

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ШІРІНЯН АРАМ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 536.4; 538.9; 539.2; 544.3; 544.03

**ЗМІНА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМАТЕРІАЛІВ
У РОЗМІРНО-ЗАЛЕЖНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ
ПЕРШОГО РОДУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

**дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук**

Київ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та у Навчально-науковому центрі «Фізико-хімічне матеріалознавство» Київського національного університету імені Тараса Шевченка та Національної академії наук України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук,
член-кореспондент НАН України, професор
Макара Володимир Арсенійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОНмолодьспорту України,
завідувач кафедри фізики металів фізичного
факультету, м. Київ

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Пугачов Анатолій Тарасович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут» МОНмолодьспорту України,
завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників,
м. Харків

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Карасевський Анатолій Ілліч,
Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова
НАН України, провідний науковий співробітник
відділу теорії неідеальних кристалів, м. Київ

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Туркін Анатолій Аркадійович,
Інститут теоретичної фізики імені О. І. Ахієзера
Національного наукового центру «Харківський
фізико-технічний інститут» НАН України,
начальник лабораторії радіаційної фізики твердих тіл і
ядерних реакцій, м. Харків

Захист відбудеться « 22 » жовтня 2012 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка МОНмолодьспорту України за адресою: 03680, Київ, пр. академіка Глушкова, 4, фізичний факультет, ауд. 200.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці імені М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий « 31 » _____ серпня _____ 2012 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23

кандидат фізико-математичних наук, доцент

О. П. Дмитренко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки залежності процесів від розміру системи наноматеріали є зручними модельними об'єктами для детального дослідження фазових перетворень першого роду. У наносередовищах процес утворення нової фази визначається не тільки природою самої нової фази, а й розміром, складом і структурою того середовища, в якому фаза народжується.

Поява «аномальних» фаз у нанорозмірних системах з енергетичних міркувань зазвичай пов'язують із зміною умов фазової рівноваги – із розмірним ефектом, що враховує поверхневі енергії фаз. Однак фазовий перехід першого роду пов'язаний із флуктуаціями і зародкоутворенням, що зазвичай не розглядається. Як показано А. І. Русановим, для пароутворення, яке відбувається в скінчених системах зі зміною густини, урахування зародкоутворення може істотно змінити термодинаміку фазового перетворення. Остаточного вирішення питання для твердих багатокомпонентних наносистем дотепер не знайдено. Актуальним є вдосконалення теорії Д. Гіббса (J. W. Gibbs) утворення нових фаз для твердих наносистем, що супроводжується зміною складу для узгодження з новими експериментальними результатами, описом відмінностей властивостей об'ємних матеріалів і наноматеріалів, нанофазових діаграм багатокомпонентних сплавів.

Розробка технологій виробництва нанодисперсних матеріалів, в основі яких лежить процес контрольованого утворення нової фази, потребує даних про залежності швидкості зародження і зростання нанокристалів від часу, температури й складу, об'ємної частки нової фази. Особливий інтерес викликають випадки сильної концентраційної залежності швидкості зародження нової фази в метастабільному сплаві. Як показано в працях Ж. Маркузі (J. A. Marqusee) і С. А. Кукушкина, проблема опису фазового розділення в багатокомпонентних металевих сплавах для ненульових пересичень на початкових стадіях і об'ємних часток нової фази залишається невирішеною. Актуальним є аналіз кінетики утворення нової нанофази і стадій розпаду, що пов'язує кінцеві результати (розподіл зародків за розмірами, виснаження середовища, кількість частинок нової фази й час процесу) з проміжними умовами (розподілом зародків за розмірами після стадії зародкоутворення, ступенем пересичення, середнім розміром частинок) і початковими умовами (температурою, ступенем пересичення та концентрацією в суміші).

Внаслідок промислового застосування порошків металевих наночастинок у широкому діапазоні параметрів і циклічних умов зміни температури новим актуальним завданням стає дослідження впливу розмірів наносистем на гістерезисні явища. В експериментах групи П. Алівізатоса (P. Alivizatos) спостерігалася майже розмірно-незалежна ширина петлі гістерезису об'ємної частки нової фази для структурного перетворення в нанокристалічній

системі CdSe. Такий слабкий розмірний ефект для нанопорошків не мав пояснення. У працях В. В. Кокоріна і Л. Є. Козлової спостерігається концентраційний ефект залежності ширини петлі температурного гістерезиса під час мартенситного перетворення в сплаві Cu-Al-Mn з наночастинками Cu_2MnAl . Це питання й подібні явища у твердих нанопорошках, що зазнають фазове перетворення першого роду, не мали теоретичного обґрунтування й стали предметом нашого наукового пошуку.

Рентгенографічні дослідження металів нанодисперсних матеріалів демонструють зміну параметра решітки для багатьох металів. Так, для металів Ag, Au, Bi, Pt, Fe, Cu, Cr параметр решітки в межах до 1-2% виявився зміненим. Цей експериментальний факт наводить на думку про можливі колективні ефекти самоорганізації атомів наноматеріалу і, як наслідок, існування розмірної залежності потенціальної енергії взаємодії атома з сусідніми атомами в об'ємі наноматеріалу. Такий вплив пояснюють квантуванням енергії фононів, ангармонізмом коливання й взаємодії атомів навколо вузлів кристалічної решітки наноматеріалу; він посилюється з підвищенням температури. Актуальною є перевірка гіпотези про розмірну залежність міжатомної взаємодії, яка зумовлена оптимізацією енергії кристалу й просторового розташування атомів в наносистемі навіть при нульових температурах, коли коливання відсутні. Останнє, зі свого боку, повинно пояснити зміну умов фазової рівноваги, зміщення кривих фазових діаграм, впливати на зміну дифузійної рухливості атомів в нанодисперсних системах.

У твердофазних наносередовищах виготовлення й наступне використання багатошарових композитних наноматеріалів може супроводжуватися реакційною дифузією, прикладом якої є утворення прошарку нової стехіометричної нанофази на контакті двох металів (наприклад, у системі Al-Sb відбувається реакційна дифузія з утворенням і ростом нової проміжної фази Al_3Sb_2). Пріоритетним є дослідження еволюції таких наносистем, особливо на стадії утворення і початкового росту прошарку нанофази. В останніх експериментальних працях К. Пракаш (K. H. Prakash) на прикладі Cu/Sn-Pb системи, де народжується прошарок інтерметаліду Cu_6Sn_5 в інтервалі температур 125°C - 175°C упродовж 30 днів, отримано суттєві відхилення розрахункового показника швидкості росту прошарку Cu_6Sn_5 фази від відповідних значень класичної теорії росту. Класична теорія росту нової фази в металевих дифузійних парах не враховує кореляції між дифузійною рухливістю атомів і розміром нової нанофази на початкових етапах еволюції (це зумовлено зміною енергії активації дифузії), і тому потребує вдосконалення. Одне з актуальних завдань дослідження в цьому напрямі – підтвердження гіпотези про кореляції між розміром фази і дифузійними рухливостями атомів в твердих наноматеріалах для дослідження розмірно-залежної реакційної дифузії на початкових стадіях росту нових проміжних нанорозмірних фаз.

Отже, наукова та практична значущість окреслених питань, їх недостатня теоретична розробка, неоднозначність і неповнота експериментальних даних зумовили вибір теми дослідження та його логіку.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано згідно з плановими темами науково-дослідної роботи фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Вона пов'язана з виконанням держбюджетних тем і міжнародних проектів: навчально-наукового центру «Фізико-хімічне матеріалознавство» Київського національного університету імені Тараса Шевченка і НАН України (угода № К-4-65 від 01.07.2011р., РК 0110U008212, ОК 0211U005630, ІК 0711U010360; угода № 39 від 01.06.2010р., РК 0110U004040, ОК 0210U006765), в рамках науково-технічного співробітництва між Україною та Німеччиною в галузі матеріалознавства, нанофізики та нанотехнологій (ВМВФ-проект UKR 08/020 і українській договір № М/235-2009 від 15.05.2009 МОНУ), спільних російсько-українських проектів (Ф.28.7/049 Державного Фонду Фундаментальних Досліджень України і 09-08-90406 Російського Фонду Фундаментальних Досліджень), конкурсних проектів Уряду України для стипендіатів Кабінету Міністрів України, конкурсного проекту Міжнародної асоціації розвитку кооперації з вченими країн СНД (україно-бельгійський проект INTAS № 03-55-1169), «Меморандуму про співпрацю між Міністерством освіти України та Німецькою службою академічних обмінів DAAD» (спільний україно-німецький проект А/08/017).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є теоретичне обґрунтування змін властивостей твердих наноматеріалів під час розмірно-залежних фазових перетворень першого роду і встановлення кореляційних зв'язків між утворенням, властивостями нових нанофаз і розміром наноматеріалу.

Реалізація поставленої мети визначила необхідність вирішення таких завдань:

I. Обґрунтувати закономірності щодо положень і форми кривих фазових діаграм бінарних твердофазних наносистем.

II. Встановити кореляційний зв'язок між швидкістю температурного циклування металевого нанопорошку і шириною петлі гістерезису об'ємної частки нової фази під час фазового перетворення першого роду.

III. Дослідити вплив ненульових початкових пересичень на ефекти немонотонності в кінетиці початкових стадій розпаду пересиченого бінарного сплаву.

IV. Встановити закономірності міжатомної взаємодії в твердому наноматеріалі залежно від розміру його структурних складових.

V. Знайти кореляційний зв'язок між дисперсністю нової фази й енергією активації дифузії в твердофазних наносистемах для опису реакційної дифузії.

Об'єктом дослідження є фазові перетворення першого роду в нанодисперсних системах моноатомних і багатокомпонентних твердих речовин.

Предметом дослідження є:

- положення й форма кривих фазових діаграм нанодисперсних матеріалів залежно від розміру, температури, складу;
- еволюція фізичних характеристик метастабільного нанодисперсного сплаву під час фазового розділення з перерозподілом концентрації;
- закономірності гістерезису фазового перетворення першого роду в металевих нанопорошках, що знаходяться в умовах циклічної зміни температури;
- розмірна залежність потенціальної енергії взаємодії атома з сусідніми атомами в наноматеріалі та її вплив на термодинамічні властивості та дифузійні рухливості атомів;
- реакційна кінетика початкового росту прошарку нової нанофази на контакті двох тіл під час ізотермічного відпалу.

Методи дослідження. Поставлені завдання і предмети дослідження відрізняються широтою напрямів наукового пошуку, що зумовило розробку й застосування спектру адекватних підходів до проблем фундаментального опису та моделювання процесів з фазовими перетвореннями першого роду.

Зокрема, для першого завдання дисертації використовувалися термодинамічний опис та метод Гіббса геометричної термодинаміки для визначення рівноважних складів і станів. Для розв'язання другого завдання процеси перетворення в нанопорошку було розглянуто за допомогою як термодинамічного опису, так і кінетичних рівнянь типу «master-equation», статистичного аналізу, усереднення й розподілів Больцмана (L. E. Boltzmann). Розв'язок третього завдання побудовано на моделі середнього концентраційного поля в кінетиці фазового розділення пересиченого бінарного сплаву, на кінетичних рівняннях росту сферичних зародків нової фази, на рівняннях типу Фоккера-Планка (A. Fokker, M. Planck) й термодинамічного правила спільної дотичної для рушійної сили фазового перетворення, варіаційному обчисленні, можливостях кінетичного Монте-Карло методу (Monte Carlo method), комп'ютерних симуляціях вакансійної дифузії для кінетики релаксації систем. У ході вирішення четвертого завдання використано експериментальні результати стосовно параметрів ґраток металевих наносистем, молекулярно-статичне моделювання гцк наноструктур за допомогою потенціалів Морзе (P. Morse), Сатона-Чена (A. Sutton, J. Chen). Вирішення п'ятого завдання базувалося на наближенні Ареніуса (S. Arrhenius) для коефіцієнта дифузії й взаємозв'язку між енергією активації дифузії й температурою плавлення. Для опису реакційної дифузії було використано кінетичне наближення квазістаціонарного процесу для розв'язання рівнянь взаємної дифузії, термодинамічні рівняння Онзагера (L. Onsager) опису дифузії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що були поставлені і знайшли вирішення сучасні наукові проблеми й отримано ряд нових фундаментальних результатів. Такі результати мають принципове значення:

уперше:

- з'ясовано, що криві розчинності на фазових діаграмах багатокомпонентних конденсованих наномасштабних систем, на відміну від кривих розчинності масивних тіл, не відповідають умові термодинамічної рівноваги й показують лише початок і завершення фазового перетворення;

- в рамках статистично-термодинамічної моделі субрегулярного розчину побудовано розмірно-залежні криві розчинності нанорозмірної частинки Cu-Ni, які не збігаються з лініями термодинамічної рівноваги, розраховано лінію рівноважних станів завершення перетворення («петлю») для проміжних двофазних зон і показано результат щодо зникнення двофазних зон для ізольованої наносистеми;

- обґрунтовано, що фазові перетворення першого роду в наносистемах, що перебувають в умовах температурного циклування, можуть характеризуватися розмірно-залежним термодинамічним гістерезисом перетворення, який визначається не швидкістю зміни температури, а термодинамічними умовами утворення нових фаз, різницею температур перетворення під час нагрівання й охолодження й зумовлений відмінністю найбільш імовірних механізмів фазового перетворення для прямого і оберненого перетворення;

- отримано, що для порошків двокомпонентних сплавів, які відпалюються з циклічною зміною температури, можуть бути такі режими термоциклування з одночасним фазовим перетворенням, коли відбувається накладання розмірно-залежного кінетичного гістерезиса фазового перетворення на розмірно-залежний термодинамічний гістерезис фазового перетворення, а ширина петлі гістерезису температурної залежності об'ємної частки нової фази стає незалежною від розмірів нанопорошок (у широкому інтервалі розмірів);

