).

Рис. 4. Розмірно-залежна діаграма стану "температура – концентрація" бінарної системи. ABF – купол розпаду бінарної системи для випадку розпаду в нескінченній матриці, знайдений аналітично у випадку, коли нова фаза строго стехіометрична. MNL – купол розпаду малої частинки фіксованого радіуса (лінія, що з'єднує точки: +, проведена для візуалізації розмірно-залежного куполу). Серія точок DENL визначає результат розпаду: $C_{\text{серед}}^{\text{опт}}$ (точки DE) і $C_1=0.5$ (точки NL) у малій частинці.

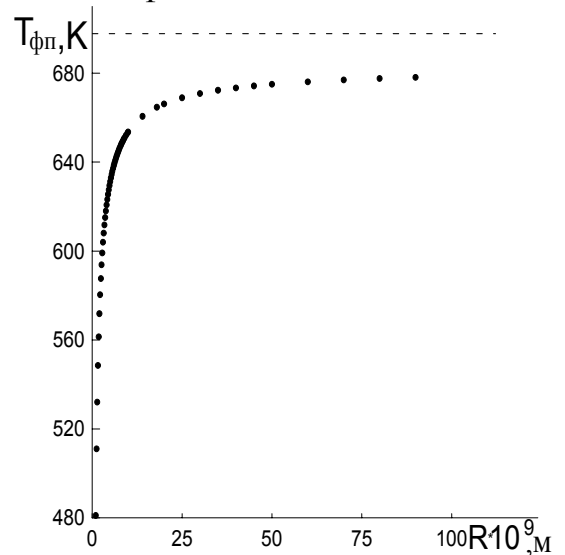


На відміну від аналізу в масивних сплавах для малих частинок купол розпаду необхідно інтерпретувати інакше. Купол розпаду масивного сплаву (ABF) однією лінією фактично визначає як початкові концентрації C_0 (межу розчинності), так і рівноважні концентрації – як результат розпаду. Для малої частинки купол розпаду роздвоюється, тобто замість однієї лінії необхідно говорити про дві лінії, а, саме: лінії MNL граничної розчинності C_0 і лінії DENL результатів розпаду $C_{\text{серед}}^{\text{опт}}$. Тобто, гранична розчинність може не співпадати з рівноважною концентрацією розчину після розпаду ("концентраційний гістерезис"). Таким чином, збільшення граничної розчинності в малих частинках можна предбачити навіть без врахування натягу зовнішньої поверхні.

Досліджено вплив розмірів частинки на зниження температури розпаду (рисунок 5). Під температурою розпаду будемо розуміти ту температуру $T_{\text{фп}}$, при

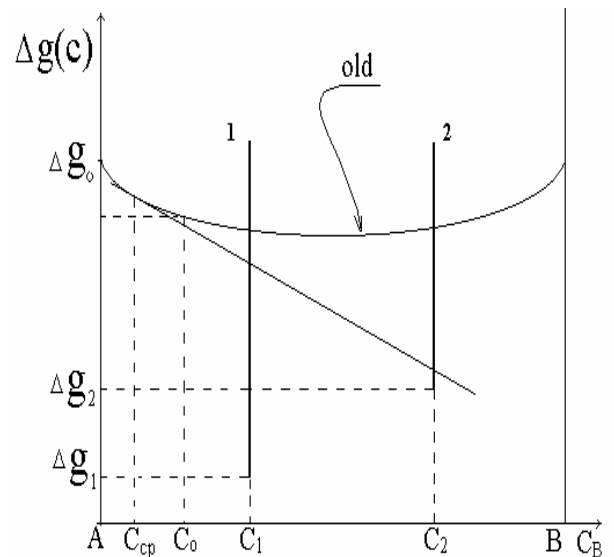
якій залежність потенціалу Гіббса від радіуса нової фази стає немонотонною з максимумом і стабільним мінімумом.

Рис. 5. Залежність температури розпаду від розміру частинки при вибраних параметрах системи: $n_1=n=7\cdot 10^{28}\text{м}^{-3}$, $C_0=0.3$, $C_1=0.5$, $\sigma=0.15\text{ Дж/м}^2$, $\Delta g_1=-3\cdot 10^{-20}\text{ Дж}$, $\alpha=2.4$. Горизонтальна пунктирна лінія характеризує температуру розпаду в нескінченній матриці ($T_\infty=698\text{K}$).



