

ЭВОЛЮЦИЯ КЛАСТЕРОВ НОВОЙ ФАЗЫ НА НАЧАЛЬНЫХ ЭТАПАХ РАСПАДА БИНАРНОГО СПЛАВА В МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕОРИИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Н. ПАСИЧНЫЙ,¹ А. ШИРИНЯН,² J. SCHMELZER³

¹Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого
(Бульв. Т. Шевченко 81, Черкассы 18031; e-mail: pasichnyy@ukr.net)

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
(Просп. Академика Глушкова, 2, корпус 1, Киев 03680; e-mail: aramshirinyan@ukr.net)

³Институт физики университета г. Росток
(Wismarsche Str. 43-45, 18051, Rostock, Germany; e-mail: juern-w.schmelzer@uni-rostock.de)

УДК 538.9
©2011

В работе рассмотрена термодинамика и кинетика начальных стадий распада в пересыщенном бинарном твердом растворе в рамках модифицированной теории зародышеобразования новой фазы. Удельная поверхностная энергия рассматривается как функция интенсивных параметров состояния как кластера так и матрицы, что позволяет описывать кластеры критических, докритических и закритических размеров единым образом. Анализ выполнен в два этапа. На первом этапе определены оптимальные зависимости составов кластеров новой фазы от размеров путем анализа макроскопических уравнений роста зародышей. На втором этапе решено кинетическое уравнение для описания эволюции функции распределения кластеров новой фазы по размерам вдоль оптимальной линии составов. Исследовано влияние различных кинетических факторов на поведение функции распределения и характеристики кластеров новой фазы. Полученные распределения демонстрируют возможность наличия бимодальных распределений по размерам кластеров новой фазы.

1. Введение

Огромный экспериментальный материал, накопленный в области теории фазовых превращений, происходящих в твердых телах, не может быть осознан без теоретических исследований и моделирования процессов. С учетом интенсивного развития вычислительной техники метод численного моделирования процессов с фазовыми превращениями становится важнейшим при решении задачи исследования природы физических свойств тел для создания новых веществ с заранее заданными физическими характеристиками. В этом отношении особую роль играют фазовые превращения первого рода, и в частности распад сплавов.

В теории и экспериментах различают три последовательные стадии распада сплавов: нуклеация (или зародышеобразование), стадия независимого роста частиц новой фазы и коалесценция (или стадия остwaldовского дозревания) [1–4]. На первой стадии метастабильный однородный сплав переходит в двухфазный (гетерогенный) путем зарождения частиц новой фазы и одновременного роста уже сформировавшихся закритических кластеров. На второй стадии объем новой фазы растет за счет роста закритических кластеров, при этом количество последних почти не изменяется. Зародыши растут независимо до тех пор, пока диффузионные области разных частиц новой фазы не начнут перекрываться или пересыщение станет несколько малым, что это не позволит дальнейший рост всех кластеров. Последняя стадия эволюции частиц новой фазы при распаде – коалесценция, известная уже давно в экспериментах – впервые была описана качественно Оствальдом. На этой стадии объемная доля новой фазы приблизительно постоянна, пересыщение становится очень малым, а процесс сопровождается увеличением в размере больших частиц за счет растворения и исчезновения мелких зародышей. Коалесценция для бесконечно малых пересыщений описывается решением Лифшица–Слезова–Вагнера (ЛСВ), где предполагается, что частицы новой фазы настолько далеко друг от друга, что их взаимодействие происходит только через матрицу. Теория ЛСВ определяет закон роста зародышей и приводит к унифицированной функции распределения частиц новой фазы по размерам. В то же время, в связи с необходимостью учета свойств критических, докри-

тических и закритических кластеров, которые могут зависеть от их размеров и состава, проблема описания начальных стадий распада в многокомпонентных средах остается нерешенной и актуальной [5–9].

В представленной работе рассмотрено обобщение подхода Гиббса на случай гомофазных флуктуаций для описания кинетики фазового перехода первого рода при распаде бинарного раствора. Данной тематике посвящен целый ряд работ [10–13]. В этих работах показано, что в процессе роста частицы новой фазы могут иметь состав, отличающийся как от состава в растворе, так и от состава новой макроскопической фазы, а критический размер, барьер зародышеобразования и скорость зарождения могут отличаться от соответствующих параметров, определенных классической теорией Гиббса гетерогенных систем.

Целью представленной работы является исследование основных термодинамических и кинетических характеристик бинарной системы на начальной стадии нуклеации новой фазы на основе теоретических предположений и численного моделирования соответствующих кинетических уравнений. Мы покажем, что могут реализовываться ситуации, когда на переходных стадиях нуклеации и роста новой фазы распределение частиц по размерам становится бимодальным.

Статья построена следующим образом. Сначала мы кратко рассмотрим постановку задачи в термодинамическом приближении (раздел 2). Затем решим проблему описания зависимости состава в новой фазе от размеров (раздел 3). Далее в модели среднего поля запишем основные кинетические уравнения и исследуемые величины, приведем алгоритм расчета (раздел 4). В последней части будет представлен основной результат такой задачи для случая неизменного начального пересыщения (раздел 5) и заключительные замечания (раздел 6).