- одержано співвідношення для величин «граничного перегріву» і «граничного переохолодження», що зв'язують розмір наночастинок порошку в неізотермічних умовах, швидкість його температурного циклування, ширину петлі гістерезису об'ємної частки нової фази таким чином, що «граничний перегрів» і «граничне переохолодження» виявляють логарифмічну залежність від кількості атомів у нанопорошинках, які перетворюються;

- моделюванням за методом Монте-Карло виявлено ефект уповільнення кінетики фазового розпаду ізольованої двокомпонентної наночастинки, яку вкрито оболонкою з третього компоненту, що полягає у зменшенні показника степеня росту зародків з часом на початкових стадіях розпаду при зменшенні розмірів всієї наночастинки;

удосконалено:

- метод розрахунку положень кривих рівноваги на фазових діаграмах нанодисперсних твердих матеріалів (завдяки застосуванню розмірно-залежних середніх енергій взаємодії атомів), який дає можливість спрогнозувати граничні розчинності компонентів, температури фазових перетворень (що апробовано для

діаграм двокомпонентних наносистем Bi–Sn, Bi–Pb);

- опис кінетики розпаду багатокомпонентного сплаву з ненульовим початковим пересиченням, який супроводжується утворенням зародків нової фази іншого складу, контролюється дифузією і перед стадією коалесценції якого відбувається явище «самонасичення», коли здійснюється інверсія поведінки основних характеристик: зменшення середнього й критичного розмірів та об'ємної частки нової фази, збільшення кількості розчиненого в сплаві компонента, що утворює зародки нової фази;

- визначення понять ліквідус і солідус для бінарних наносистем як кривих розчинності для початкових станів: наприклад, солідус є кривою розчинності для твердої наносистеми, тобто кривою в температурній-концентраційній діаграмі, що сполучає температури, в яких плавлення тільки починається для різних концентрацій початкової твердої фази;

- визначення поняття діаграма розчинності для багатокомпонентних наносистем з позицій діаграми, на якій температурно-концентраційні межі фаз системи знайдені побудовою кривих розчинності;

- визначення поняття фазова діаграма для багатокомпонентних наносистем з позицій діаграми, на якій температурно-концентраційні межі фаз системи знайдені при сталій кількості речовини системи за допомогою термодинамічного критерію фазового перетворення (енергетичної вигідності стану після фазового переходу) і позначені як функції температури і складу на температурно-концентраційних координатних осях;

дістали подальшого розвитку:

- кількісні розрахунки розмірної залежності коефіцієнтів дифузії атомів у твердому наноматеріалі, зумовленої зміною енергії активації дифузійного стрибка з характерним розміром наномасштабної структури наноматеріалу;

- розв'язання наукової проблеми опису реакційної дифузії з ростом нової двокомпонентної проміжної наномасштабної фази на контакті двох однокомпонентних твердих тіл та розрахунків кореляції між товщиною нової нанофази та кінетичними коефіцієнтами, які в результаті виявляють немонотонні режими зміни показника часового росту нової нанофази на початкових стадіях реакційної дифузії;

- розрахункові співвідношення термодинаміки одночасного утворення багатьох зародків нової фази в пересиченому сплаві багатокомпонентних твердих систем з урахуванням виснаження середовища, просторового розподілу зародків нової фази, що дає можливість отримати за допомогою єдиної варіаційної задачі немонотонну залежність функції розподілу зародків нової фази від розміру;

- аргументація залежності величини усередненої енергії взаємодії атома з найближчими сусідами в об'ємі наноплівки та наночастинки за нульової температури від їх розміру, що зумовлено колективними ефектами взаємодії атомів.

Практичне значення одержаних результатів визначається можливістю їх застосування для розв'язання актуальних завдань фізики твердого тіла й прогнозування стабільності нанодисперсних твердих матеріалів, розробки фундаментальних основ інженерних наук.

Результати й співвідношення щодо розмірно-залежного температурного гістерезису в кінетиці фазового перетворення нанопорошку мають практичне значення для використання запису інформації в сучасних нанотехнологіях.

Результати для температурного гістерезису нанопорошку Fe дають можливість прогнозувати залежність ширини петлі температурного гістерезису об'ємної частки нової γ -Fe фази від швидкості температурної обробки.

Результати термодинамічного аналізу, характерні для наночастинок Cu-Ni, що на температурно-концентраційних діаграмах демонструють зникнення двофазних зон, слугують обґрунтуванням для виокремлення понять розмірно-залежної «діаграми розчинності» від розмірно-залежної «фазової діаграми» у практиці й технологіях отримання діаграм стану наносистем.

Співвідношення для підвищеної розчинності компонентів у плівках і наночастинках визначають шляхи використання результатів у медицині для транспортування нанодисперсних препаратів із завищеним (порівняно з макроскопічним) вмістом необхідного компонента до пошкодженої ділянки або тканини людського організму.

Результат щодо наявності залежності середньої енергії найближчої взаємодії атомів металів від розміру наносистеми приводить до необхідності уточнення термодинаміки наносистем і методів опису експериментальних нанофазових діаграм. Запропонований метод, наведений на прикладах систем Bi-Sn і Bi-Pb, є дієвим на практиці й може бути використаний для вдосконалення методів побудови фазових діаграм CALPHAD для металевих наносистем.

Розрахункові дані про ефект концентраційного «самонасичення» в кінетиці розпаду пересиченого багатокомпонентного сплаву дають можливість чітко розрізняти проміжні стадії розпаду, контролювати процес утворення нових фаз і еволюції систем, вибір оптимального початкового складу матеріалу.

Урахування розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів у задачах реакційної дифузії на контакті двох металів слугує науковим поясненням стабільності й жароміцності сплавів, коли зменшення ефективного коефіцієнта дифузії при тривалих відпалах покращує жароміцність таких з'єднань.

Програмне забезпечення, створене в ході виконання дослідження, розроблені комп'ютерні моделі та результати щодо ефекту виснаження включені в колективну монографію наукового видавництва WILEY-VCH (Німеччина) та використовувались в підготовці магістрантів і аспірантів за спеціальністю „фізика твердого тіла”.

Особистий внесок здобувача полягає у висуненні гіпотез та нових ідей, в обґрунтуванні та формулюванні положень дисертації, в аналітичних і чисельних

розрахунках, в систематизації та обробці даних, побудові чисельних схем, алгоритмів і комп'ютерних моделей процесів, в аналізі отриманих результатів і підготовці матеріалів до публікації. Наукові результати, що виносяться на захист, отримано особисто автором. Положення і висновки сформульовані дисертантом особисто. Використані в дисертації ідеї, положення чи гіпотези інших авторів мають відповідні посилання і використані лише для підкріплення ідей здобувача. Внесок здобувача в працях, які виконано в співавторстві, стосовно постановки наукової проблеми, отримання та інтерпретації результатів є визначальним. Особистим внеском у переліку опублікованих у співавторстві робіт є:

- у працях [1, 2, 7] автору належать моделі фазового розділення в бінарних наносистемах і розрахунки утворення нанофаз різних складів, теоретичне обґрунтування фізико-хімічної поведінки дисперсних систем;
- у праці [3] автором адаптовано теорію фазових перетворень першого роду до нанодисперсних систем змінного складу, сформульовано термодинамічний критерій розпаду, доведено теорему про екстремальні точки фазового перетворення першого роду;
- у працях [4, 5] автором визначено діаграми плавлення й кристалізації, адаптовано понятійний апарат фізики твердого тіла до наносистем;
- у праці [6] автором розроблено термодинамічну модель плавлення ізольованої наночастинки Cu-Ni, виконано аналітичні й чисельні розрахунки;
- у праці [8] автору належать оцінки фізичних величин і розмірностей для застосування мікро- і наномоделей і теоретичних наближень у фізиці;
- у працях [9, 10] автором запропоновано опис на основі кінетичних рівнянь типу «master-equation» і здійснено детальне дослідження температурного гістерезису і отриманих розв'язків рівнянь;
- у серії праць [11, 12, 13, 14] автором сформульовано й розв'язано проблему теоретичного опису кінетики поліморфного перетворення нанопорошку Fe, запропоновано критерії фазового перетворення, кореляційні співвідношення;
- у працях [15, 16] автором сформульовано проблему, побудовано моделі кінетики розпаду пересиченого бінарного сплаву з гетерогенним утворенням нової стехіометричної нанофази іншого складу, проведено порівняння результатів з відповідними з теорії Я. Б. Зельдовича для кінетики зародкоутворення;
- у працях [17, 18] автором сформульовано і розв'язано кінетичні рівняння росту сферичних зародків нової фази в моделі середнього поля концентрацій, досліджено амплітуду й специфіку ефекту «самонасичення» та виконано порівняння результатів з відповідними в теорії Ліфшица-Слезова стадії коалесценції;
- у праці [20] автором сформульовано проблему й виконано Монте-Карло моделювання, проведено порівняння результатів з відповідними в теорії

Ліфшица-Слезова стадії коалесценції;

- у праці [21] автором сформульовано Монте-Карло модель розпаду в ізольованій наночастинці, покритій оболонкою, запропоновано апроксимаційну залежність середнього об'єму зародка нової фази від часу;
- у працях [22, 23] автором висунуто ідею й обґрунтовано розмірну залежність енергії міжатомної взаємодії всередині наноматеріалу;
- у працях [24, 25] автором розроблено метод розрахунку положень кривих рівноваги на фазових діаграмах наносистем Bi-Sn, Bi-Pb;
- у праці [27] автором сформульовано й розв'язано проблему опису розмірно-залежного росту нової проміжної нанофази на контакті двох металів і здійснено порівняння з результатами класичної теорії росту фази.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на 35 міжнародних конференціях і семінарах, серед яких: 2-й Міжнародний семінар «Nucleation and non-linear problems in first-order phase transitions, NPT'2002» (Санкт-Петербург, Росія – 2002); Міжнародні наукові конференції «Diffusion and diffusional phase transformations in alloys, DIFTRANS» (Черкаси, Україна – 2001, 2007); Міжнародна конференція «Diffusion in Materials, DIMAT'2004» (Закопане, Польща – 2004); Міжнародні конференції європейського товариства матеріалознавства European Materials Research Society Meetings (Страсбург, Франція – 2005; Варшава, Польща – 2006); Міжнародні наукові семінари «International Workshop on Nucleation Theory and Applications» (Дубна, Росія – 2002-2011 щорічно); Міжнародні конференції «Фізика й технології тонких плівок і наноструктур» МКФТТПН (Івано-Франківськ – 2003, 2005, 2009); Міжнародні нанотехнологічні асамблеї (Харків, Україна – 2003, 2008); Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи: будова – властивості – технології, НАНСИС» (Київ, Україна – 2004); Міжнародна конференція «Современные проблемы физики металлов» (Київ, Україна – 2008); Міжнародна конференція “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина” (Київ, Україна – 2010); Міжнародна конференція «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (ТТК)» (Мюнстер, Німеччина – 2009); IV Міжнародна конференція “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур” (Харків, Україна – 2010); Міжнародна конференція «Conference on Computational Physics, CCP 2010» (Тронхейм, Норвегія – 2010); Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізики конденсованого стану” (Київ, Україна – 2010).

Результати дисертації в повному обсязі доповідались і обговорені на наукових семінарах Інституту металофізики імені Г. В. Курдюмова НАНУ, Інституту проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАНУ, Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Черкаського державного технологічного університету.

Достовірність одержаних в дисертації результатів ґрунтується на фізичній несуперечності моделей процесів, використанні різних адекватних і незалежних підходів до опису одного процесу на основі мікроскопічних і феноменологічних уявлень, надійності розрахункових схем. Достовірність одержаних в дисертації результатів підтверджується кореляцією або збігом результатів (зокрема, у граничних випадках) виконаних розрахунків з результатами відомих робіт інших авторів.

Публікації. За результатами дослідження опубліковано 48 наукових праць, з яких 1 окрема глава в колективній монографії [1] і 27 – праці в фахових виданнях [2-28], 20 – матеріали і тези доповідей міжнародних конференцій і семінарів [29-48]. Загальний обсяг публікацій, що належить особисто автору, становить 13,8 друкованих аркушів.

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів основного тексту, висновків, подяки, списку використаних джерел (352 найменування) і 4 додатків. Повний обсяг дисертації становить 283 сторінки основного тексту (31 сторінка дисертації повністю зайнята рисунками та таблицями), які включають 136 формул, 88 рисунків, 18 таблиць; 18 сторінок у додатках, які включають 22 формули, 6 рисунків, 4 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання дослідження, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено стан розв'язання завдань на час початку роботи над дисертацією. Подано основні результати, здобуті в дисертації, вказано на їх наукову новизну та практичне значення, відображено особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, в яких висвітлено основні результати роботи.

Перший розділ дисертації «**Теоретичні основи розмірно-залежних властивостей наносистем**» присвячений огляду літературних даних, важливих для вирішення завдань, сформульованих в дисертації, визначенню місця дисертації в розв'язанні проблеми пояснення зміни фізико-хімічних властивостей нанодисперсних матеріалів у фазових перетвореннях першого роду. В розділі систематизовано розмірні ефекти наносистем, окреслено основні експериментальні методи отримання нанодисперсних систем, розглянуто теоретичні методи опису властивостей, що використані в наступних розділах.

Обговорено проблеми стабільності й обґрунтовано фундаментальні основи поведінки нанодисперсних систем із позицій квантово-механічних принципів і термодинамічних наближень. Наведено порівняльний аналіз експериментальних результатів інших авторів для багатьох металів (щодо параметру решітки,

температур фазового перетворення, питомої поверхневої енергії) і власних теоретичних оцінок. Все це дало змогу визначити межі застосування термодинамічного наближення, що використане в наступних розділах роботи (від 2нм), температурних режимів (температура, вища за характеристичну температуру Дебая, і квантові ефекти не розглядаються), умов протікання процесів (добре тепловідведення).