У третьому розділі «Конкурентний розпад в малих частинках - бінарна система» проведено теоретичний опис термодинаміки конкурентної нуклеації двох фаз і конкурентного розпаду в нанометричних об'ємах (рисунок 6).

Рис. 6. Концентраційна залежність густини потенціалу Гіббса на один атом $\Delta g(c)$ для трьохфазної системи. Розглядається розпад фази old, пересиченої відносно виділення строго стехіометричних фаз 1 або 2. C_{cp} – концентрація у збідненій материнській фазі.



Часто при розпаді пересиченого розчину можуть виникати дві фази (або більше), одна з яких є метастабільною (наприклад, фаза 2) для даної початкової концентрації сплаву. У даному розділі проаналізовано, як впливає малість об'єму материнської фази на такий конкурентний розпад. Досліджено всі можливі конфігурації системи (рисунок 7).

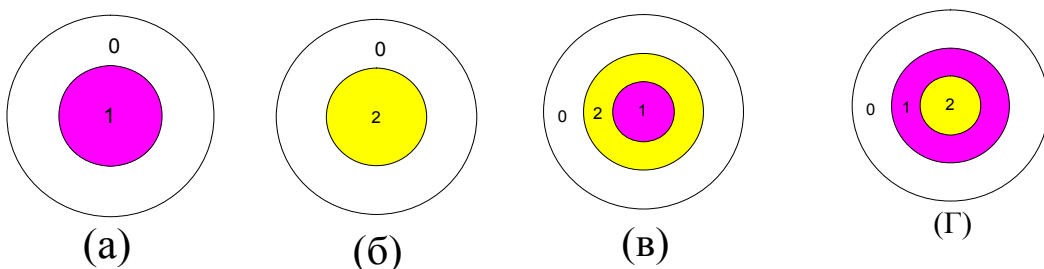


Рис. 7. Моді фазових перетворень – зародкоутворення і ріст нових фаз в центрі малої частинки: (а) - народження фази 1; (б) – народження фази 2; (в), (г) - конкурентне утворення фази 1 і фази 2.

У залежності від набору параметрів задачі можна виділити три характерні режими еволюції системи зі збідненням материнської фази.

Випадок 1. Фаза 1, що з'явилася, вигідна і за фазовою діаграмою, і легше утворюється, долаючи більш низький бар'єр. Тобто це звичайний випадок пригнічення метастабільної фази стабільною.

Випадок 2. Фаза 1 в масивному сплаві вигідніша, але важче зароджується в малій частинці.

При великому поверхневому натязі стабільної фази 1 її нуклеаційний бар'єр вищий, ніж у фази 2. Причому, абсолютний мінімум для частинки фази 2 досягається раніше (за шляхом еволюції), ніж фаза 1 стане вигіднішою. Такий двохфазний стан (конфігурація на рисунку 7(б)) виявляється стабільним кінцевим станом, а фазі 1 взагалі не вигідно з'являтися ні на одному з етапів еволюції аж до досягнення абсолютного мінімуму. Згідно з флуктуаційною теорією зародження фаза 1 могла б з'явитися з відповідною ймовірністю в такій малій частинці в конфігурації (а) на рис. 7, якби не було фази 2 на фазовій діаграмі. Тобто в нашому випадку фаза 1 пригнічена, а фаза 2 – ні, причому друга фаза «допомагає» малій частинці пригнічувати взагалі більш вигідну фазу 1. Як результат у малій частинці станеться розпад на не вигідну за діаграмою фазу 2 і виснажену материнську фазу (конфігурація на рисунку 7(б)). В нескінченній системі фаза 1 рано або пізно з'явиться.