2. Термодинамическое приближение – модифицированная теория зародышеобразования Гиббса

Представим себе, что двухкомпонентная система переведена в метастабильное состояние между кривыми бинодали и спинодали. В таких условиях должен рано или поздно произойти распад системы, который начнется с зародышеобразования новой фазы с последующим ростом таких частиц. Растущие кластеры новой фазы будут отличаться по составу от исходной матрицы и в процессе эволюции приобретут состав и структуру новой фазы.

Классическая теория Гиббса зародышеобразования (КТЗ) определяет характеристики критического зародыша новой фазы в приближении гетерофазных флуктуаций и составов, отличающихся от родительской [14]. При использовании КТЗ в описании фазообразования, свободная энергия системы приближенно рассматривается в одномерном пространстве размеров зародышей новой фазы, причем такое включение новой фазы обладает всеми макроскопическими свойствами новообразованной фазы (с постоянным поверхностным натяжением и удельной свободной энергией). Классическое приближение может быть оправдано лишь в том случае, если линейные размеры зародыша много больше, чем толщина поверхностного слоя. Но линейный размер зародыша – не параметр теории, он сам определяется из условия максимума энергии всей системы. Более того, классическое приближение часто оказывается неточным для количественного описания. Примером может служить конденсация из паровой фазы (где все данные известны с хорошей точностью), для которой эмпирически найденные и вычисленные согласно КТЗ скорости нуклеации отличаются на несколько порядков (для нонана (C_9H_{20}) это отличие составляет пять порядков [15]). КТЗ, основанная на приближении Гиббса резкой границы раздела между зародышем и метастабильной родительской фазой, предсказывает ненулевой энергетический барьер превращения для любых переохлаждений и оказывается неверной для описания спинодального распада. Уже Гиббс понимал, что капиллярное приближение некорректно для малых частиц новой фазы и поэтому ввел поверхностное натяжение, зависящее от кривизны поверхности. Эта идея впоследствии была развита в работах Толмана введением дополнительного параметра [15, 16]. Однако определение дополнительного параметра тоже наталкивается на ряд проблем, так как он меняется с пересыщением (размером) и даже знак параметра тоже вызывает сомнение [17].

По мнению авторов, целый ряд перечисленных проблемных вопросов может быть разрешен, если воспользоваться недавно предложенной модифицированной теорией зародышеобразования, в рамках которой для кластеров новой фазы задается зависимость поверхностной энергии зародыша от концентраций внутри зародыша и в матрице [10–13]. Существенным отличием такого рассмотрения от классического подхода Гиббса является то, что принимаются в расчет кластеры произвольного состава и размера. В рамках такой модификации определяются составы всех зародышей всех размеров, а результиру-

ющая кривая составов называется оптимальной траекторией. Полученные траектории позволяют перейти от решения двухмерной задачи к квазиодномерному анализу. В общем случае необходимо решать двухмерную задачу в пространстве количества атомов определенного сорта [18].

Рассмотрим сначала термодинамику распада пересыщенного бинарного твердого раствора, идущего путем зарождения и роста кластеров новой α -фазы в матрице родительской β -фазы. Изменение потенциала Гиббса системы при появлении частицы новой фазы в этом случае имеет классический вид [10–13]:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sigma A, \quad (1)$$

где n – количество атомов в зародыше новой фазы, состоящего из n_1 атомов первого компонента и n_2 атомов второго компонента, $\Delta\mu$ – термодинамический стимул преобразования в расчете на один атом зародыша, σ – плотность поверхностной энергии раздела фаз, A – площадь поверхности.

Термодинамический стимул фазового превращения представлен выражением для регулярного твердого раствора [10–13, 19]:

$$\Delta\mu = -k_B T f(x_\alpha, x_\beta), \quad (2)$$

$$f(x_\beta, x_\alpha) = (1 - x_\alpha) \left[\ln \left(\frac{1 - x_\alpha}{1 - x_\beta} \right) + 2 \frac{T_c}{T} (x_\alpha^2 - x_\beta^2) \right] + x_\alpha \left\{ \ln \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta} \right) + 2 \frac{T_c}{T} [(1 - x_\alpha)^2 - (1 - x_\beta)^2] \right\}. \quad (3)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, T_c – критическая температура купола распада, x_α – состав зародыша новой фазы, x_β – состав родительской фазы.

Для упрощения будем считать зародышей новой α -фазы сферическими и с самого начала пренебрегать эффектами, связанными с упругими деформациями, и их энергетическим вкладом. В данной работе рассмотрим начальные этапы распада, когда еще можно пренебречь истощением среды и считать средний состав родительской β -фазы постоянным. Удельная поверхностная энергия зависит от разности составов новой и родительской фаз [11, 12] и имеет вид квадратичной зависимости:

$$\sigma = \tilde{\sigma} (x_\alpha - x_\beta)^2. \quad (4)$$

Изложенный далее термодинамический анализ представлен для параметров: $\frac{T}{T_c} = 0,7$; $\frac{\tilde{\sigma} c_\alpha^{2/3}}{k_B T} = 0,53$, где

c_α – объемная плотность (количество атомов в единице объема) новой фазы; $x_\beta = 0,17$. Для указанных параметров количество атомов в критическом зародыше составляет $n_{1c} = 36,25$ атомов первого сорта и $n_{2c} = 62$ атомов второго сорта. Само значение барьера составляет $\Delta G_c = 3,86 k_B T$, а состав критического зародыша – $x_{\alpha c} = 0,61$.