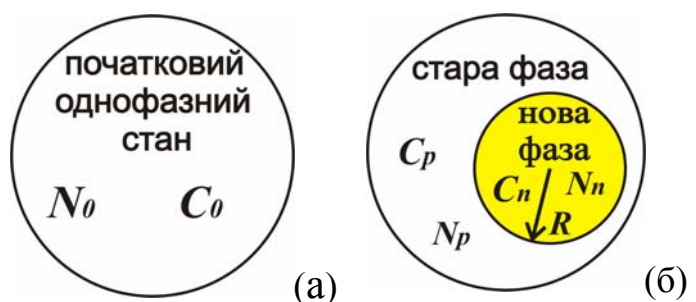
Виконано огляд різних типів інваріантних реакцій, можливих за бінарними рівноважними фазовими діаграмами при постійному тиску, і основних властивостей об'ємних фазових діаграм за участю твердих речовин з метою використання в наступних розділах дисертації для розрахунків фазових діаграм багатокомпонентних твердих наносистем: неперервних розчинів, евтектичного й перитектичного типів. Показано, як, користуючись методом Гіббса геометричної термодинаміки й фазовими діаграмами, можна розрахувати і визначати такі мікроскопічні характеристики як парні потенціали взаємодії атомів, енергії змішування атомів. Апробовано такий підхід на прикладі експериментальних фазових діаграм твердих розчинів Cu-Ni, Ge-Si.

Аналіз завдань дав змогу сформулювати актуальні питання фізики твердого тіла для дослідження в наступних розділах дисертації.

У **другому розділі** дисертації «**Вплив виснаження середовища на фазові перетворення першого роду в багатокомпонентних наносистемах**» викладено результати власних досліджень з висвітленням нового, що вноситься в розробку проблеми.

Оцінка впливу розміру наноматеріалів і закон збереження речовини дають підстави стверджувати, що для фазового перетворення першого роду з перерозподілом концентрації суттєвим є скінчений об'єм середовища, де може з'явитися зародок іншого складу. Уявимо як приклад наноматеріалу двокомпонентну ізольовану наночастинку: C_0 – мольна частка компонента В (концентрація) в частинці до утворення нової фази, C_n – концентрація компонента В у новій фазі, яка відрізняється від складу початкової фази ($C_n \neq C_0$). Нехай N_0 і N_n – число атомів у початковій і новій фазах, відповідно. Внаслідок появи нової фази іншого складу C_n склад навколо зародка нової фази змінюється і стає C_p (навколо зародка середовище виснажується компонентом В): наприклад, для $C_0=0.2$ і $C_n=0.9$, отримаємо $C_p < 0.2$ (рис. 1).

Рис. 1. Наночастинка до (а) і після (б) фазового перетворення з перерозподілом складу: R – радіус зародка нової фази, N_p – число атомів у фазі, що оточує зародок після перетворення.



Мінімальний об'єм наноматеріалу, в якому може з'явитися один зародок нової фази закритичного розміру, може бути обчислений із закону збереження речовини:

$$C_0 \cdot N_0 = C_n \cdot N_n + C_p \cdot N_p, N_0 = N_n + N_p. \quad (1)$$

Детальний термодинамічний розрахунок різних механізмів утворення нової фази визначає залежності зміни потенціалу Гіббса системи $\Delta G(R)$ від розміру зародка нової фази, R , і розміру наносистеми, в якій відбувається таке перетворення:

$$\Delta G = N_n \cdot \Delta g_n(T, C_n) + N_p \cdot \Delta g_p(T, C_p) - N_0 \cdot \Delta g_0(T, C_0) + \Delta A, \quad (2)$$

Тут $\Delta g_n(T, C_n)$ – термодинамічний стимул (енергія Гіббса на атом) в новій фазі, $\Delta g_p(T, C_p)$ – густина потенціалу Гіббса (енергія на атом) в батьківській фазі після зародкоутворення й зміни складу, $\Delta g_0(T, C_0)$ – густина потенціалу Гіббса в початковій фазі до перетворення, ΔA – зміна поверхневих енергій наночастинки і зародка.

Система співвідношень (1-2) є базовою для дослідження термодинаміки фазового перетворення. Використано варіаційне обчислення для знаходження екстремальних точок фазового перетворення і залежності (2). Показано модифікацію теорії Гіббса для фазових перетворень першого роду, яка враховує немонотонні залежності $\Delta G(R)$ з мінімумами, які виокремлені енергетичним бар'єром. Термодинамічний критерій фазового перетворення стверджує, що енергія нового двофазного стану є більш вигідною, ніж початкова: $\Delta G(R) \leq 0$, $\partial \Delta G(R) / \partial R = 0$, $\partial^2 \Delta G(R) / \partial R^2 > 0$ ($R \neq 0$). Це дало змогу для бінарних наносистем у різних наближеннях рушійних сил перетворення $\Delta g_n(T, C)$ і $\Delta g_0(T, C)$ (регулярних і субрегулярних розчинів, розчину та строго стехіометричної проміжної фази) побудувати температурно-концентраційні діаграми T - C для фіксованого розміру наносистеми (фіксованої кількості атомів).

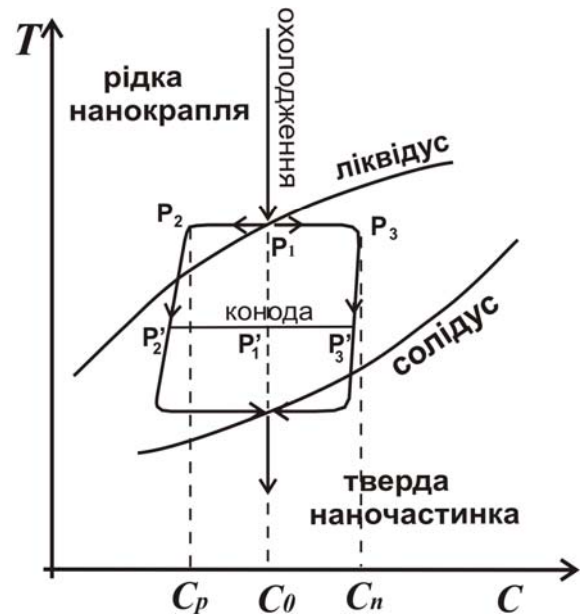
Термодинамічні розрахунки підтвердили збільшення розчинності хімічних елементів в наноматеріалах і для випадку плавлення і кристалізації ізольованих наночастинок вперше виявили, що криві солідус і ліквідус на фазових діаграмах бінарних наносистем не відповідають умові термодинамічної рівноваги й показують лише початок фазового перетворення. Проведений термодинамічний розрахунок енергій фазового перетворення тверда наночастинка $\leftrightarrow$ рідка наночастинка для всіх температур і рівноважних станів виявляє на діаграмі T - C петлеподібний роздвоєний шлях (рис. 2) і нові результати. Форма петлі залежить від розміру нанорозмірної частинки L , механізму утворення нової фази, початкового складу C_0 , інших параметрів фаз.

З метою вдосконалення й адаптації понятійного апарату фізики твердого тіла до наносистем з урахуванням отриманих в дисертації результатів запропоновано поняття розмірно-залежної “діаграми розчинності” і “фазової діаграми”, які не є тотожними. Запропоновано для наносистем визначати криві

розчинності відносно початкового стану, і тому вони показують лише межі розчинності, початок фазового перетворення. Наприклад, ліквідус – це крива розчинності для рідкої наночастинки, а солідус – це крива розчинності для твердої наночастинки.

Рис. 2. Представлення на діаграмі T - C кристалізації рідкої наночастинки початкового складу C_0 : склад нової твердої нанофази C_n в точці P_3 не сягає солідуса, а виснаженої рідкої фази C_p – ліквідуса. Криві ліквідуса й солідуса не вказують на проміжні стани двофазної рівноваги (чотирикутна петля). Точки коноди $P_2'P_3'$ для температур в двофазній зоні відповідають правилу важелів:

$$(N_0 - N_n) \cdot (C_0 - C_p) = N_n \cdot (C_n - C_0).$$



Розраховано і побудовано розмірно-залежну діаграму розчинності двокомпонентної нанорозмірної частинки Cu-Ni, показано відповідну петлю рівноважних станів для проміжних двофазних зон. Отримано зсув і зміну форми кривих на розмірно-залежних фазових діаграмах і такі можливі результати, як звуження і повне зникнення двофазних зон. Показано, що збільшення розмірів системи є причиною зникнення останнього ефекту, а діаграма стану і діаграма розчинності для макроскопічних матеріалів збігаються.

Результат (рис. 2) і висновки розділу отримали експериментальне підтвердження для наносистеми Bi-Pb [1].

У **третьому розділі** дисертації «**Розмірно-залежний температурний гістерезис фазового перетворення першого роду в нанопорошку металу**» представлено результати дослідження формування температурного гістерезису фазового перетворення першого роду в нанопорошках металів і сплавів.

Експериментальні результати для фазових перетворень першого роду, що відбуваються в циклічних зовнішніх умовах зміни температури (або тиску), демонструють, що температура (або тиск) прямого переходу T_R не збігається з температурою (тиском) оберненого перетворення T_L . Різниця відповідних значень характеризує ширину петлі гістерезису фазового перетворення $\Delta T = T_R - T_L$ (для випадку температур говорять про температурний гістерезис), що досліджено останнім часом для кривих об'ємної частки нової фази ρ в різних експериментах [2, 3].

Запропоновано різні феноменологічні моделі фазових перетворень першого роду в порошках та отримано стаціонарні й нестаціонарні розв'язки

кінетичних рівнянь для функції розподілу зародків нової фази за розмірами за допомогою використання статистичного аналізу й кінетичних рівнянь типу «master-equation»:

$$\frac{\partial f(N_n, t)}{\partial t} = f(N_n - 1, t) \cdot v_+(N_n - 1) + f(N_n + 1, t) \cdot v_-(N_n + 1) - f(N_n, t) \cdot [v_+(N_n) + v_-(N_n)]. \quad (3)$$

Тут $f(N_n, t)$ – кількість зародків нової фази, що складаються з атомів N_n у момент часу t , $v_+(N_n) \equiv v_+(N_n, T)$, $v_-(N_n) \equiv v_-(N_n, T)$ – частоти приєднання атомів до зародка нової фази розміру N_n і від'єднання, відповідно. Температура змінюватиметься з часом за лінійним законом: $T = T_0 + \nu \cdot t$, де T_0 – початкова температура, $\nu = dT/dt$ – швидкість циклування. Об'ємна частка перетвореної фази визначиться: $\rho = \left\{ \sum_{N_n=N_{\min}}^{N_{\max}} N_n \cdot f(N_n, t) \right\} / N_0 W$, де W – кількість порошинок в системі, $N_{\min}$ і $N_{\max}$ – мінімальна і максимальна кількість атомів в зародку нової фази, відповідно.

Досліджено кінетику (1-3) для твердофазних перетворень між однофазним і двофазним станами для двох випадків, коли: 1) склад нової фази відрізняється від початкової концентрації в частинках ($C_n \neq C_0$), 2) утворення нової фази є поліморфним ($C_n = C_0 = C_p$). Знайдено криві об'ємної частки нової фази ρ залежно від зміни температури, що демонструють залежність ширини петлі температурного гістерезису ρ від розміру наночастинок і умов циклування.

Сформульовано статистичний критерій перетворення частинок порошку, коли половина об'єму системи зазнала перетворення, і розраховано ймовірності зародкоутворення за різними механізмами для прямого і оберненого фазового перетворення. Одержано можливість існування петлі температурного гістерезису, зумовленого відмінністю найбільш імовірних механізмів фазового перетворення для прямого і зворотного перетворення. Такий гістерезис визначається з термодинамічних міркувань і статистичного аналізу й є термодинамічним. Обґрунтовано, що термодинамічний гістерезис виникає в умовах, коли шляхи прямого й зворотного перетворень наносистеми не збігаються, існує декілька можливих стабільних станів, розділених між собою різними енергетичним бар'єрами перетворення.

Розв'язок нестационарного завдання (1-3) для поліморфного фазового перетворення нанопорошка Fe в інтервалі температур циклування 800K ↔ 1450K і переходу з α -фази (оцк) до γ -фази (гцк) виявляє два істотно різних випадки розмірно-залежної петлі гістерезису об'ємної частки нової фази ρ : а) при великих швидкостях термоциклування, б) при малих швидкостях термоциклування. Отримані нестационарні розв'язки кінетичного рівняння (3) виявляють температурний гістерезис, пов'язаний із швидкістю релаксації системи в умовах зміни зовнішнього параметра і тому такий гістерезис є

кінетичним. Показано, що може відбуватися накладання розмірно-залежного кінетичного гістерезису на розмірно-залежний термодинамічний гістерезис. Якщо розмірні залежності термодинамічного і кінетичного гістерезисів є протилежними, то таке накладання приводить до того, що ширина петлі гістерезису об'ємної частки нової фази стане незалежною від розмірів у широкому інтервалі розмірів (рис. 3).