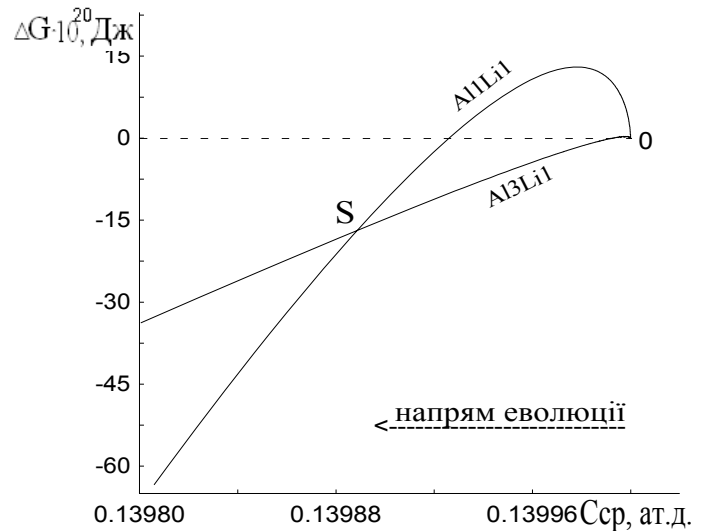
Випадок 3 (перехідний режим). Фаза 1 в масивному сплаві вигідніша. Зародкоутворення фази 2 легше аналогічно **випадку 2**, але існує можливість перетворення з подальшим розпадом в фазу 1 (фаза 2+стара фаза→фаза 1+стара фаза').

У перехідному режимі можливі дві моди. По-перше, народження фази 1 може бути пригнічене. Виникає ситуація, аналогічна випадку 2, розглянутому вище. При цьому система пройде еволюційний шлях і зупиниться в точці метастабільної рівноваги з конфігурацією на рис.7(б). У другому випадку у перехідному режимі народження фази 1 може бути полегшене. Тобто фазі 1 вигідніше народжуватись не безпосередньо, а через метастабільну фазу 2. Зауважимо, що додатковий перехід: фаза 2+стара фаза→фаза 1+стара фаза' в будь-якій точці еволюційного шляху може проходити через потенціальний бар'єр і цей критичний стан можна вважати одним з критичних станів системи, де формально співіснують відразу два зародки нової фази.

Система алюміній-літій. Запропонована модель була апробована при аналізі процесів розпаду сплаву Al - 5÷50 ат. % Li в інтервалі температур появи метастабільної Al_3Li_1 фази (для пересиченого розчину літію в алюмінії фаза 1 – це Al_1Li_1 , фаза 2 – Al_3Li_1). Відомо, що розпад пересиченого розчину літію в алюмінії звичайно починається з утворення метастабільної фази Al_3Li_1 (з дуже маленьким поверхневим натягом і малим бар'єром) з подальшим перетворенням у стабільну

фазу Al_1Li_1 (рисунок 8). Будемо вважати, що при фіксованій концентрації Li у неперетвореній частині материнської фази C_{cp} (раніше $C_{срел}$), розмір утворених нових фаз відповідає мінімуму потенціалу Гіббса. Була отримана можливість утворення, затримки і навіть повної стабілізації метастабільної фази Al_3Li_1 замість стабільної фази Al_1Li_1 в малих частинках сплавів Al - 5÷50 ат. % Li, тобто вищезгаданий перехідний режим для сплаву Al - 5÷50 ат. % Li (випадок пригнічення стабільної фази Al_1Li_1 метастабільною Al_3Li_1).

Рис. 8. Перехідний режим для сплаву Al - 5÷50 ат. % Li – випадок пригнічення стабільної фази Al_1Li_1 метастабільною Al_3Li_1 фазою. Точка S - перехідна точка перетворення. Вихідна концентрація $C_0=0.14$, температура $T=500K$, радіус частинки $R=8 \cdot 10^{-9}m$. Термодинамічні параметри відповідають табличним даним для реальної системи Al-Li.