Термодинамический стимул для выбранных параметров и поверхность изменения потенциала Гиббса системы при образовании зародыша новой фазы представлены на рис. 1. Область родительской фазы представляет собой “ложбину” (“Narrow”) (правая часть рис. 1,б) и проходит по лучу состава x_β . Характерным признаком “ложбины” является нулевое изменение потенциала Гиббса (1) вдоль нее и состав, соответствующий родительской фазе. Новая фаза представлена “долиной” (“Valley”) (левая часть рис. 1,б), в которой изменение потенциала Гиббса отрицательно для больших размеров. Нуклеация частиц новой фазы представляет собой флуктуационный переход зародышей из “ложбины” родительской фазы в “долину” новой фазы путем преодоления энергетического барьера (седловая точка K на рис. 1,б). Рост частиц новой фазы можно представить некоей кривой на поверхности изменения потенциала Гиббса. Эта кривая для зародышей малого размера должна соответствовать составу родительской фазы, а для больших размеров – составу макрофазы. При этом предполагается, что такая траектория проходит через критическую точку, которая соответствует седловой точке (“Saddle Point”) поверхности изменения потенциала Гиббса системы. Вопрос, который нас интересует, состоит в том, какой путь преодоления барьера будет оптимальным для всех зародышей.

3. Нахождение оптимальных концентраций в зародышах разных размеров

Оптимальная траектория находится путем решения системы уравнений роста и растворения зародышей в закритической и докритической областях соответственно:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\omega_{n_i, n_i+1}^{(+)} \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta G(n_1, n_2)}{\partial n_i}, \quad (5)$$

где t – время. Индекс i соответствует сорту атома и принимает два значения для бинарного случая. Частота присоединения атомов i -го компонента $\omega_{n_i, n_i+1}^{(+)}$ определяется выражением [10–13, 19]:

$$\omega_{n_i, n_i+1}^{(+)} = \frac{D_i^*}{a_\beta^2} 4\pi R^2 c_{i\beta}^{(s)}, \quad (6)$$

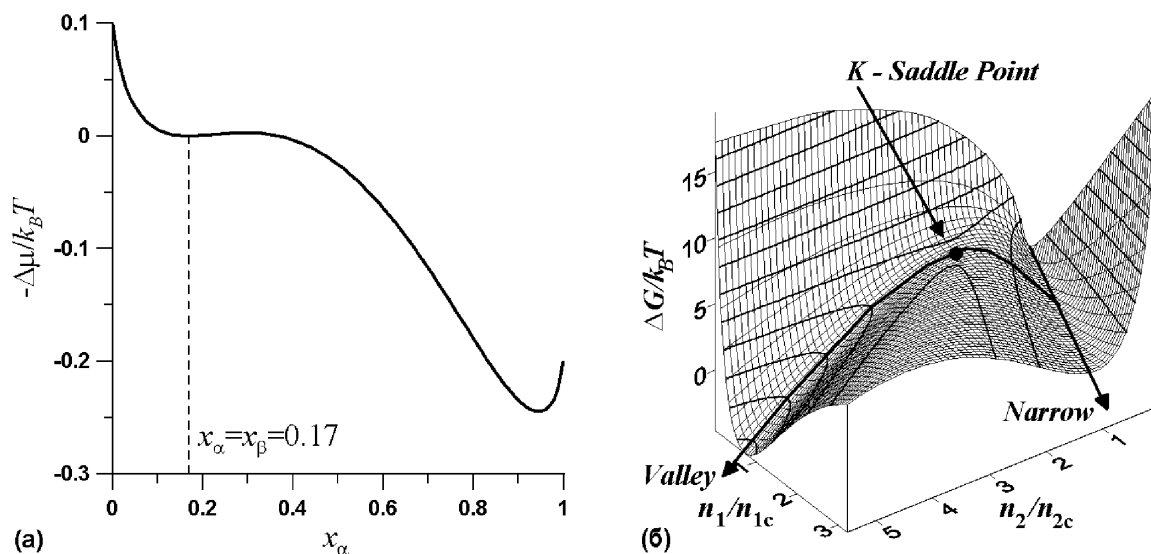


Рис. 1. Зависимость термодинамического стимула преобразования от состава зародыша новой фазы (а); поверхность изменения потенциала Гиббса системы при образовании зародыша новой фазы как функция количества атомов первого и второго сорта соответственно (б). *K* – седловая точка (“Saddle Point”), соответствующая критическому зародышу и барьеру зародышеобразования

где D_i^* – коэффициент диффузии i -го компонента непосредственно вблизи поверхности зародыша, R – радиус частицы, a_β определяется соотношением $\frac{4}{3}\pi(a_\beta)^3 = \frac{1}{c_\beta}$, c_β – объемная плотность родительской фазы. Объемная плотность i -го компонента вблизи поверхности зародыша $c_{i\beta}^{(s)}$ определяется из условия квазистационарности:

$$c_{i\beta}^{(s)} = \frac{c_{i\beta}}{1 + \frac{D_i^* R}{D_i a_\beta}}, \quad (7)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го компонента в объеме родительской фазы, $c_{i\beta}$ – объемная плотность i -го компонента в родительской фазе.