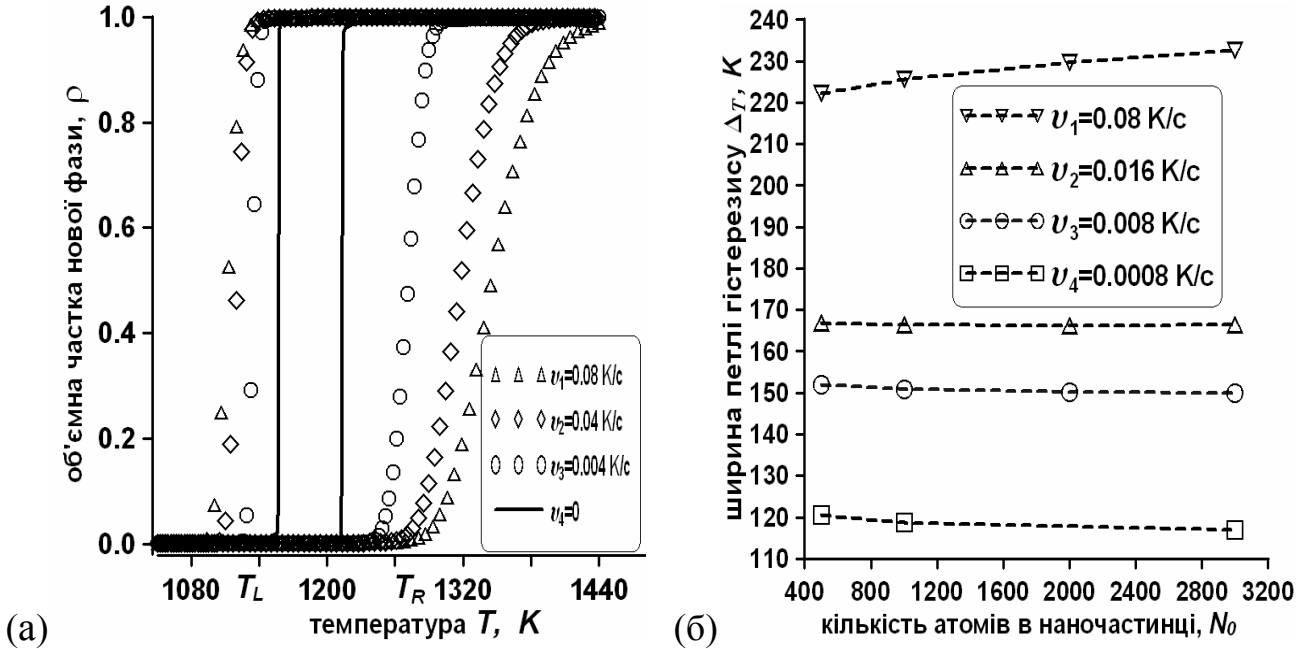


Рис. 3. (а) – розрахункові криві об'ємної частки ρ нової γ -Fe фази залежно від температури і різних швидкостей температурного циклування. Суцільна крива ρ відповідає рівноважним значенням ρ_{eq} при кожній фіксованій температурі й характеризує наявність термодинамічного гістерезису.

(б) – залежність ширини петлі температурного гістерезису $\Delta T = (T_R - T_L)$ від кількості атомів в частинках нанопорошку для випадків швидкостей циклування, де розмірна залежність є слабкою.

Статистичне узагальнення отриманих результатів задачі фазового переходу α -Fe $\rightarrow$ γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe дає змогу ввести величини розмірно-залежного «граничного перегріву» $\delta_R = (T_R - T_{eq})/T_{eq}$ і розмірно-залежного «граничного переохолодження» $\delta_L = (T_{eq} - T_L)/T_{eq}$ та запропонувати відповідні апроксимаційні співвідношення, що зв'язують у неізотермічній постановці розмір нанопорошку, швидкість циклування, ширину петлі гістерезису об'ємної частки нової фази:

$$\delta_R = k_R(v) \ln(N_0) + a_R(v), \quad \delta_L = k_L(v) \ln(N_0) + a_L(v). \quad (4)$$

Тут $k_R(v)$, $a_R(v)$, $k_L(v)$, $a_L(v)$ – параметри апроксимації залежностей δ_R і δ_L від розміру, що залежать від швидкості зміни температури, T_{eq} – температура фазового перетворення для нульових швидкостей циклування.

У четвертому розділі дисертації «Ефекти немонотонності в кінетиці розпаду з перерозподілом концентрації в об'ємних сплавах» досліджено кінетику утворення та росту нової фази іншого складу C_n в пересиченому метастабільному сплаві з початковою концентрацією C_0 з врахуванням ефекту виснаження середовища під час росту нової фази.

Побудовано моделі й розв'язано відповідні кінетичні рівняння в рамках середньопольового наближення для концентрацій: модель 1) кінетичне рівняння типу «master equation» (3) і закон збереження (6), які визначають кількість зародків нової фази в одиниці об'єму системи в момент часу t ; модель 2) системи рівнянь (5-6) для зміни з часом радіусів частинок нової фази з врахуванням квазістаціонарного концентраційного профілю навколо зародка і дифузійного підведення компонента (5). Аналізувався бінарний сплав, що зазнає фазового розділення з перерозподілом концентрації для температур нижче температури евтектики: в моделі 1 – початково гомогенний метастабільний, в моделі 2 – початково гетерофазний метастабільний (рис. 4).

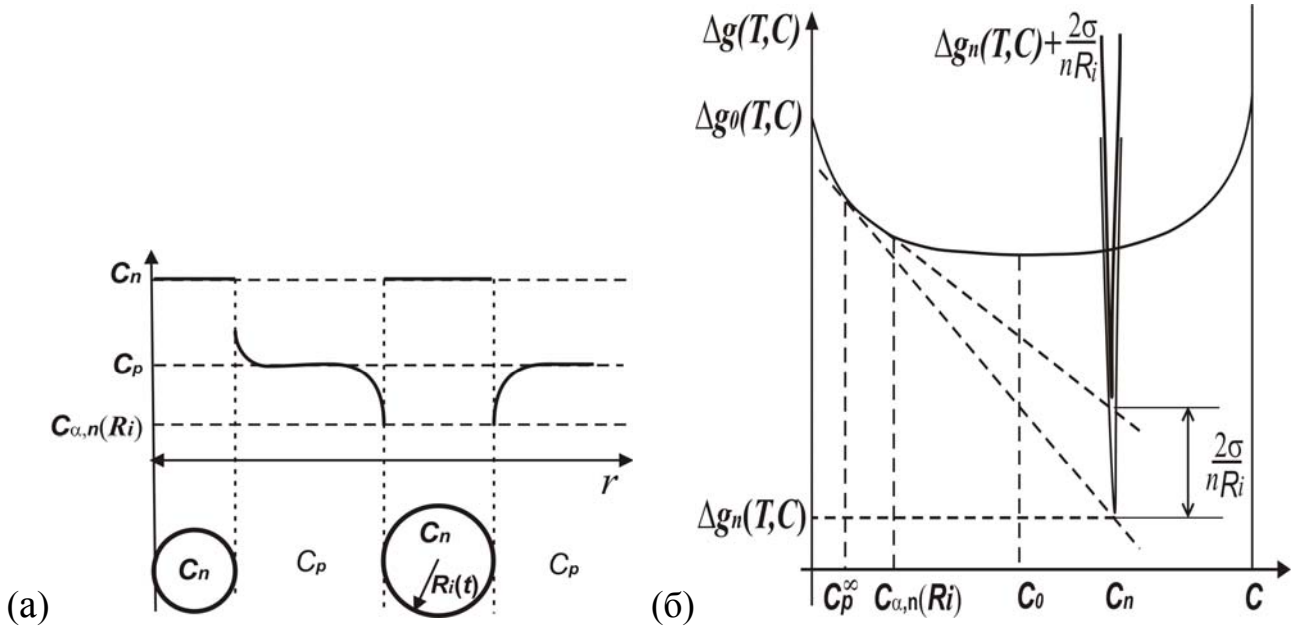


Рис. 4. (а) – концентраційне поле навколо частинок нової фази різних розмірів. $C_{\alpha,n}(R_i)$ – рівноважна концентрація в розчині на i -й границі розділу частинка нової фази – сплав, $R_i(t)$ – радіус зародка.

(б) – представлення термодинамічних характеристик фаз в моделі розчину і нової стехіометричної фази: $2\sigma/R_i$ – ефективне зменшення термодинамічного стимулу $\Delta g_n(T, C)$ утворення нової фази в розчині з енергіями на атом $\Delta g_0(T, C)$ за умов наявності сферичної поверхні радіуса R_i .

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{D_p}{R_i} \cdot \frac{C_p - C_p^\infty - \frac{\gamma}{R_i}}{C_n - C_p^\infty - \frac{\gamma}{R_i}}, \quad \gamma = \frac{2\sigma C_p^\infty (1 - C_p^\infty)}{nk_B T (C_n - C_p^\infty)}, \quad C_{\alpha,n}(R_i) = C_p^\infty + \frac{\gamma}{R_i}. \quad (5)$$

Тут n – кількість атомів в одиниці об'єму, σ – поверхневий натяг (який приймається постійним у наближенні макроскопічних фаз), k_B – стала Больцмана, D_p – коефіцієнт дифузії атомів В у розчині сплаву, C_p^∞ – рівноважний склад на плоскій міжфазній межі між частинкою нової фази й розчином, що відповідає повному розпаду.

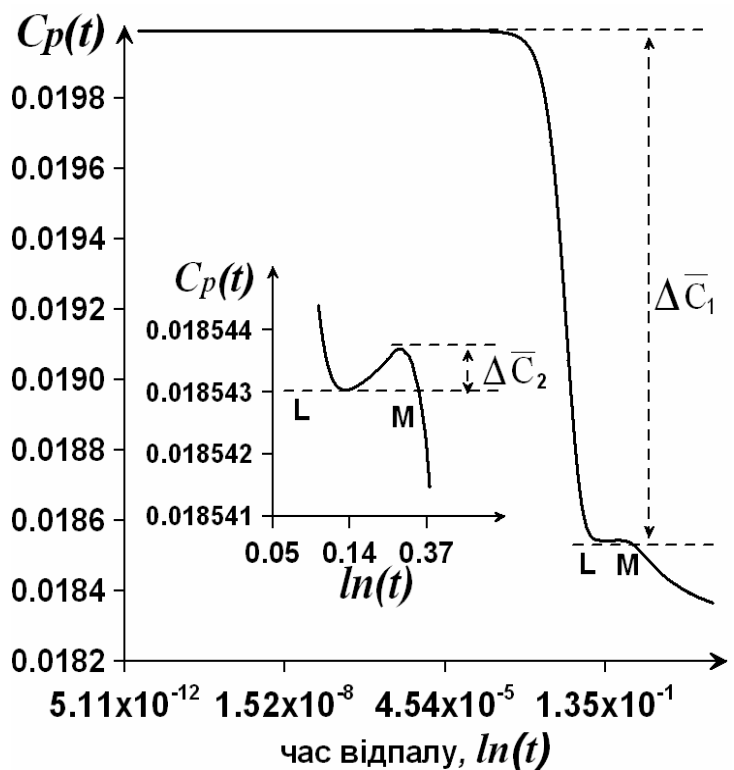
Запишемо закон збереження речовини типу (1) за умов існування в сплаві багатьох частинок нової фази сферичної форми й радіусами $R_i(t)$:

$$C_0 \cdot V_{tot} = C_n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \sum_{i=1}^{N(t)} R_i^3 + C_p(t) \cdot \left\{ V_{tot} - \frac{4}{3} \cdot \pi \sum_{i=1}^{N(t)} R_i^3 \right\}. \quad (6)$$

Тут V_{tot} – об'єм метастабільного сплаву, $N(t)$ – кількість зародків нової фази, що змінюється з часом. Система рівнянь (5-6) дає змогу дослідити кінетику розпаду гетерофазного сплаву після стадії зародкоутворення.

Обидва незалежних підходи за двома моделями виявляють однаковий результат розрахунків для метастабільного сплаву, що знаходиться в постійних зовнішніх умовах: можливість «самонасичення» в кінетиці розпаду, коли на початковій стадії коалесценції кількість розчиненого компонента, що утворює зародки нової фази, змінюється у сплаві з часом немонотонно (рис. 5 – розв'язок за моделлю 2). Показано, що самонасичення характеризується зростанням концентрації розчинених атомів, що відповідають новій фазі, зменшенням середнього і критичного радіусів. Амплітуда цього ефекту є невеликою (менше ніж 0,1%), залежить від об'ємної частки нової фази й зростає при збільшенні початкового пересичення.

Рис. 5. Еволюція середнього складу $C_p(t)$ навколо частинок нової фази в розчині, де відбувається фазове перетворення з перерозподілом концентрації. Початковий склад метастабільного сплаву $C_0=0.020$, склад частинок нової фази $C_n=0.999$. Амплітуда «ефекту самонасичення» на ділянці LM еволюції складу є невеликою: $\Delta \bar{C}_2 / \Delta \bar{C}_1 \cong 3 \cdot 10^{-4}$.



Фізична причина ефекту самонасичення полягає в тому, що після того, як дифузійні хмари кожного зародка починають перетинатися, конкуренція

зародків нової фази за певний компонент посилюється, колективне зменшення малих зародків переважає ріст великих зародків і приводить до самонасичення. Внаслідок такої конкуренції відбувається перебудова функції розподілу за розмірами нової фази і набуття форми функції розподілу відповідно до теорії Ліфшица-Слезова, що пояснюється процесом встановлення рівноважної щодо форми функції розподілу [4]. Отриманий результат дає можливість вважати «ефект самонасичення» індикатором початку стадії коалесценції та одним з можливих критеріїв застосування теорії Ліфшица-Слезова для опису розпаду сплаву в середньопольовому наближенні на стадії коалесценції.

Обґрунтовано, що за високих температур термодинаміка утворення нової фази в пересиченому твердому розчині повинна враховувати ентропійний складник до енергії системи, зумовлений урахуванням збіднення розчину та просторового розподілу зародків нової фази. Такий висновок є важливим для високоентропійних сплавів багатокомпонентних систем, що починають використовуватися останнім часом у радіаційній техніці (наприклад, високотвердий сплав AlCoCrCuFeNi з однаковою часткою компонентів). Показано принципову можливість отримання функції розподілу зародків нової фази за розмірами $f(R)$ в рамках загальної варіаційної задачі знаходження оптимальної точки фазового перетворення першого роду, що визначає функціонал Гіббса перетворення $\Delta G(\{f(R)\})$. Отримано термодинамічним описом інтегро-диференціальне рівняння для оптимальної функції розподілу зародків за розмірами і обґрунтовано немонотонний загальний вигляд такої функції на випадок утворення нової фази в сплаві з перерозподілом концентрації.

У п'ятому розділі дисертації «**Монте-Карло моделювання кінетики фазового розділення в метастабільних бінарних сплавах та ізольованих частинках**» розроблено тривимірні комп'ютерні моделі процесів із фазовими і хімічними перетвореннями за допомогою Монте-Карло моделювання. На основі комп'ютерної моделі вакансійної дифузії й розрахунку енергії системи за допомогою моделі Ізінгу проведено кінетичний аналіз утворення зародків нової нанофази і еволюцію системи на всіх стадіях розпаду: а) у пересиченому гцк сплаві з перерозподілом концентрації, б) в наночастинці, ізольованій оболонкою.