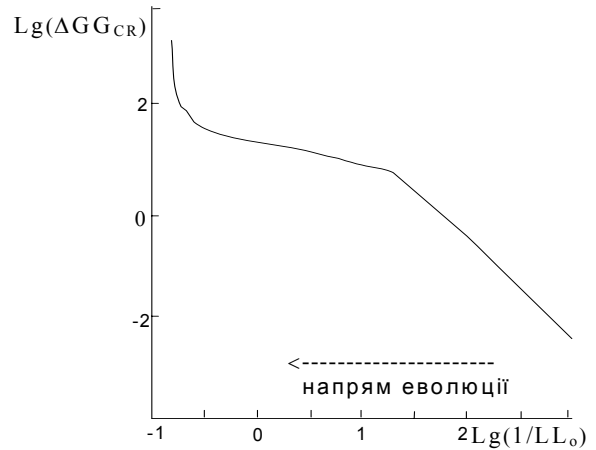
Таким чином, перехід від метастабільної Al_3Li_1 фази до стабільної Al_1Li_1 фази може бути пригнічений на довгий час в частинках нанометричної шкали розмірів ($R=1.5nm$) або у випадку множинного одночасного зародкоутворення з таким самим розміром сфери підведення.

У четвертому розділі «Вплив градієнта концентрації на термодинаміку зародкоутворення проміжної фази в бінарній дифузійній парі» зроблено узагальнення підходу Кана-Хілліарда-Хачатуряна на зародкоутворення проміжної фази в полі існуючого початкового градієнту концентрацій, що змінюється у часі.

На самій ранній стадії реакційної дифузії в бінарній парі Al/Ni експериментально спостерігається поява нової метастабільної проміжної фази, що свідчить про те, що великий градієнт концентрації допомагає процесу зародження (принаймні деяких фаз). У зв'язку з цим було проведено теоретичний опис термодинаміки зародкоутворення проміжної фази в полі градієнта концентрації з урахуванням перерозподілу компонентів вздовж осі початкового градієнта концентрації (поздовжня мода). У такому підході розв'язується варіаційна задача для рушійної сили перетворення як функціоналу довільного концентраційного профілю $C(r)$. Отримана залежність бар'єру зародкоутворення від початкового градієнту та параметрів системи. Залежність бар'єру зародкоутворення від градієнту концентрації (або часу відпалу дифузійної пари) має вигляд монотонно спадаючої функції (рисунок 9).

Уявимо собі формування початкового градієнту як результат попередньої дифузії у метастабільній материнській фазі. Зародкоутворення проміжної фази на початку цього процесу досить полегшено, потім його ймовірність зменшується при подальшому згладжуванні початкового концентраційного профілю. При цьому бар'єр зародкоутворення і критичні розміри ростуть, тобто закритичні зародки (якщо вони не встигли підрости) можуть виявитися докритичними і в результаті розсмоктатися.

Рис. 9. Залежність висоти бар'єру зародкоутворення $\Delta G G_{CR}$ від початкового градієнту концентрації LL_0^{-1} (в безрозмірних одиницях) або від часу відпалу бінарної дифузійної пари для вибраних параметрів.



Зародкоутворення нової фази стає неможливим, якщо початковий градієнт концентрації менше певного критичного значення ∇C_{CR} , яке приблизно дорівнює градієнту оптимізованого профілю. Тобто, при малих початкових (донуклеаційних) градієнтах (великих тривалостях відпалу) з'являється заборона на утворення проміжної фази в такій моді. У цьому випадку “спрацюють” інші моди зародкоутворення. У розглянутій моді зародок при великих початкових градієнтах концентрації має форму голки. При зменшенні початкового градієнту до критичного значення ∇C_{CR} , нижче якого бар'єр зародкоутворення стає нескінченно великим, форма зародка стає млинцеподібною.

Поперечна та поліморфна моди зародкоутворення. У попередніх відомих підходах було досліджено моди нуклеації нової проміжної фази у полі градієнта концентрації для інших дифузійних механізмів перетворення. А саме, якщо концентраційний профіль не змінюється при появі нової фази, тоді така мода називається поліморфною модою зародкоутворення (Гусак А. М., УФЖ, 1990). Якщо перерозподіл концентрації іде лише перпендикулярно до вісі існуючого початкового градієнту, тоді це поперечна або трасверсальна мода (Desre P.J., Yavari A. P., Phys. Rev. Lett., 1990). Як відомо з цих робіт, густина потенціалу Гіббса є функцією концентрації, а концентрація – функцією координат, тому з'являється залежність потенціалу Гіббса від геометрії зародка і просторового розподілу концентрації. Основний результат вищезгаданих двох методів був такий – існує критичний концентраційний градієнт, вище якого зародкоутворення проміжної фази заборонено, великий початковий градієнт концентрації приводить до млиноподібних зародків.