Для упрощения будем считать, что коэффициенты диффузии i -го компонента непосредственно вблизи поверхности зародыша и в объеме родительской фазы равны $D_i^* = D_i$, а также равны объемные плотности родительской и новой фазы $c_\beta = c_\alpha$.

Вычисление оптимальной траектории по системе (5) начинается с критической точки и ее окрестности и выполняется независимо для докритической и закритической областей. Расчеты в закритическую область ограничиваются лишь размером вычислительной схемы или вычислительной мощностью ЭВМ (порядка 10^8 атомов). В докритической области траектория заканчивается точкой на прямой, соответствующей концентрации родительской фазы $x_\beta = 0,17$. В этой точке кластер содержит количество ато-

мов $n_0 = n_{10} + n_{20}$, где n_{10} , n_{20} – количество атомов первого и второго сортов соответственно.

Рассмотрим влияние диффузионных подвижностей атомов на форму зависимости линий оптимальных составов (рис. 2). Как видно из представленных результатов, различие между траекториями в докритической области очень существенно и почти незначительно для закритических зародышей. Более того, можно видеть, что для рассмотренных случаев $\frac{D_1}{D_2} = 1$ и $\frac{D_1}{D_2} = 10$ зависимости состава x_α от количества атомов n являются неоднозначными, что указывает на возможность существования зародышей одинаковых размеров (с равными $n = n_1 + n_2$), но разных составов (с разными n_1 , n_2 , x_α).

Полученное неоднозначное соответствие составов и размеров кластеров новой фазы может стать “камнем преткновения” при рассмотрении кинетики процесса распада. Поэтому в последующем анализе мы перейдем к рассмотрению квазиодномерной задачи в пространстве количества атомов второго сорта n_2 (которого в системе меньше всего) при известных соотношениях составов для кластеров всех размеров согласно полученным оптимальным траекториям (рис. 3). Это позволит корректно записать кинетическое уравнение для эволюции функции распределения кластеров и фактически учесть распределение зародышей не только по размеру, но и по составу.

Заслуживает внимания также следующее интересное обстоятельство, которое наблюдается для случа-

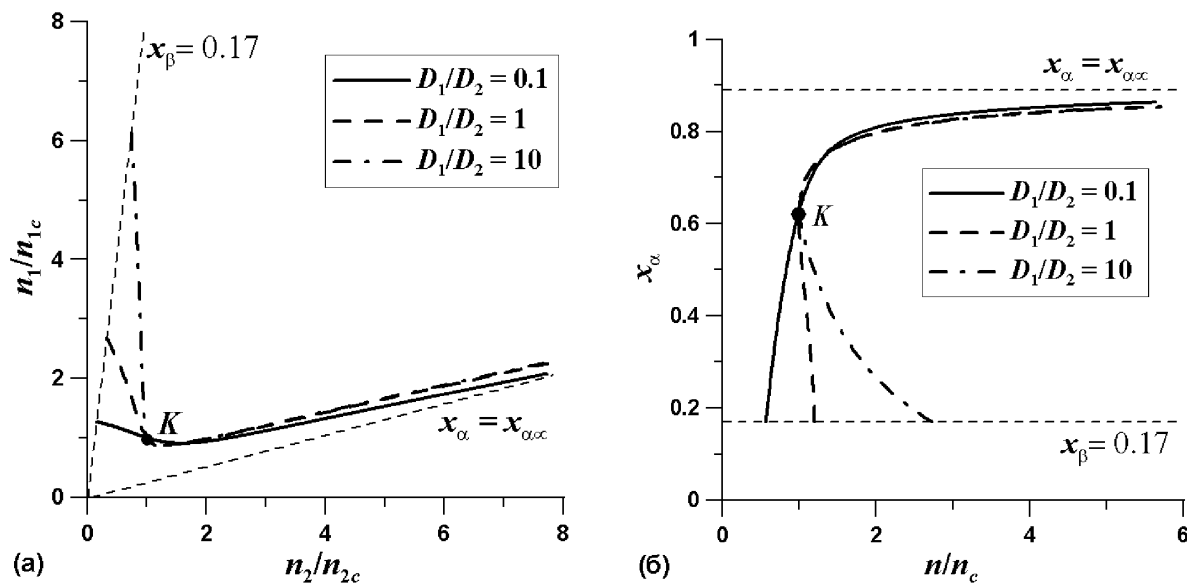


Рис. 2. Оптимальные траектории, вычисленные для разного соотношения коэффициентов диффузии компонентов в матрице (а); зависимости состава зародышей новой фазы от общего количества атомов в зародыше, определенные вдоль оптимальных траекторий для разного соотношения коэффициентов диффузии компонентов в матрице (б). Точка K показывает характеристики критического зародыша. Пунктирная прямая $x_\beta = 0,17$ соответствует составу родительской фазы. Пунктирная прямая $x_\alpha = x_{\alpha\infty}$ соответствует равновесному составу новой макрофазы после завершения распада