Ми використали дві моделі розрахунку енергетичного бар'єра дифузійного стрибка Q_i вакансії в напрямку i -того атома: згідно з першою моделлю, енергії початкового й кінцевого вузлових положень атомів є різними і залежать від найближчого оточення атома, потенціальний рельєф енергії E має рівну для всіх атомів висоту E_0 ; згідно з другої моделі енергії початкового й кінцевого вузлових положень атомів є різними і залежать від найближчого оточення атома, а потенціальний рельєф енергії E має рівний для всіх атомів енергетичний надлишок E_S (рис. 6). Тут E_1 – енергія атома в положенні 1 до стрибка, E_2 – енергія атома в положенні 2 після стрибка.

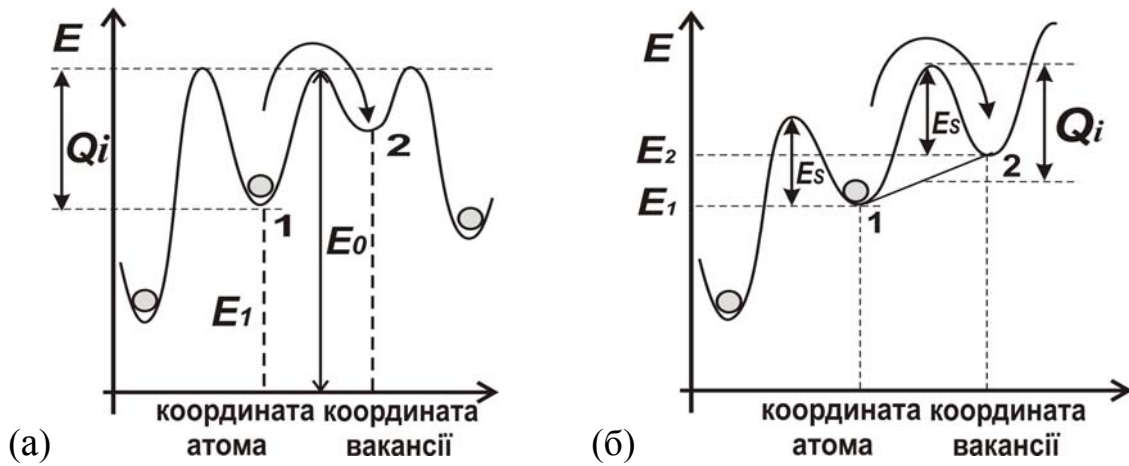


Рис. 6. (а) – перша модель енергетичного бар'єра стрибка атома з положення 1 в положення 2; висота бар'єра дифузійного стрибка 1→2 обчислюється за формулою $Q_i = E_0 - E_1$. (б) – друга модель енергетичного бар'єра стрибка атома з положення 1 в положення 2; висота бар'єра дифузійного стрибка 1→2 атома обраховується за формулою $Q_i = E_s + (E_2 - E_1)/2$.

Імовірності обміну вакансії та i -того атома набувають вигляду: для першої

моделі дифузійного стрибка –
$$p_i = \nu_{0i} \cdot \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) / \left\{ \sum_{j=1}^Z \nu_{0j} \cdot \exp\left(\frac{E_j}{k_B T}\right) \right\},$$

для другої моделі дифузійного стрибка –
$$p_i = \nu_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-(E_{i2} - E_{i1})}{2k_B T}\right) / \left\{ \sum_{j=1}^Z \nu_{0j} \cdot \exp\left(\frac{-(E_{j2} - E_{j1})}{2k_B T}\right) \right\}.$$
 Тут Z – кількість

сусідніх атомів; ν_{0i} – частота обміну i -того атома з вакансією; E_i – енергія i -того атома, яка визначається через потенціали парної взаємодії в межах першої координаційної сфери, E_{i1} – енергія i -того атома до стрибка, E_{i2} – енергія i -того атома після стрибка.

У розрахунках зміни положень атомів використано так званий алгоритм часу перебування (residence time algorithm). Згідно з таким алгоритмом, вакансійний стрибок реалізується “примусово”, причому напрям переходу вибирається відповідно до розподілу вищенаведених ймовірностей [5]. Конфігураційна енергія системи атомів E_{tot} визначається за допомогою гамільтоніана Ізінга (E. Ising), який враховує парні потенціали взаємодії найближчих атомів. Таким чином отримано систему співвідношень для ймовірностей і енергій, яка дає змогу дослідити фазове розділення в гцк сплаві та ізольованій наночастинці зі значеннями початкової концентрації компонентів C_0 . Застосовано відповідний алгоритм Монте-Карло моделювання, згідно з яким при кожному положенні вакансії визначаються імовірності p_i , генерується

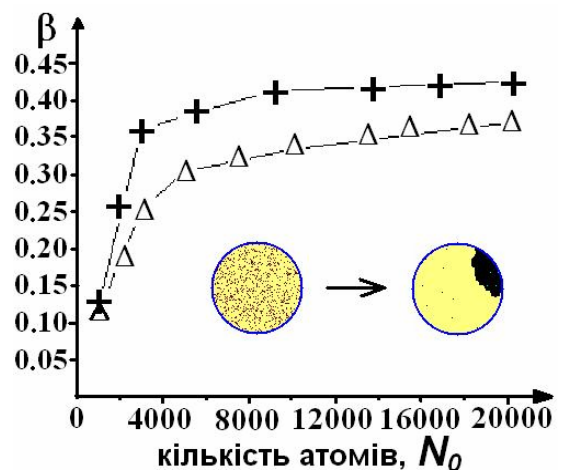
випадкове число, вибирається відповідним чином в просторі напрям стрибка, здійснюється обмін атома з вакансією, визначаються всі характеристики системи для часу t .

Комплексне програмне забезпечення для завдань цього розділу було створене таким чином, що на кожному кроці за часом можна визначати широкий спектр величин (близько 30), серед яких основними є такі: середній об'єм однієї частинки нової фази $V(t)$, кількість поверхневих і внутрішніх атомів кластерів нової фази, середній радіус зародків нової фази, об'єм нової фази, загальна площа поверхні кластерів нової фази, міжфазна поверхнева енергія зародків, середня енергія одного кластера нової фази, склад середовища батьківської фази $C_p(t)$ навколо зародків, кількість односортних і різносортних пар, коефіцієнт дифузії вакансії тощо.

У рамках такого моделювання розпаду сплаву показано, що чим більше початкове пересичення, тим швидше релаксує метастабільний сплав до рівноважного стану і швидше прямує до стадії коалесценції. Збільшення пересичення спричиняє зникнення стадії незалежного росту й перехідної стадії. Для малих початкових пересичень модель приводить на останній стадії до розподілу $f(R)$, близького до відповідного за теорією [4]. Збільшення (зменшення) початкового пересичення приводить до збільшення (зменшення) розбіжності між чисельними результатами на останній стадії розпаду й відповідними у теорії.

Моделювання фазового розділення в ізольованій двокомпонентній наночастинці, яку вкрито оболонкою з третього компоненту, демонструє шляхи контролювання утворення нової фази в наноматеріалах: залежно від властивостей оболонки (міжатомних потенціалів) можливе утворення зародка гетерогенно (на зовнішньої поверхні) або гомогенне (у центрі наночастинки). У рамках наведених вище моделей дифузійного стрибка атомів отримано ступеневий закон для середнього розміру кластера нової фази на початковій стадії фазового розділення: $V(t) = \alpha \cdot t^\beta$. Кінетична експонента β (показник степеня росту зародків з часом) залежить від розміру наносистеми, температури і складу (рис. 7).

Рис. 7. Усереднене значення показника швидкості росту β залежно від кількості атомів N_0 – розмірно-залежний ефект уповільнення кінетики розпаду для Монте-Карло моделювання ізольованої наночастинки: $T=150K$ (+), $T=300K$ (Δ).



У шостому розділі дисертації «Вплив розміру системи на енергію міжатомної взаємодії та положення кривих рівноваги фаз на діаграмах багатокомпонентних наноматеріалів» перевірено гіпотезу щодо наявності залежності величини потенціальної енергії взаємодії сусідніх атомів від розміру наносистеми за нульових температур, що зумовлено колективними ефектами і має таке формулювання: якщо змінюється розмір наносистеми, то відбувається перерозподіл положень атомів в решітці й змінюється потенціальна енергія взаємодії атома з сусідніми атомами. Дослідження виявляє вплив розмірів наносистеми на взаємопов'язані властивості щодо: 1) структурних характеристик наноматеріалу (параметр решітки, міжатомні відстані, анізотропна деформація решітки); 2) енергетичних даних (енергія міжатомної взаємодії в об'ємі наноматеріалу і на поверхні); 3) фізико-хімічних властивостей (розчинності елементів); 4) дифузійної рухливості атомів (розділ 7).

Експериментальні результати показують, що залежності для параметрів решітки багатьох металів з достатнім ступенем точності можуть бути описані за допомогою функціональної апроксимації гіперболічного типу:

$$a = a_{\infty} (1 + b/L). \quad (7)$$

Тут L – характерний розмір наносистеми, a_{∞} – асимптотичне значення параметра решітки для макроскопічних розмірів, b – параметр апроксимації. Апроксимація (7) дає підстави використати загальновідому модель Морзе міжатомної взаємодії для гцк металів і отримати феноменологічну оцінку залежності енергії міжатомної взаємодії всередині наноматеріалу за нульових температур як функцію розміру матеріалу:

$$\Phi(L) = U_0 \left(\exp \left\{ -\frac{2\varphi \cdot a_{\infty}}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r_0 \sqrt{2}}{a_{\infty}} + \frac{b}{L} \right) \right\} - 2 \exp \left\{ -\frac{2\varphi \cdot a_{\infty}}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r_0 \sqrt{2}}{a_{\infty}} + \frac{b}{L} \right) \right\} \right). \quad (8)$$

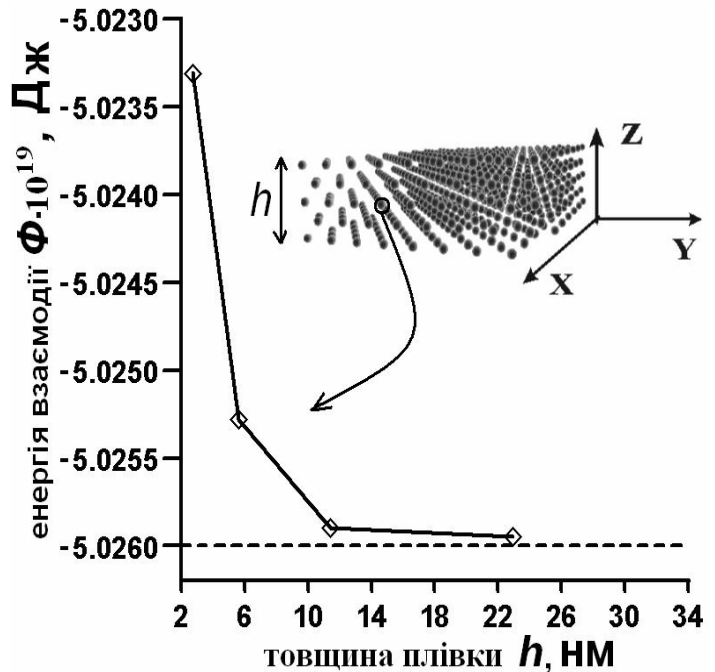
Тут U_0 і φ – параметри енергії дисоціації пари атомів і ступеня ангармонізму потенційної енергії відповідно; r_0 – рівноважна відстань між двома атомами.

Проведені в дисертації дослідження рівноважних станів суцільних металевих наноплівки за нульових температур методом молекулярної статистики з відомими потенціалами Морзе, Сатона-Чена підтверджують існування колективного ефекту, який приводить до перерозподілу положень всіх атомів, зміни щільності речовини плівки, анізотропії зміни міжатомної відстані (різні значення у різних напрямках) й наявності розмірної залежності типу (7), розмірної залежності для середньої енергії взаємодії атома з сусідніми атомами $\Phi(L)$ в об'ємі плівки (рис. 8). Зміна величини енергії взаємодії між найближчими атомами $\Phi(L)$ не збігається з зміною форми кривої потенціалу взаємодії атомів. Молекулярно статичні розрахунки виявляють, що розмірний ефект присутній як для поверхневих шарів, так і для об'ємних атомів наноматеріалу. Ефект

зумовлений тим, що в наносистемі зменшення розмірів приводить до того, що обрізається частина далекодіючого «хвоста» потенціалу міжатомної взаємодії.

Отримані результати (рис. 8) дають мікроскопічне підтвердження запропонованої гіпотези і мають бути враховані як в термодинаміці, так і кінетиці фазових перетворень першого роду в наноматеріалах.

Рис. 8. Результати молекулярно-статичних розрахунків за допомогою багаточастинкового потенціалу Сатона-Чена для наноплівки Cu, що знаходиться у вакуумі: кореляційна залежність величини потенціальної енергії взаємодії атома в першій координаційній сфері $\Phi(h)$ в об'ємі гцк плівки – від товщини h .



Удосконалено метод побудови нанофазових діаграм на прикладі бінарних суцільних наноплівок, який враховує, що при використанні моделей розчинів у термодинаміці наносистем енергії міжатомної взаємодії Φ повинні братися функціонально залежними від розмірів відповідних систем. У першому наближенні можна записати вираз:

$$\Phi(L) = \Phi_{\infty} \cdot \{1 + \eta/L\}. \quad (9)$$

Тут $\Phi(L)$ – величина середньої енергії міжатомної взаємодії в нанофазі матеріалу, Φ_{∞} – енергія взаємодії сусідніх атомів для масивного матеріалу, η – параметр апроксимації.