На початковій стадії реакційної дифузії, коли величина градієнта концентрації досягає максимального значення, градієнтний внесок в енергію системи може бути

визначальним. Тому в цих модах необхідно враховувати градієнтний додаток в енергію системи, який зв'язаний не із залежністю густини потенціалу Гіббса від концентрації (і відповідно концентрації від координат), а з існуванням нелокальної взаємодії (константа Кана у теорії Кана-Хілліарда). Виникла задача перегляду мод нуклеації в полі існуючого градієнта концентрації з урахуванням градієнтного вкладу в енергію системи. У результаті проведеного теоретичного опису було отримано вираз для зміни потенціалу Гіббса як функції градієнта концентрації, об'єму і параметра форми. Цікавою особливістю переглянутих поперечної та поліморфної мод зародкоутворення є те, що навіть якщо нуклеація заборонена за відсутності градієнта (монотоннозростаюча залежність зміни потенціалу Гіббса від об'єму), наявність великого початкового градієнта обов'язково приведе до того, що ця залежність буде немонотонною. Якщо у попередніх підходах великий градієнт тільки пригнічує появу і зростання нової фази, то в нашому випадку (модифікованого підходу) в залежності від параметрів - він або стимулює появу і пригнічує зростання, або пригнічує появу і зростання нової фази. Це і є основним результатом нового підходу. Знайдено також оптимальну форму зародка в залежності від градієнта концентрації, початкових параметрів системи і об'єму. Показано, що існує можливість переходу режимів нуклеації - від одної моди зародкоутворення до іншої.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана задача стосовно теоретичного опису властивостей впливу розмірів системи і градієнта концентрації у дифузійній зоні на зародкоутворення і розпад в малих частинках різного складу, металевих сплавах з проміжною фазою і метастабільних по концентрації сплавах з W-подібною залежністю густини потенціалу Гіббса від концентрації. Пояснено розмірну, температурну, концентраційну, градієнтну залежність бар'єру зародкоутворення та енергії системи. Основними і найбільш важливими науковими та практичними результатами роботи є такі:

1. Поведінку аморфних сплавів і швидко загартованих металевих скелець ($\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$, $\text{Al}_{90}\text{Ni}_6\text{Nd}_4$), які частково кристалізуються в нанокристалічні структури, можна пояснити моделлю одночасного зародкоутворення з урахуванням збіднення середовища. У процесі колективного зародкоутворення і розпаду в аморфному сплаві (внаслідок часткової кристалізації в склі або зародкоутворення на структурних дефектах у твердому сплаві) з випаданням однієї фази і при зародкоутворенні і розпаді в одній малій частинці з урахуванням збіднення середовища існують три можливості: розпад, повна заборона розпаду і метастабільний стан неповного розпаду сплаву. Аналіз стійкості системи для метастабільного стану неповного розпаду сплаву при існуванні розкиду за розмірами нової фази показав, що монодисперсна задача одночасного зародкоутворення може бути нестійкою по відношенню до розкиду за розмірами нової фази.

2. У експериментах з малими частинками в процесі зародкоутворення одного зародку нової фази і розпаду в малій ізольованій частинці гранична розчинність може не співпадати з рівноважною концентрацією розчину після розпаду ("концентраційний гістерезис"). При зменшенні розмірів малої частинки розчинність елементів збільшується, а температура розпаду зменшується.

3. Доведена теорема для екстремальних точок фазового перетворення у малих об'ємах, згідно з якою оптимальні концентрації у новій фазі та у збідненій речовиною материнській фазі визначаються за правилом паралельних дотичних в залежностях густин потенціалів Гіббса від концентрації.

4. У процесі конкурентного зародкоутворення двох нових фаз різного стехіометричного складу і розпаду в малій частинці можливі такі випадки: (1) повна заборона розпаду, (2) утворення і повна стабілізація метастабільної фази замість стабільної, (3) відносна стабілізація метастабільної фази із затримкою її перетворення в стабільну фазу, (4) виникнення і зростання стабільної фази, при якому метастабільна фаза взагалі не з'являється, (5) полегшене виникнення стабільної фази через метастабільну.