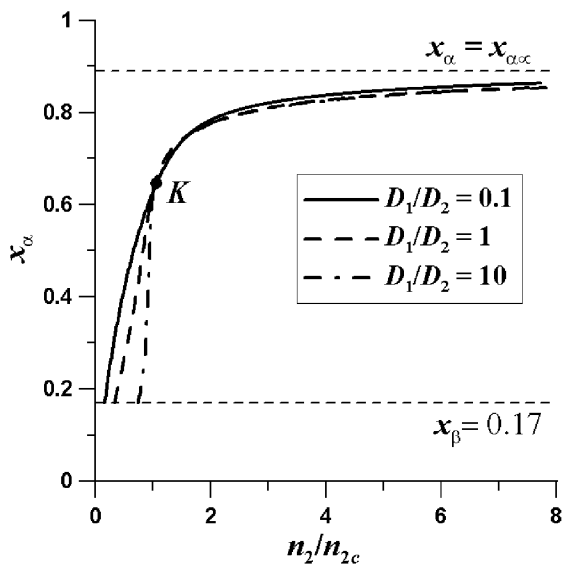


Рис. 3. Зависимости состава зародышей новой фазы от количества атомов второго компонента, определенные вдоль оптимальной траектории для разного соотношения коэффициентов диффузии компонентов в матрице: $\frac{D_1}{D_2} = 0,1$, $\frac{D_1}{D_2} = 1$ и $\frac{D_1}{D_2} = 10$

ев высоких подвижностей первого компонента. Если сравнить полученные оптимальные траектории относительно критической точки (точка K на рис. 2), то

можно видеть, что существуют докритические зародыши новой фазы, значительно отличающиеся от состава критического кластера, размеры которых больше критического (линия состава, идущая левее и выше точки K на рис. 2,а) для $\frac{D_1}{D_2} = 10$. В таких докритических зародышах $n > n_c$, $n_1 > n_{1c}$, $n_2 < n_{2c}$.

4. Эволюция кластеров новой фазы

Для описания кинетики фазового перехода рассмотрим функцию распределения $N(n_1, n_2, t)$, которая представляет собой количество зародышей новой фазы в единице объема сплава в момент времени t , состоящих из n_1 атомов первого компонента и n_2 атомов второго сорта. Для использования кинетического уравнения типа “master-equation” необходимо, чтобы процесс роста происходил пошагово (“step-by-step”) путем присоединения или отсоединения отдельных структурных составляющих. Оптимальная траектория связывает между собой соотношение компонентов в зародышах новой фазы $n_1 = n_1(n_2)$. Это дает возможность перейти к рассмотрению функции распределения зародышей по количеству атомов какого-то одного сорта, поскольку количество второго компонента определяется оптимальной траекторией. Используем для дальнейшего анализа функцию распределения зародышей по количеству ато-

мов второго компонента $N(n_2, t)$, в этом случае мы имеем однозначные зависимости $n_1(n_2)$ и $x_\alpha(n_2)$ (рис. 3).

Эволюция функции распределения кластеров новой фазы по размерам вдоль оптимальной траектории определяется кинетическим уравнением типа “master-equation” [19]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(n_2, t)}{\partial t} = & \tilde{\omega}_{n_2-1, n_2}^{(+)} N(n_2 - 1, t) - \tilde{\omega}_{n_2, n_2+1}^{(+)} N(n_2, t) + \\ & + \tilde{\omega}_{n_2, n_2+1}^{(+)} N(n_2 + 1, t) \exp \frac{\Delta G(n_2 + 1) - \Delta G(n_2)}{k_B T} - \\ & - \tilde{\omega}_{n_2-1, n_2}^{(+)} N(n_2, t) \exp \frac{\Delta G(n_2) - \Delta G(n_2 - 1)}{k_B T}. \end{aligned} \quad (8)$$

Хотя уравнение (8) и выражено через количество атомов второго компонента n_2 , для частоты присоединения атомов $\tilde{\omega}_{n_2, n_2+1}^{(+)}$ нужно учитывать соотношение между частотами присоединения атомов обоих компонентов вдоль полученной траектории [13]:

$$\tilde{\omega}_{n_2, n_2+1}^{(+)} = \frac{v_{2\alpha}^2}{\sum_{j=1}^2 \frac{v_{j\alpha}^2}{\omega_{n_j, n_j+1}^{(+)}}, \quad (9)$$

где величины $v_{i\alpha} = \frac{dn_i}{dn}$ характеризуют изменение состава x_α кластера новой фазы с изменением общего количества атомов в нем и вычисляются вдоль оптимальной траектории составов.

Для численного решения задачи (8) использованы следующие начальные и граничные условия:

$$N(n_2, 0) = \begin{cases} N_0, & n_2 = n_{20}, \\ 0, & n_2 > n_{20}, \end{cases} \quad (10)$$

$$N(n_{20}, t) = N_0, \quad (11)$$

где n_{20} – минимальное значение количества атомов второго сорта в зародыше новой фазы, которое находится при вычислении оптимальной траектории в докритической области, N_0 – константа.

Полученная система уравнений (1)–(4) и (8)–(11) позволяет получить самосогласованное решение и построить функции распределения $N(n_2, t)$ кластеров новой фазы по размерам для разных времен. Решение задачи определялось с помощью конечноразностной схемы Эйлера. Для упрощения модели был осуществлен переход к безразмерному времени $\tau = \frac{4\pi D_2^* c_\beta}{a_\beta^2} \left(\frac{3}{4\pi c_\alpha}\right)^{2/3} t$.