Шляхом термодинамічних розрахунків апробовано новий метод на прикладі бінарних металевих плівок Bi-Sn і Bi-Pb [6], показано його переваги відносно класичних методів побудови діаграм (рис. 9) і підходів CALPHAD. Запропонований метод дав змогу визначити функціональні залежності фізичних і хімічних властивостей як функцій товщини плівок h . Наприклад, для суцільної наноплівки Bi-Sn розраховано: 1) граничні розчинності вісмуту в олові $C_{Bi} = 0.1h^{-0.96} + 0.131$, олова у вісмуті $C_{Sn} = 61.8h^{-3.4} + 2 \cdot 10^{-3}$, 2) температуру евтектики $T_e = -161.5/h + 412$, 3) температуру плавлення Ві $T_{Bi} = -279.9/h + 543$, 4) температуру плавлення Sn $T_{Sn} = -187.3/h + 504.8$, де товщина плівки h визначена в нм, склад – в атомних частках, а температура – в Кельвінах.

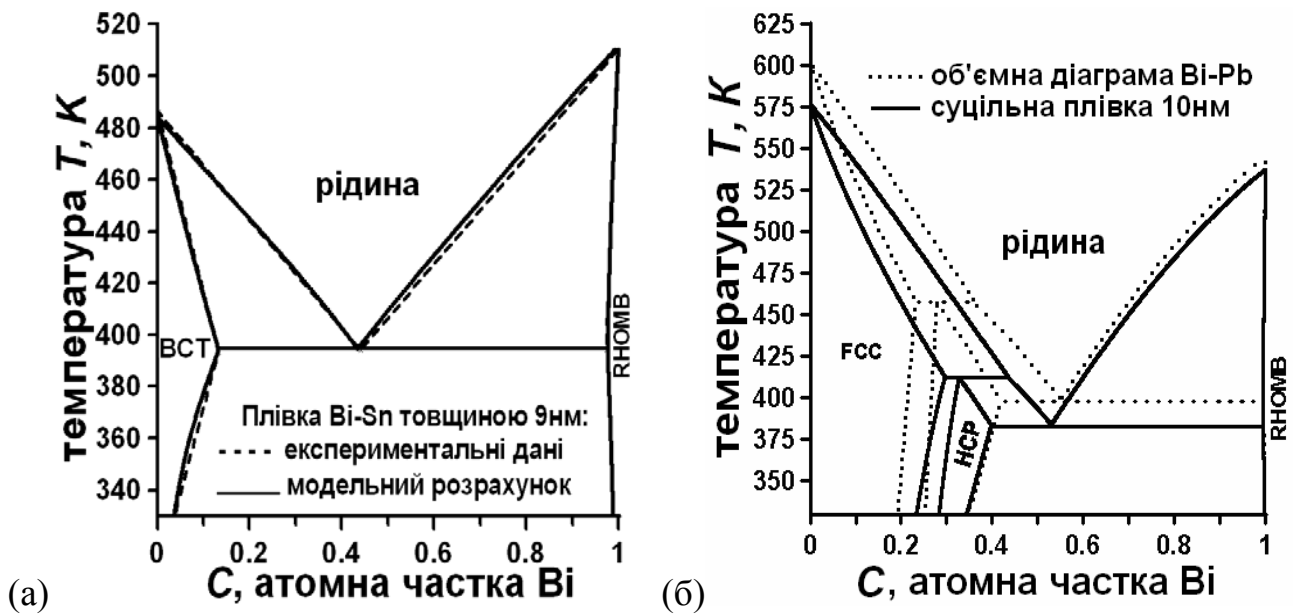


Рис. 9. (а) – фазова діаграма суцільної наноплівки системи Bi-Sn завтовшки 9 нм, отримана за допомогою моделі, запропонованої в дисертації в порівнянні з експериментальною [6].
(б) – фазова діаграма суцільної наноплівки системи Bi-Pb завтовшки 10 нм (суцільні криві – розрахунки автора).

У цьому розділі «Реакційна дифузія на контакті двох тіл з утворенням і ростом нанорозмірної нової фази» досліджено кінетику фазового переходу першого роду в бінарній дифузійній парі під час ізотермічного відпалу, що приводить до утворення і росту прошарку нової проміжної нанофази. Досліджено кінетику такого росту в наближеннях розмірно-залежного дифузійного росту і граничної кінетики, знайдено кореляційні зв'язки між дисперсністю нової фази і швидкістю протікання реакційної дифузії в наноматеріалах.

Висновки розділу 6 щодо енергії взаємодії атомів в наноматеріалах слугують обґрунтуванням феноменологічного пояснення причини розмірно-залежних (структурних) залежностей коефіцієнтів дифузії атомів D у наноматеріалах. Це можна зрозуміти з позицій енергоактивованого процесу дифузійного стрибка атома й мікроскопічних міркувань. Енергія активації дифузії Q залежить від енергій взаємодії атомів, які, в свою чергу, стають в наноматеріалах залежними від розміру (рис. 8).

У розділі 7 дисертації з позицій енергоактивованого процесу за законом Ареніуса враховано кореляцію між енергією активації дифузії Q , теплою плавлення і температурою плавлення наноматеріалу $T_{пл}$ ($Q=18k_B T_{пл}$) і показано необхідність врахування дисперсності для опису дифузійних процесів в наноматеріалах. З експериментів відомо, що температура плавлення наноматеріалу $T_{пл}$ залежить від розміру нанофази, тому отримаємо співвідношення:

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T), \quad Q = 18k_B T_{nl}, \quad T_{nl} = T_\infty + \text{const} / L. \quad (10)$$

Тут D_0 – передекспоненціальний частотний фактор, T_∞ – температура плавлення макроскопічного матеріалу, значення const може бути додатним чи від’ємним залежно від умов проведення експерименту і середовища, де відбувається плавлення.

Підстановка дає розмірну залежність коефіцієнта дифузії – монотонно спадну функцію розміру нової нанофази L (для додатних значень const):

$$D = D_0 \exp(-18T_\infty \{1 - \text{const}/(2L)\}/T). \quad (11)$$

Мікроскопічні моделі дифузії, що розглянуті в дисертації, базуються на експериментальних результатах [7] і дають різні фізичні причини розмірної залежності коефіцієнтів дифузії під час росту нанодисперсних включень і нанофаз: наприклад, за рахунок концентраційної залежності коефіцієнта дифузії та зсуву розчинності, зернистості наноматеріалу тощо.

Застосуємо результат (10-11) для розв’язання наукової проблеми опису реакційної дифузії: росту інтерметаліду, що народжується під час відпалу на контакті плоских шарів металів. Припустимо, що за певних умов відпалу дифузійної пари на контакті сформувалася дифузійна зона градієнту концентрації з концентраціями C_L і C_R на границях, утворився концентраційний інтервал $\Delta C = C_R - C_L$, у межах якого може народитися й рости нова проміжна фаза, на просторових границях якої X_R і X_L , поступово встановлюються рівноважні концентрації (маємо квазіодновимірну задачу, рис. 10).

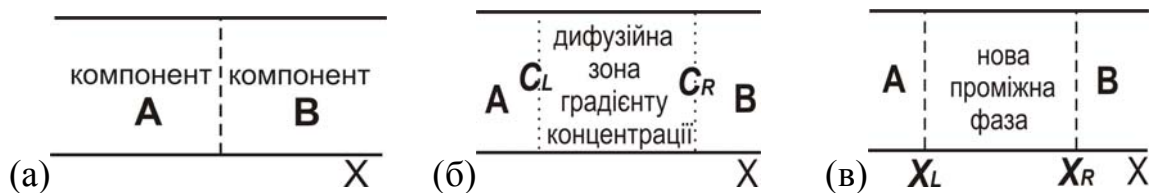


Рис. 10. (а) – схематичне зображення контакту двох металів до початку відпалу, (б) – та ж сама дифузійна пара після відпалу та утворення дифузійної зони з концентрацією на лівій межі C_L і на правій C_R , (в) – дифузійна пара після появи нової проміжної фази, $\Delta X = X_R - X_L$ – характерна товщина нової фази.

Метою такого дослідження є знаходження закону росту товщини нової фази $\Delta X = X_R - X_L$, а саме, показника швидкості росту:

$$\Delta X = \varepsilon(t - t_0)^m + \Delta X_0. \quad (12)$$

Тут m – показник швидкості росту, ΔX_0 є товщиною первинного суцільного прошарку нової фази після зародкоутворення, t_0 – час зародкоутворення прошарку нової фази, ε – параметр, що залежить від коефіцієнта взаємної дифузії D , концентрацій C_L і C_R . За класичними теоріями росту проміжної фази при реакційній дифузії: ΔX змінюється спочатку лінійно, $m=1$, а при великих часах відпалу – за параболічним законом, $m=1/2$ [8].

У дисертації наведене нове вирішення проблеми опису росту проміжної фази в бінарній дифузійній парі з урахуванням розмірної залежності кінетичних коефіцієнтів (10-11) на початкових етапах росту нової нанофази.

Для опису реакційної дифузії й розв'язання рівнянь взаємної дифузії було використано кінетичне наближення квазістаціонарного процесу росту прошарку нової нанофази для трьох випадків: 1) рівняння балансу речовини на рухомих границях нової фази; дифузійно-контрольований ріст нової фази й розмірно-залежна гетеродифузія в новій нанофазі, 2) рівняння балансу речовини на рухомих границях нової фази; ріст, що контролюється граничною кінетикою, й розмірно-залежні кінетичні коефіцієнти, 3) термодинамічні рівняння Онзагера опису дифузії в різних просторових зонах й розмірно-залежна гетеродифузія в новій нанофазі.

За допомогою такого опису вперше виявлено, що, залежно від типу такої залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини прошарку нової нанофази, показник швидкості росту m може зростати або зменшуватися немонотонно (рис. 11). Результат отримано як аналітичними розрахунками, так і за допомогою чисельних методів розв'язання кінетичних рівнянь росту нової нанофази, що контролюється дифузією і граничною кінетикою.

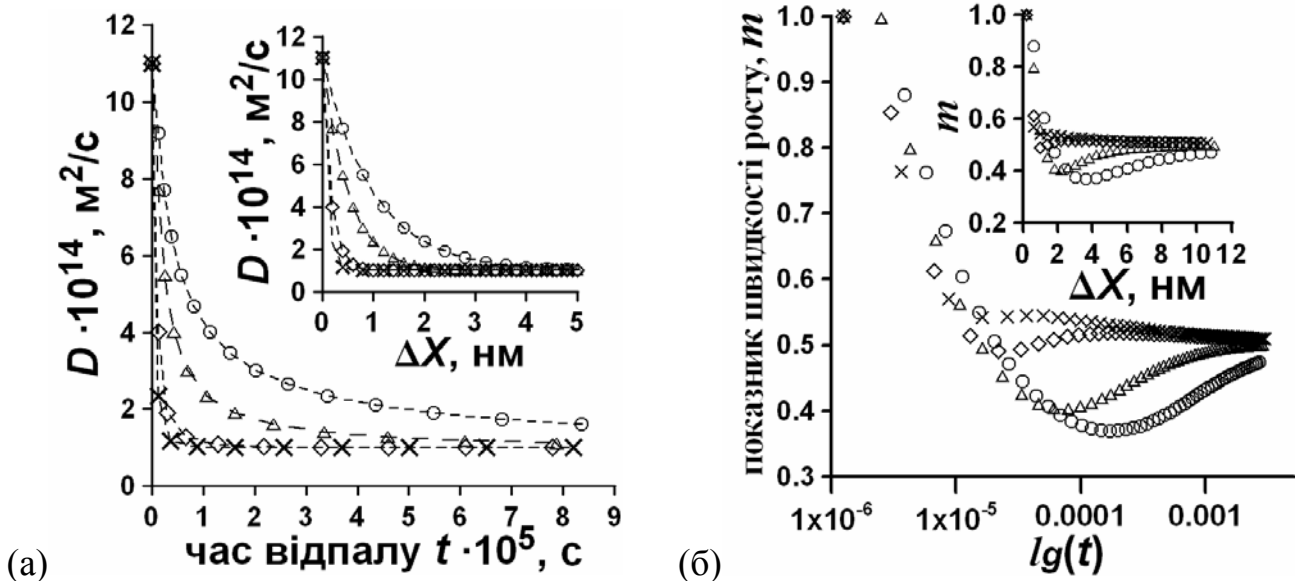


Рис. 11. Ріст нової проміжної фази, що визначається експоненціальною залежністю коефіцієнта гетеродифузії $D/D_0 = 0.1 + \exp(-\xi \cdot \Delta X)$ для різних значень коефіцієнта апроксимації ξ :

○ – $\xi = 10^9 \text{m}^{-1}$, Δ – $\xi = 2 \cdot 10^9 \text{m}^{-1}$, ◇ – $\xi = 6 \cdot 10^9 \text{m}^{-1}$, x – $\xi = 10^{10} \text{m}^{-1}$.

(а) – спадна залежність D від товщини нової фази ΔX й часу t ,

(б) – немонотонна залежність показника швидкості росту m від товщини/часу.

Зміна коефіцієнта дифузії під час відпалу пояснює стабільність сплавів на контактів металів, зміцнювання крихких композитів шляхом утворення і росту тугоплавких фаз під час відпалу, що зумовлено існуванням пластичності матеріалу на мікрорівні та сприяє підвищенню енергії його руйнування [9].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Проведені дослідження дають підстави зробити висновки, що впливають з узагальнення проміжних висновків розділів дисертації і мають принципове наукове і практичне значення:

1. Криві розчинності на фазових T - C діаграмах багатокомпонентних наносистем на відміну від кривих розчинності масивних тіл, не співпадають з кривими термодинамічної рівноваги і показують лише початок фазового перетворення першого роду. Результат є універсальним і виконується для всіх багатокомпонентних наносистем, що зазнають фазове перетворення з перерозподілом концентрації. Запропоновано визначати криві ліквідус і солідус для наносистем як криві розчинності для початкових станів: наприклад, солідус є кривою розчинності для твердої наносистеми й в температурній-концентраційній діаграмі сполучає точки, в яких плавлення тільки починається.