5. Для сплаву Al - 5÷50 ат. % Li в нанометричних об'ємах існує можливість утворення, затримки і повної стабілізації метастабільної фази Al_3Li_1 замість стабільної фази Al_1Li_1 в інтервалі температур появи метастабільної Al_3Li_1 фази.

6. При появі нової проміжної фази на самій ранній стадії реакційної дифузії в бінарній парі Al/Ni великий градієнт концентрації допомагає процесу зародження.

7. Бар'єр зародкоутворення бінарної проміжної фази при реакційній дифузії в нескінченій дифузійній парі за умови перерозподілу концентрації залежить від градієнтів концентрацій, тобто, від тривалості відпалу.

8. Залежність бар'єру зародкоутворення бінарної проміжної фази при реакційній дифузії в нескінченій дифузійній парі за умови нелімітованого дифузії перерозподілу концентрації вздовж існуючого градієнта концентрації є монотонно спадаючою. При зменшенні концентраційного градієнта ймовірність зародкоутворення зменшується (бар'єр збільшується), що означає можливість перетворення закритичних зародків у докритичні і їх подальше розсмоктування. При малих об'ємних термодинамічних стимулах градієнт концентрації в оптимізованому профілі повинен бути меншим, ніж початковий, або того ж порядку. Якщо він істотно більший, ніж початковий, то зародкоутворення у такій моді неможливе. У поздовжній моді зародок при великих початкових градієнтах концентрації має форму голки. При зменшенні початкового градієнту до деякого критичного значення, нижче якого бар'єр зародкоутворення стає нескінченно великим, форма зародка стає млинцеподібною.

9. Причина неспівпадіння результатів різних мод нуклеації полягає у виборі дифузійного механізму перетворення (моди). У трансверсальній і поліморфних модах у залежності від параметрів системи великий градієнт або стимулює появу зародка нової фази і пригнічує його зростання, або пригнічує появу зародка нової фази. Існує можливість переходу від одної моди зародкоутворення до іншої.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Gusak A. M., Lyashenko Yu. A., Kornienko S. V. and **Shirinyan A. S.** Problem of Choice and Attractors in the Processes of Phase Nucleation, Competitive Growth and Ternary Diffusion. // Defect and Diffusion Forum. – 1997. – Vol. 143-147. – P.683 - 688.
2. **Шірінян А. С.**, Гусак А. М. Термодинаміка зародкоутворення проміжної фази в полі градієнта концентрації з урахуванням перерозподілу компонентів. // УФЖ. - 1997. – Т. 42, №32. - С. 1276 - 1284.
3. **Ширинян А. С.** Влияние нелокального взаимодействия на термодинамику зародышеобразования при распаде сплава. // Вісник Черкаського університету, сер. Фізико-математичні науки. - 1999. - Вип. 9. - С. 24-44.
4. Гусак А. М., **Ширинян А. С.** О возможности промежуточных метастабильных состояний при распаде сплава. // МФиНТ. - 1998. – Т. 20, № 6. - С. 40-45.
5. **Ширинян А. С.**, Гусак А. М. Распад в малых объемах и возможность метастабильных состояний. // УФЖ. - 1999. - Т. 44, № 7. - С. 883-890.
6. **Ширинян А. С.** Термодинамика зародышеобразования новой фазы в пересыщенном упругом сплаве. // Вісник Черкаського університету, сер. Фізико-математичні науки. - 2000. - Вип. 19. - С. 67-81.
7. Гусак А. М., **Ширинян А. С.** Конкурентный распад в малых частицах. // МФиНТ. - 2000. – Т. 22, № 7. - С. 57-65.
8. **Shirinyan A. S.**, Gusak A. M. and Desre P. J. Nucleation and growth in nanometric volumes. // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2000. - Vol.7 – P.17-40. –<http://www.scientific.net/jmnm>.
9. Gusak A. M., Lyashenko Yu. A. and Bogatyryov O. I. Reactive diffusion and Stresses. // Defect and Diffusion Forum. – 1996. – Vol. 129-130. – P.95 - 126.
10. **Ширинян А.С.**, Гусак А. М., Ляшенко Ю. А. О возможности “спинодального следа” при распаде пересыщенного раствора. // Тези ІІІ Черкаського міжнародного семінару країн співдружності “Актуальні питання дифузії, фазових і структурних перетворень в сплавах”. - Сокирне (Україна). – 1995. – С.54-55.
11. Gusak A. M., Lyashenko Yu. A., **Shirinyan A. S.** and Bogatyryov A.O. Problem of Choice and Attractors in the Processes of Phase Nucleation, Competitive Growth and Ternary Diffusion. // Abstracts of International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT96). – Nordkirchen (Germany). – 1996. – P. 202.
12. **Ширинян А.С.** О возможных методах решения дифференциальных уравнений // Тези всеукраїнської конференції молодих науковців “Інформаційні технології в науці і освіті” (ІТОН-97). –Черкаси (Україна). - 1997. – С.110.
13. **Shirinyan A. S.** On the possibility of metastable states for alloy decomposition in small volumes. // Abstracts of International Workshop on Diffusion and diffusional phase transformations in alloys (DIFTRANS98). – Cherkasy (Ukraine). – 1998. – B-05. – P. 62.