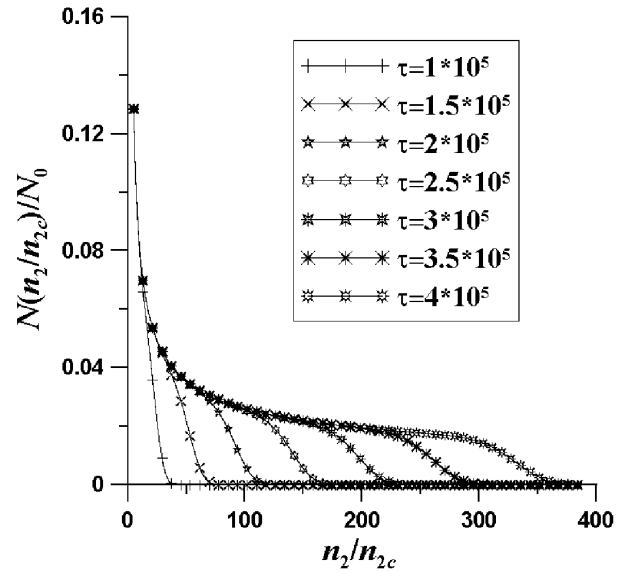


Рис. 4. Эволюция функции распределения частиц новой фазы по количеству атомов второго компонента в них для случая $\frac{D_1}{D_2} = 0, 1$. Функция распределения определяется соотношением $N\left(\frac{n_2}{n_{2c}}\right) = N(n_2) n_{2c}$

5. Результаты и обсуждение решений кинетической задачи

Эволюция функции распределения зародышей новой фазы для частного случая $\frac{D_1}{D_2} = 0, 1$ представлена на рис. 4. В последующем изложении переменную времени τ при обозначении функции распределения будем упускать. Функции распределения по количеству атомов $N(n)$ или $N(n_2)$ являются монотонно убывающими и развиваются в сторону больших размеров. Максимум на левой границе соответствует докритическим зародышам и определяется граничным условием (11).

Полученные распределения могут быть представлены зависимостями в других единицах: в пространстве размеров, в пространстве объемов и т. д. Интересным является представление функции распределения $N(R)$ по размерам (радиусам) частиц новой фазы, где $N(R) = 4\pi R^2 c_\beta N(n)$. В отличие от распределений $N(n)$ по количеству атомов внутри зародыша функции распределения $N(R)$ по размерам имеют максимум в закритической области (рис. 5). Со временем этот максимум смещается направо и растет по абсолютному значению. Приведенные результаты для эволюции функции распределения качественно не отличаются от полученных ранее [19, 20].

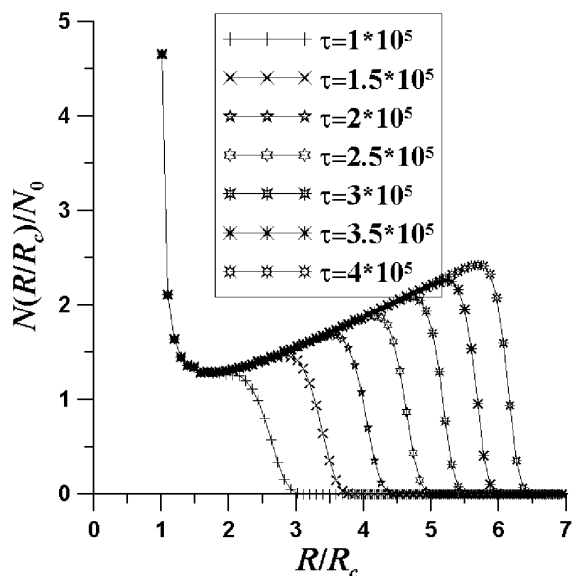


Рис. 5. Эволюция функции распределения частиц новой фазы по радиусам для случая $\frac{D_1}{D_2} = 0, 1$, где R_c – радиус критического зародыша

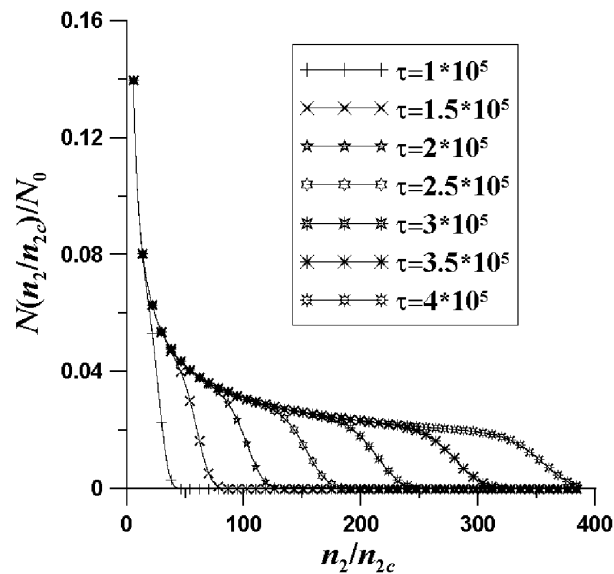


Рис. 6. Эволюция функции распределения частиц новой фазы по количеству атомов второго компонента в них для случая $\frac{D_1}{D_2} = 10$

Исследуем влияние различных кинетических факторов на поведение функции распределения и характеристики кластеров новой фазы. Интересным оказывается случай высокоподвижного первого компонента: $\frac{D_1}{D_2} = 10$. Для этого случая мы воспользовались профилями составов (рис. 2, 3) и получили соответствующее решение. Вид функции распределения существенно зависит от выбора пространства переменных. В частности, в пространстве числа атомов n_2 второго сорта поведение функции распределения частиц новой фазы (рис. 6) аналогичное предыдущему (рис. 4).