Розрахунок розмірно-залежної «діаграми розчинності» реальної наносистеми Cu-Ni виявляє можливість повного зникнення двофазних зон для ізольованої наносистеми та підтверджує результати щодо зменшення двофазних зон, зсуву і зміни форм кривих на діаграмах.

2. У кристалічних наноматеріалах колективний ефект взаємодії атомів приводить до кореляцій між розміром і властивостями, які виявляються в зміні міжатомних відстаней, потенціальної енергії взаємодії атома з сусідніми атомами як в об'ємі наноматеріалу, так і на поверхні. Комп'ютерні розрахунки для нульових температур виявляють розмірний ефект для енергії, що припадає на внутрішній атом, в інтервалі від 2 нм до 50 нм і для випадку суцільних наноплівки дають змогу в першому наближенні записати гіперболічну залежність між енергією взаємодії $\Phi(L)$ найближчих атомів в об'ємі наноплівки і розміром.

3. Розрахунок положень кривих фазових діаграм нанодисперсних матеріалів у твердих станах потребує використання розмірно-залежних енергій взаємодії атомів в потенціалі Гіббса на атом, що забезпечує задовільну точність таких діаграм останніми експериментальними даними, дає змогу спрогнозувати граничні розчинності компонентів, температури перетворення. Здійснено апробацію такого методу для діаграм бінарних суцільних плівок твердих наносистем Bi-Sn, Bi-Pb.

4. Фазові перетворення першого роду в нанопорошках, що знаходяться в умовах температурного циклування, можуть характеризуватися не лише кінетичним, а й термодинамічним ефектом – розмірно-залежним термодинамічним гістерезисом перетворення, тобто температурним гістерезисом фазового перетворення, що зумовлений відмінністю найбільш імовірних механізмів, енергетичних бар'єрів і температур фазового перетворення для прямого і оберненого перетворення, множиною станів.

5. Розв'язок кінетичних рівнянь, які описують процес температурного циклування нанопорошків, що супроводжується фазовим перетворенням

першого роду, виявляє температурний гістерезис фазового перетворення, пов'язаний із швидкістю зміни внутрішніх параметрів системи залежно від зміни зовнішніх. Такий температурний гістерезис перетворення є кінетичним. Можуть існувати ситуації, коли відбувається накладання розмірно-залежного кінетичного гістерезиса фазового перетворення на розмірно-залежний термодинамічний гістерезис фазового перетворення, яке приводить до того, що ширина петлі гістерезису Δ_T фізичної величини стане незалежною від розмірів наносистеми в широкому інтервалі розмірів. Такий результат виявляється, коли розмірні залежності термодинамічного і кінетичного гістерезисів фазового перетворення є протилежними.

Ширина петлі температурного гістерезису об'ємної частки нової фази Δ_T залежить від розміру частинок, швидкості зміни температури, механізмів утворення нової нанофази, розподілу частинок нанопорошку за розмірами, питомої поверхневої енергії, енергії активації дифузії, початкового складу.

6. Введені величини розмірно-залежного «граничного перегріву» δ_R і розмірно-залежного «граничного переохолодження» δ_L та запропоновані кореляційні співвідношення зв'язують в неізотермічній постановці розмір частинок нанопорошку, швидкість циклування, ширину петлі кінетичного гістерезису об'ємної частки нової фази для фазового перетворення $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ і мають такий вигляд: $\delta_R \sim \ln(N_0)$, $\delta_L \sim \ln(N_0)$. Співвідношення мають місце для нанометричних розмірів в інтервалі температур 800K-1450K фазового перетворення і за умов швидкого тепловідведення.

7. У кінетиці фазового розділення багатокомпонентних сплавів під час процесу утворення й росту зародків нової фази іншого складу, що контролюється дифузією і описується моделлю середнього поля концентрацій, можливе явище «самонасичення», коли перед стадією коалесценції відбувається інверсна поведінка основних характеристик: зменшення середнього й критичного розмірів, об'ємної частки нової фази, а кількість розчиненого компонента, що утворює зародки нової фази, збільшується. Амплітуда такого ефекту є невеликою і для концентрацій може становить близько 0,1%, що ускладнює експериментальний пошук ефекту.

Збільшення (зменшення) початкового пересичення в метастабільному сплаві приводить до збільшення (зменшення) розбіжності між чисельними результатами на останній стадії розпаду і відповідними за теорією Ліфшица-Слезова для стадії коалесценції. Збільшення початкового пересичення обмежує використання моделі середнього поля концентрацій і відповідних результатів, тому що потребує врахування зіткнень зародків між собою.

8. Теоретичний опис одночасного зародкоутворення багатьох зародків нової фази у високоентропійному сплаві багатокомпонентних твердих систем з урахуванням збіднення середовища, просторового розподілу зародків нової фази в пересиченому сплаві повинен враховувати кількість просторових розташувань зародків нової фази як ентропійного складника до енергії всієї системи, що стає суттєвим при високих температурах фазового перетворення і дає змогу отримати

за допомогою єдиної варіаційної задачі немонотонну функцію розподілу зародків нової фази від розміру.

9. У Монте-Карло моделюванні кінетики розпаду ізольованої двокомпонентної наночастинки, що покрита оболонкою третього компонента, отримано ступеневий закон росту для середнього об'єму кластеру нової фази: $V(t) = \alpha \cdot t^\beta$ на початковій стадії фазового розділення. Кінетична експонента β залежить від розміру наносистеми: чим меншою є система, тим меншим є показник β , що демонструє ефект уповільнення процесу фазового перетворення.

Керування гомогенним та гетерогенним механізмами утворення зародка нової фази є можливим завдяки властивостям оболонки наночастинки.

10. Для класу твердих наноматеріалів обґрунтовано феноменологічним розрахунком, експериментальними даними, мікроскопічними міркуваннями і комп'ютерним моделюванням розмірну залежність коефіцієнтів дифузії атомів всередині наноматеріалів, яка пов'язана із зміною енергії активації дифузії. Останнє корелює зі змінами енергії взаємодії атомів в об'ємі наноматеріалу і температури плавлення, що пояснюється структурним чинником деформації решітки при нульових і ненульових температурах, ангармонізмом коливання й взаємодії атомів у наноматеріалі.

11. Реакційна дифузія та ріст нової проміжної нанофази на контакті двох тіл з урахуванням взаємної кореляції між товщиною нової фази й кінетичними коефіцієнтами реакційної дифузії супроводжується немонотонними режимами зміни показника швидкості росту нової нанофази – ріст фази може уповільнюватись і прискорюватись, а за тривалих часів спрямує до параболічного росту.

Отримані в дисертації відповіді на перелічені питання та кореляційні зв'язки дають підстави зробити висновки про природу й механізми процесів, що протікають в нанодисперсних системах, розширюють можливості контрольованого впливу на формування наноструктурних станів у сплавах і їхні властивості, встановлюють кореляції між макровластивостями й мікроструктурою матеріалів, між структурами, розмірами зародків і розмірами наноматеріалів, фізичними величинами і часом процесу, що є важливим розв'язанням сучасних проблем фізики конденсованого стану.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Jesser W. A. Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys / W. A. Jesser, R. Z. Shneck, W. W. Gille // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 144121.
2. Activation volumes for solid-solid transformations in nanocrystals / K. Jacobs, D. Zaziski, E. C. Scher, A. B. Herhold [та ін.] // *Science*. – 2001. – Vol. 293. – P. 1803-1806.
3. Кокорін В. В. Вплив наночастинок на формування структурних станів мартенситних фаз у сплавах Fe та Cu / В. В. Кокорін, Л. Є. Козлова // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2004. – Том. 2, №2. – С. 645-673.

4. Лифшиц И. М. К теории коалесценции твердых растворов / И. М. Лифшиц, В. В. Слезов // Физика Твердого Тела. – 1959. – Т. 1. – С. 1401-1410.
5. Binder K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics / K. Binder // Reports on Progress in Physics. – 1997. – Vol. 60. – P. 487-559.
6. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / [Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др.]; под редакцией профессора Н. Т. Гладких. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
7. Зубарев Е. Н. Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах метал/кремний / Е. Н. Зубарев // Успехи Физических Наук. – 2011. – Том 151, № 5. – С. 491-520.
8. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Любов. – Москва: Наука, 1981. – 296 с.
9. Структурно-фазовые превращения в процессе синтеза композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и гафния с ультрадисперсными включениями углерода / А. Ю. Попов, И. Ф. Казо, В. А. Макара, С. В. Чорнобук // Материаловедение. – 2007. – №7. – С. 54-56.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукова монографія

1. Diffusion-controlled Solid State Reactions in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems: monograph / [A. Gusak, S. Kornienko, G. Lutsenko, Y. Lyashenko, M. Pasichnyy, **A. Shirinyan**, T. Zaporozhets]; Editor Gusak A. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 476 p. – (Chapter 13 Nucleation and phase separation in nanovolumes; P. 425-473).

Наукові статті у фахових виданнях

2. Шірінян А. С. Актуальні проблеми наноматеріалів і нанотехнологій / **А. С. Шірінян**, В. А. Макара // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8, №2. – С. 223-269.
3. Shirinyan A. Phase separation in nanoparticles / **A. Shirinyan**, M. Wautelet // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – P. 1720-1731.
4. Shirinyan A. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? / **A. Shirinyan**, A. Gusak, M. Wautelet // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53 – P. 5025-5032.
5. Wautelet M. Thermodynamics: Nano versus macro / M. Wautelet, **A. Shirinyan** // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 81. – P. 1921-1930.
6. Shirinyan A. Solubility diagram of Cu-Ni nanosystem / **A. Shirinyan**, M. Wautelet, Y. Belogorodsky // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 2537-2551.
7. Wautelet M. Phase transitions in binary alloys: nanoparticles and nanowires / M. Wautelet, **A. Shirinyan** // Archives of metallurgy and materials. – 2006. – Vol. 51, Issue 4. – P. 539-545.

8. Guisbiers G. The physics of macro-, micro- and nanomaterials / G. Guisbiers, **A. Shirinyan**, M. Wautelet // *Physica Magazine*. – 2005. – Vol. 27 – P. 131-141.
9. Shirinyan A. Hysteresis in the Process of Phase Separation of Nanopowder / **A. Shirinyan**, M. Pasichnyy // *Defect and Diffusion Forum*. – 2005. – Vol. 237-240. – P. 1252-1257.
10. Shirinyan A. Size-induced hysteresis in the process of nucleation and phase separation in a nanopowder / **A. Shirinyan**, M. Pasichnyy // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16 – P. 1724-1733.
11. Shirinyan A. S. Influence of nanopowder particle sizes on competition and growth of different crystallographic phases during temperature cycling / **A. S. Shirinyan**, Y. S. Bilogorodskyy, J. W. P. Schmelzer // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57. – P. 5771-5781.
12. Shirinyan A. S. Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions – from particular case to general behaviour / **A. S. Shirinyan**, Y. S. Bilogorodskyy // *Journal of Phase Transitions*. – 2009. – Vol. 82, №7. – P. 551-565.
13. Білогородський Ю. С. Розмірно-індукований гістерезис в кінетиці фазових перетворень першого роду в нанодисперсних системах / Ю. С. Білогородський, **А. С. Шіринян** // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т. 11, № 7 – С.49-60.
14. Shirinyan A. Size-dependent hysteresis and phase formation kinetics during temperature cycling of metal nanopowders / **A. Shirinyan**, Y. Bilogorodskyy, G. Wilde, J. Schmelzer // *Journal Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – P. 245301 (1-6).
15. Ширинян А. С. Возможная немонотонность кинетики зародышеобразования / **А. С. Ширинян**, Н. А. Пасичный // *Металлофизика и Новейшие Технологии*. – 2001. – Т. 23, № 6. – С. 789-796.
16. Shirinyan A. S. Effect of concentration depletion on kinetics of intermediate phase formation in the supersaturated alloy / **A. S. Shirinyan**, M. O. Pasichnyy // *Bulletin of Cherkasy State University. Physics: Proceedings of DIFTRANS'2001*. – 2002. – Vol. 36-37. – P. 51-59.
17. Ширинян А. С. Эффект самонасыщения в кинетике распада пересыщенного бинарного сплава / **А. С. Ширинян**, Н. П. Кудин // *Металлофизика и Новейшие Технологии*. – 2007. – Т. 29, № 11. – С. 1537-1553.
18. Ширинян А. С. Ефект самонасичення сплаву як критерій початку стадії коалесценції / **А. С. Ширинян**, Н. П. Кудин // *Український фізичний журнал*. – 2008. – Т. 53, №1. – С. 50-60.
19. Ширинян А. С. Мезоэнтропия. Образование и распад в наносплавах / **А. С. Ширинян** // *Вісник Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького: Серія фізико-математичні науки*. – Черкаси. – 2008. – Вип. 141. – С. 20-37.

20. Шірінян А. С. 3D-модельовання методом Монте-Карло процесу розпаду в бінарному сплаві / **А. С. Шірінян**, Ю. С. Білогородський // Український фізичний журнал. – 2006. – Т. 51., №6. – С. 605-616.
21. Shirinyan A. S. Size-Induced Freezing Effect in Monte-Carlo Simulations of Phase Separation Kinetics in Nanoparticles / **A. S. Shirinyan**, D. V. Lubyansky // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – Vol. 277. – P. 167-175.
22. Шірінян А. С. Оцінка впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії / **А. С. Шірінян**, Ю. С. Білогородський // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка: Серія фізико-математичні науки. – 2011. – № 13. – С. 34-37.
23. Ширинян А. С. Межатомные взаимодействия в сплошной металлической нанопленке / **А. С. Ширинян**, Ю. С. Белогородский // Физика Металлов и Металловедение. – 2012. – Т. 113, № 9. – С. 867-875.
24. Ширинян А. С. Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi-Sn с помощью модели зависимости потенциалов атомного взаимодействия от размера системы / **А. С. Ширинян**, Ю. С. Белогородский // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2010. – Т. 32, № 11. – С. 1493-1508.
25. Шірінян А. С. Вплив залежності енергій взаємодії атомів від розміру наносистеми на зміщення ліній рівноваги фаз на діаграмах стану бінарних суцільних наноплівки Bi-Sn / **А. С. Шірінян**, Ю. С. Білогородський // Вісник Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького: Серія фізико-математичні науки. – 2009. – № 171. – С. 40-53.
26. Ширинян А. С. Реакционная диффузия в бинарной твердофазной наносистеме / **А. С. Ширинян** // Физика Твёрдого Тела. – 2010. – Т. 52, № 6. – P. 1191-1198.
27. Шірінян А. С. Вплив розмірної залежності коефіцієнту гетеродифузії на ріст нанофази в бінарній твердофазній системі / **А. С. Шірінян**, Ю. С. Білогородський // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 1267–1275.
28. Шірінян А. С. Розмірно-індукована реакційна дифузія у бінарній твердофазній системі / **А. С. Шірінян** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, № 1. – С. 32-37.