14. **Ширинян А.С.**, Гусак А. М., Пасичный Н. А. Диффузионно-зависимая термодинамика зародышеобразования и кинетика конкурентного распада в сплавах. // Тези всеукраїнської конференції молодих науковців “Інформаційні технології в науці і освіті” (ІТОН2000). –Черкаси (Україна). 2000. – А11. – С.24-25.

Шірінян А. С. Вплив розмірів системи і градієнта концентрації у дифузійній зоні на термодинаміку зародкоутворення і розпаду. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. - Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2001.

У дисертації теоретично досліджено термодинаміку фазових перетворень першого роду в аморфних сплавах, в дрібнодисперсних системах і в бінарній парі при реакційній дифузії в полі градієнта концентрації.

Описано процес колективного зародкоутворення і розпаду в сплаві з випаданням однієї фази з урахуванням збіднення середовища. Запропоновано кількісний опис процесу зародкоутворення одного зародка і розпаду в малій ізольованій частинці. Показано, що існують три можливості: розпад, повна заборона розпаду і метастабільний стан неповного розпаду. Наведено діаграму стану малих частинок та залежність температури розпаду від розміру частинки. Проведено аналіз конкурентного зародкоутворення двох проміжних фаз і розпаду в малій частинці. За допомогою цього підходу було обгрунтовано можливість утворення, затримки і повної стабілізації метастабільної фази Al_3Li_1 замість стабільної фази Al_1Li_1 в малих частинках сплавів Al - 5÷50 ат. % Li.

Розглянуто зародкоутворення нової фази при взаємній дифузії в бінарній парі шляхом флуктуації, що враховує зміну концентраційного складу зародка у порівнянні зі складом материнської фази. Вдосконалені (поздовжня, поперечна, поліморфна) методи опису зародкоутворення нової фази в бінарній дифузійній парі. Отримано формули залежності зміни термодинамічного потенціалу Гіббса системи для всіх мод нуклеації при утворенні зародку нової фази від його об'єму, форми, а також градієнтів концентрацій компонентів.

Ключові слова: зародок, збіднення середовища, потенціал Гіббса, розмірний ефект, конкурентний розпад, фазова діаграма, градієнт концентрації, моди зародкоутворення.

Shirinyan A. S. Influence of the system size and of concentration gradient in the diffusion zone on thermodynamics of nucleation and decomposition. – Manuscript.

Dissertation for a Ph. D. degree in physics and mathematics sciences by speciality 01.04.07. – solid state physics. - Kharkov National Karazin University, Kharkov, 2001.

A thermodynamics of multiple nucleation and decomposition in alloys, in fine-grained systems and in the binary diffusion couple during the reactive diffusion in the initial concentration gradient field is considered.