В то же время, вид функции распределения частиц $N(R)$ по радиусам имеет существенное отличие. В области размеров, больших критического, присутствуют два максимума (рис. 7, а), поэтому мы называем такой вид функции распределения бимодальным. Указанную бимодальность имеет также функция распределения объема новой фазы по размерам $V(R) = \frac{n}{n_c} N(R)$ (рис. 7, б). Особенность указанной бимодальности состоит в том, что первый максимум соответствует закритическим по размерам и докритическим по составу зародышам $x_\alpha < x_{\alpha c}$, а второй – закритическим и по размерам и по составам $x_\alpha > x_{\alpha c}$. Рассмотрим эту особенность с точки зрения эволюции частиц новой фазы. Докритический зародыш возникает с составом, близким к составу родительской фазы $x_\alpha \approx x_\beta$ и размером $n > n_c$,

затем в процессе эволюции происходит увеличение концентрации второго компонента в нем с одновременным уменьшением размеров (рис. 2), за счет того, что более подвижные атомы первого сорта покидают зародыш. Так происходит до тех пор, пока он не достигнет критической области. В закритической области увеличение размеров происходит одновременно с увеличением концентрации. Детальный анализ функции распределения в пространстве радиусов показывает, что максимум для $n_2 < n_{2c}$ не меняется во времени, поскольку устанавливается стационарное распределение докритических зародышей. Второй максимум, отвечающий закритическим частицам $n_2 > n_{2c}$, смещается в сторону больших размеров и растет по абсолютному значению.

Таким образом, рассматриваемый здесь механизм может привести к бимодальным функциям распределения кластеров новой фазы по размерам уже на начальной стадии фазового перехода.

6. Заключительные замечания

В работе выполнено моделирование поведения функции распределения частиц новой фазы при фазовом превращении первого рода (распаде) в бинарном пересыщенном твердом растворе. Модель использует обобщенную теорию Гиббса зарождения

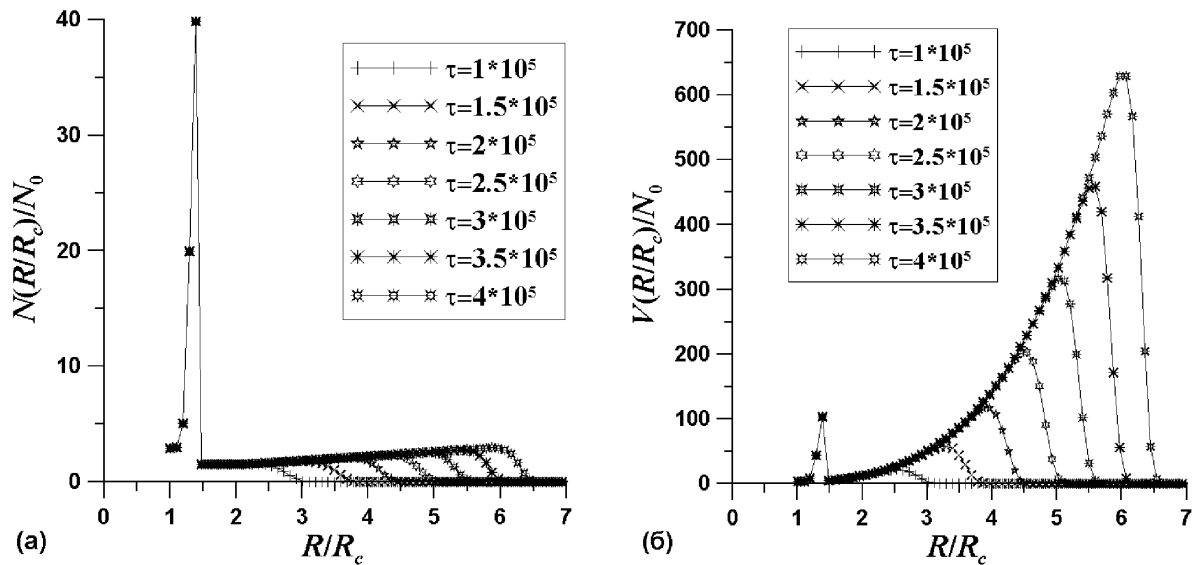


Рис. 7. Эволюция функции распределения по относительным размерам для случая $\frac{D_1}{D_2} = 10$: распределение частиц новой фазы (а); распределение объема новой фазы (б)

для нахождения оптимальных составов кластеров новой фазы. Такое приближение в кинетике процесса может давать бимодальные функции распределения (без учета нулевой точки) и показывает возможность существования бимодальности функций распределения, связанной с изменением состава зародышей новой фазы на этапе зарождения. Вопрос экспериментального подтверждения приведенных теоретических результатов остается пока открытым.