Матеріали наукових конференцій:

29. Моделирование размерного эффекта в процессах компактирования нанопорошков методом гранулярной динамики / Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков, **А. С. Ширинян**, В. А. Макара // Тези II Міжнародної конференції “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина” – Київ (Україна). – 2010. – С. 777.
30. Ширинян А.С. Кинетика начальных стадий реакционной диффузии при росте нанослоя новой фазы в бинарной твердофазной пленке / **А. С. Ширинян**,

- Ю. С. Белогородский // Тези II Міжнародної конференції “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина”. – Київ (Україна). – 2010. – С. 642.
31. Shirinyan A. Phase diagram construction of continuous nanofilms based on the model of size dependence of atomic interaction energies / **A. Shirinyan**, Y. Bilogorodskyy // Abstracts of International Conference «Conference on Computational Physics, CCP 2010». – Trondheim (Norway). – 2010. – Poster Session 1. – P.1.
 32. Ширинян А.С. Размерный эффект в зависимостях потенциалов атомного взаимодействия и линий диаграмм состояния сплошных нанопленок / **А. С. Ширинян**, Ю. С. Белогородский // Праці II Міжнародної конференції “Сучасні проблеми фізики конденсованого стану”. – Київ (Україна). – 2010. – С. 14-15.
 33. Белогородский Ю. С. Кинетика начальных стадий роста нанофазы при реакционной диффузии / Ю. С. Белогородский, **А. С. Ширинян** // Тезисы докладов международной конференции "Organic and inorganic materials for molecular electronics and nanophotonics". – Черкаси (Україна). – 2010. – С. 24.
 34. **Shirinyan A. S.**, Belogorodsky Y. S. Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in a nanopowder undergoing polymorphic transitions // “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”: Матеріали XII міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”. – Івано-Франківськ (Україна). – 2009 р. – Т. 2. – С. 117-118.
 35. Shirinyan A. S. Size-induced thermal hysteresis in fe nanopowder undergoing structural transitions / **A. Shirinyan**, Y. Bilogorodskyy, J. W. P. Schmelzer // Abstracts of International Symposium on «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (TTK)». – Muenster (Germany). – 2009. – Mon-9. – P. 31.
 36. Shirinyan A. S. Reactive diffusion kinetics of growth of a new nanophase in a binary diffusion couple during isothermal annealing / **A. Shirinyan**, Y. Bilogorodskyy // Abstracts of International Symposium «Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials (TTK)». – Muenster (Germany). – 2009. – P-28. – P. 113.
 37. Ширинян А. С. Размерно-индуцированный температурный гистерезис при полиморфном превращении металлических частиц нанопорошка Fe – теория и моделирование / **А. С. Ширинян**, Ю. С. Белогородский // Сборник тезисов международной конференции “Современные проблемы физики металлов”. – Киев (Украина). – 2008. – С. 82.
 38. Shirinyan A. Selfsaturation effect in the kinetics of separation of supersaturated binary alloy / **A. Shirinyan**, M. P. Kudyn // Тези IV Міжнародного семінару “Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys”. – Черкаси (Україна). – 2007. – О-13. – P. 64-65.

39. Shirinyan A. 3d Monte-Carlo simulation of phase separation kinetics in a binary metallic alloy with vacancy mediated diffusion / **A. Shirinyan**, Y. Bilogorodskyy // Тези IV Міжнародного семінару “Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys”. – Черкаси (Україна). – 2007. – P-2.8. – P. 127.
40. Shirinyan A. S. Size-Induced Freezing Effect in 2D Monte-Carlo Simulations of Phase Separation Kinetics in Nanoparticles / **A. S. Shirinyan**, D. V. Lubyansky // Тези IV Міжнародного семінару “Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys”. – Черкаси (Україна). – 2007. – P-2.9. – P. 129.
41. Shirinyan A. Application of equilibrium thermodynamics of first order phase transitions to nanosystems / **A. Shirinyan**, M. Wautelet // Abstracts Booklet of IEEE International Conference “NanoSingapore 2006”. – Singapore (Singapore). – 2006. – 68-NSMS-A0126. – P. 348-349.
42. Wautelet M. Phase transitions in binary alloys nanoparticles and nanowires / M. Wautelet, **A. Shirinyan** // Book of Abstracts: The European Materials Research Society Fall Meeting 2006. – Warsaw University of Technology: Warsaw (Poland). – 2006. – Symposium I. – P. 195.
43. Shirinyan A. Phase diagram versus diagram of solubility: what is the difference for nanosystems? / **A. Shirinyan**, A. Gusak, M. Wautelet // Матеріали X міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок” – м. Івано-Франківськ. – 2005 р. – Т. III. – С. 75.
44. Shirinyan A. S. Hysteresis in the process of nucleation and phase separation in an ensemble of small isolated particles / **A.S. Shirinyan**, M. O. Pasichnyy // Тези міжнародної конференції з дифузії в матеріалах DIMAT'2004. – Закопане (Польща). – 2004. – С. 63.
45. Шірінян А. С. Розмірний гістерезис в процесі нуклеації і розпаду нанопорошка / **А. С. Шірінян**, М. О. Пасічний // Тези міжнародної конференції «Нанорозмірні системи: будова – властивості – технології, НАНСИС 2004. – Київ (Україна). – С. 2-38 – С. 111.
46. Shirinyan A. S. Nucleation and separation in supersaturated binary nanoalloys / **A. S. Shirinyan** // Матеріали IX міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок” – м. Івано-Франківськ. – 2003 р. – Т. 2. – С. 67-68.
47. Shirinyan A. S. Nucleation and separation in supersaturated alloys with constraints / **A.S. Shirinyan**, A.M. Gusak // Тези II Міжнародної конференції «Nucleation and non-linear problems in first-order phase transitions, NPT'2002». – Санкт-Петербург (Росія). – 2002. – С. 47.
48. Shirinyan A. S. Effect of concentration depletion on kinetics of intermediate phase formation in the supersaturated alloy / **A.S. Shirinyan**, M. O. Pasichnyy // Тези II Міжнародного семінару «Diffusion and diffusional phase transformations in alloys, DIFTRANS» – Черкаси (Україна). – 2001. – PIII-1. – С. 53.

АНОТАЦІЯ

Шірінян А. С. Зміна фізико-хімічних властивостей наноматеріалів у розмірно-залежних фазових перетвореннях першого роду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОНмолодьспорту України, Київ, 2012.

У дисертації теоретично обґрунтовано зміну властивостей твердих наноматеріалів у розмірно-залежних фазових перетвореннях першого роду; встановлено кореляційні співвідношення між властивостями нових нанофаз і розміром наноматеріалу.

Розраховано фазові діаграми бінарних наносистем і показано, що криві розчинності не відповідають умові термодинамічної рівноваги. Адаптовано понятійний апарат фізики твердого тіла щодо фазових перетворень першого роду з перерозподілом концентрації до наносистем.

Виконано опис процесів температурного циклування багатокомпонентних нанопорошків, що зазнають фазове перетворення першого роду. Запропоновано співвідношення для температурного гістерезису $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ перетворення нанопорошків Fe в інтервалі температур циклування 800 К-1450 К.

Показано можливість концентраційного «самонасичення» в кінетиці фазового розділення метастабільного бінарного сплаву, що знаходиться в постійних зовнішніх умовах.

Обґрунтовано розмірні залежності потенціальної енергії взаємодії сусідніх атомів в об'ємі наноматеріалу за нульових температур й дифузійних коефіцієнтів атомів у нанофазах. Застосовано такий результат у термодинамічних розрахунках і побудові діаграм фаз металевих наносистем Bi-Sn і Bi-Pb.

Вирішено проблему опису реакційної дифузії в дифузійній парі, що враховує розмірну залежність коефіцієнтів дифузії й приводить до немонотонних режимів зміни показника швидкості росту прошарку нової нанофази.

Ключові слова: термодинаміка, кінетика, фазове перетворення, розмірний ефект, діаграма фаз, температурний гістерезис, самонасичення, міжатомна взаємодія, реакційна дифузія.

АННОТАЦИЯ

Ширинян А. С. Изменение физико-химических свойств наноматериалов в размерно-зависимых фазовых превращениях первого рода. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОНмолодежьспорта Украины, Киев, 2012.

В диссертации теоретически обоснованы изменения свойств твердых наноматериалов в размерно-зависимых фазовых превращениях первого рода; установлены корреляционные соотношения между свойствами новых фаз и размерами наноматериалов.

Путем термодинамических расчетов впервые обнаружено, что кривые солидус и ликвидус на фазовых диаграммах бинарных наносистем не отвечают условию термодинамического равновесия и показывают лишь начало фазового превращения. Этот результат обусловил разделение понятий наноразмерной «диаграммы растворимости» и «фазовой диаграммы» и рассмотрение кривых солидус и ликвидус в качестве кривых растворимости. Построена размерно-зависимая «диаграмма растворимости» наносистемы Cu-Ni, получены петли равновесных состояний для промежуточных двухфазных зон и показана возможность полного исчезновения двухфазных зон для изолированной наночастицы.

Решена проблема фундаментального описания температурного гистерезиса фазового превращения многокомпонентного нанопорошка с перераспределением состава и в случае полиморфного превращения. Показана возможность наложения размерно-зависимого кинетического гистерезиса на размерно-зависимый термодинамический гистерезис, которая приводит к тому, что ширина петли гистерезиса объемной доли новой фазы становится независимой от размеров наносистемы в широком интервале размеров. Выполнен расчет температурного циклирования в интервале температур 800 К–1450 К и предложены корреляционные соотношения для структурного $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ превращения, которые связывают в неизотермической постановке размер нанопорошка, скорость циклирования, ширину петли объемной доли новой фазы.

В кинетике эволюции метастабильного гетерофазного сплава, который находится при постоянных внешних условиях, получен результат о возможности эффекта концентрационного «самонасыщения», когда происходит рост концентрации растворенных атомов, соответствующих новой фазе, уменьшение среднего и критического радиусов зародышей новой фазы.

Компьютерные модели процессов с фазовыми и химическими превращениями изолированных наночастиц на основе Монте-Карло моделирования обнаруживают замедление кинетики роста новой фазы в наносистеме и степенной закон роста среднего объема кластера новой фазы на начальной стадии распада.

Выдвинуты и подтверждены гипотезы о наличии размерных зависимостей: 1) потенциальной энергии взаимодействия ближайших атомов внутри наноматериала при нулевых температурах и 2) коэффициента диффузии атомов в наноматериалах.

Результаты позволили предложить метод построения фазовых диаграмм наносистем, который учитывает размерную зависимость энергии межатомного

взаимодействия и может быть использован в качестве метода CALPHAD для твердых наноматериалов. Рассчитаны и построены диаграммы нанофаз реальных бинарных металлических пленок систем Bi-Sn и Bi-Pb.

Наличие размерной зависимости диффузионных коэффициентов позволило модифицировать классическую теорию роста новой промежуточной нанофазы на контакте твердых тел. Получено, что в зависимости от типа функциональной размерной зависимости кинетических коэффициентов от толщины прослойки новой нанофазы показатель скорости роста может расти или уменьшаться немонотонно.

Ключевые слова: термодинамика, кинетика, фазовое превращение, размерный эффект, диаграмма фаз, температурный гистерезис, самонасыщение, межатомное взаимодействие, реакционная диффузия.

ABSTRACT

Shirinyan A. S. The change of the physical and chemical properties of nanomaterials in size-dependent first order phase transformations. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences by speciality 01.04.07 – solid state physics. Taras Shevchenko Kyiv National University of the Ministry of Education and Science, Youth and Sport of Ukraine, Kyiv, 2012.

Change of properties of solid nanomaterials in size-dependent first order phase transformations is theoretically substantiated in the dissertation. Correlations between the properties of the new nanophases and size of nanomaterials are defined.

Phase diagrams of binary nanosystems are calculated. The author shows that solidus and liquidus curves do not correlate to thermodynamic equilibrium. The scientific definitions of solid state physics regarding first order phase transformations with concentration redistribution are adapted to nanosystems.

The processes of multicomponent nanopowder thermal cycling under the first order phase transformation are described. We offer the proportion for thermal hysteresis of $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ transformations of Fe nanopowders within the cycling temperature interval 800 K-1450 K.

The possibility of concentration ‘self-saturation’ effect in kinetics of phase separation of metastable binary alloy under the constant external conditions is shown.

The size dependence for potential energy of the interaction between neighbour atoms in nanomaterials at zero temperatures and for diffusion coefficients of atoms in nanophases is substantiated. The result has been applied for thermodynamic calculations and designing diagrams of metallic Bi-Sn and Bi-Pb nanosystems phases.

The problem of new nanosized phase growth kinetics in a binary diffusion couple is solved taking into account the size dependence of the diffusion coefficients. It is shown that the growth rate index for the new nanophase layer may be nonmonotonous in time.

Keywords: thermodynamics, kinetics, phase transformation, size effect, phase diagram, thermal hysteresis, self-saturation, atomic interaction, reactive diffusion.