A thermodynamics of simultaneous nucleation of many nuclei and of separation in amorphous alloy is considered. The quantitative analysis of nucleation of one nucleus and decomposition in small isolated inorganic particles is presented. It is shown that there exist three possibilities: phase separation, prohibition of decomposition and metastable state of alloy. Problem is solved taking into account a compositional depletion of the parent phase. Phase diagram of small particle is plotted as well as size dependence of the separation temperature. The detailed analysis of the competitive nucleation of two intermediate phases and separation in small particle has been made. The possibility of formation and total stabilization of metastable Al_3Li_1 phase instead of stable Al_1Li_1 phase in small particles of Al-5÷50 at. % Li alloys is demonstrated.

Nucleation of intermediate phase during the reactive diffusion in the binary diffusion couple due to fluctuation, which takes into account the optimized redistribution of composition in the diffusion zone. All modes (longitudinal, transversal, polymorphous) of nucleation in binary diffusion couple have been modified. For all modes of nucleation formulas of dependencies of the Gibbs free energy changing from volume, form, concentration gradient have been obtained.

Keywords: nucleus, depletion, Gibbs free energy, size effect, competitive separation, phase diagram, gradient of concentration, nucleation modes.

Ширинян А. С. Влияние размеров системы и градиента концентрации в диффузионной зоне на термодинамику зародышеобразования и распада. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Харьков, 2001.

В диссертации теоретически исследована термодинамика фазовых превращений первого рода в аморфных сплавах, в мелкодисперсных системах и в бинарной паре при реакционной диффузии в поле градиента концентрации.

Описан процесс зародышеобразования одного зародыша в малой частице и коллективного зародышеобразования и распада в сильнодефектном пересыщенном сплаве (например, частичной кристаллизации в стекле или зародышеобразования на структурных дефектах в пересыщенном сплаве) с выделением одной фазы. Показано, что существуют три возможности: распад, полный запрет распада и метастабильное состояние недораспавшегося сплава.

Предлагается термодинамическая модель, объясняющая изменение предельной растворимости компонентов, снижение температуры распада в малых

изолированных неорганических частицах. Задача решена с учетом концентрационного истощения материнской фазы. Предложен критерий распада в малой частице, который приводит к понятию "концентрационного гистерезиса". Приведена диаграмма состояния малых частиц и зависимость температуры распада от размера распадающейся частицы. Проведен детальный анализ процесса конкурентного зародышеобразования двух промежуточных фаз и распада в малой частице с учетом обеднения материнской фазы. Данный подход был апробирован при анализе процессов распада сплава $\text{Al} - 5 \div 50 \text{ ат. \% Li}$. Обоснована возможность образования, задержки и полной стабилизации метастабильной фазы Al_3Li_1 вместо стабильной фазы Al_1Li_1 в малых частицах сплавов $\text{Al}-5 \div 50 \text{ ат. \% Li}$.

Рассмотрено зародышеобразование новой фазы при взаимной диффузии в бинарной системе путем флуктуации, учитывающее изменение концентрационного состава зародыша по сравнению с составом материнской фазы. Усовершенствованы (продольный, поперечный, полиморфный) методы описания нуклеации новой фазы в бинарной диффузионной паре в зависимости от выбора диффузионного механизма превращения. Были получены формулы зависимости изменения термодинамического потенциала Гиббса системы для всех мод нуклеации при образовании зародыша новой фазы от его объема, формы, градиента концентрации.

В зависимости от выбора диффузионного механизма превращения и параметров системы зависимость изменения потенциала Гиббса от объема новой промежуточной фазы является либо монотонно возрастающей, либо немонотонной с максимумом и минимумом с возрастанием для больших объемов новой фазы, либо немонотонной с максимумом. В продольной моде при уменьшении концентрационного градиента вероятность зародышеобразования уменьшается, что означает возможность превращения закритических зародышей в докритические и их последующее рассасывание. В полиморфной и трансверсальной модах в зависимости от параметров системы большой градиент либо стимулирует появление зародыша новой фазы и подавляет его рост, либо подавляет появление зародыша новой фазы.

Ключевые слова: зародыш, обеднение среды компонентом, потенциал Гиббса, размерный эффект, конкурентный распад, фазовая диаграмма, градиент концентрации, моды зародышеобразования.