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

1. Я.Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
2. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, Ленинград, 1975).
3. V.V. Slezov and J.W.P. Schmelzer, *Annals of the Selected Papers Presented and/or Prepared in the Course of the Research Workshop Nucleation Theory and Application*, edited by J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, and V.B. Priezhev (JINR Publishing Department, Dubna, 1999).
4. A.S. Shirinyan and M.O. Pasichny, *Bulletin of Cherkassy State University: Physics* **36-37**, 51 (2002).
5. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, *ФТТ* **1**, 1401 (1959).
6. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика* (Наука, Москва, 1979).
7. M. Tokuyama and Y. Enomoto, *Physical Review Letters* **69**, 312 (1992).
8. А.С. Ширинян, М.П. Кудин, *Металлофизика и Новейшие Технологии* **29**, 1537 (2007).
9. А.С. Ширинян, М.П. Кудин, *УФЖ* **53**, 50 (2008).
10. V.G. Baidakov, G.Sh. Boltachev, and J.W.P. Schmelzer, *J. Colloid Interf. Sci.* **231**, 312 (2000).
11. J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, and J. Moeller, *J. Chem. Phys.* **121**, 6900 (2004).
12. A.S. Abyzov and J.W.P. Schmelzer, *J. Chem. Phys.* **127**, 114504 (2007).
13. J.W.P. Schmelzer, A.R. Gokhman, and V.M. Fokin, *J. Colloid Interf. Sci.* **272**, 109 (2004).
14. J.W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad. Sci.* **3**, 343 (1875–1878).
15. L. Granasy, *Solid State Phenomena* **56**, 67 (1997).
16. K.F. Kelton. *Solid State Physics* **45**, 75 (1991).
17. V.M. Fokin and E.D. Zanutto, *J. Non-Cryst. Sol.* **265**, 105 (2000).

18. A.S. Abyzov, J.W.P. Schmelzer, A.A. Kovalchuk, and V.V. Slezov, *J. Non-Cryst. Sol.* **356**, 2915 (2010).
19. V.V. Slezov, *Kinetics of First-Order Phase Transitions* (Wiley, Berlin-Weinheim, 2008).
20. J. Bartels, F. Schweitzer, and J. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Sol.* **125**, 129 (1990).

Получено 26.07.10

ЕВОЛЮЦІЯ КЛАСТЕРІВ НОВОЇ ФАЗИ НА ПОЧАТКОВИХ
ЕТАПАХ РОЗПАДУ БІНАРНОГО СПЛАНУ
У МОДИФІКОВАНІЙ ТЕОРІЇ
ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

М. Пасичный, А. Ширинян, J. Schmelzer

Резюме

У роботі розглянуто термодинаміку і кінетику початкових стадій розпаду в пересиченому бінарному твердому розчині у рамках модифікованої теорії зародкоутворення нової фази. Питому поверхневу енергію розглянуто як функцію інтенсивних параметрів стану як кластера, так і матриці, що дозволяє описувати кластери критичних, докритичних і закритичних розмірів єдиним чином. Аналіз проведено у два етапи. На першому етапі визначено оптимальні залежності складу кластерів нової фази від розмірів шляхом аналізу макроскопічних рівнянь росту зародків. На другому етапі розв'язано кінетичне рівняння для опису еволюції функції розподілу кластерів нової фази за розмірами вздовж оптимальної лінії складу. Досліджено вплив різних кінетичних факторів на поведінку функції розподілу і характеристики кластерів нової фази. Отримані розподіли демонструють можливість наявності бімодальних розподілів за розмірами кластерів нової фази.

EVOLUTION OF NEW PHASE
CLUSTERS AT THE INITIAL STAGES
OF BINARY ALLOY DECOMPOSITION DESCRIBED
IN TERMS OF A MODIFIED THEORY OF NUCLEATION

M. Pasichnyy¹, A. Shirinyan², J. Schmelzer³

¹B. Khmelnytskyi Cherkasy National University
(81, Shevchenko Blvd., Cherkasy 18031, Ukraine;
e-mail: pasichnyy@ukr.net),

²Taras Shevchenko National University of Kyiv
(2, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03680, Ukraine;
e-mail: aramshirinyan@ukr.net)

³Institute of Physics, Rostock University
(43-45, Wismarsche Str., Rostock 18051, Germany;
e-mail: juern-w.schmelzer@uni-rostock.de)

Summary

The work considers the thermodynamics and the kinetics of initial decomposition stages in a supersaturated binary solid solution in the framework of the modified nucleation theory. The specific surface energy is considered as a function of intensive state parameters of both the cluster and the matrix, which allows one to uniformly describe clusters of critical, subcritical, and supercritical size. The analysis was performed in two stages. On the first one, the optimal size dependences of the compositions of new phase clusters were determined by analyzing the macroscopic equations of growth of nuclei. On the second stage, we solved a kinetic equation to describe the evolution of the size distribution function of new-phase clusters along this optimal composition line. The effect of various kinetic factors on the behavior of the distribution function and characteristics of new-phase clusters was studied. The obtained distributions demonstrate a possibility of the existence of bimodal size distributions of new-phase clusters.