

12,13

## Термодинамика образования наноразмерных выделений вторых фаз с протяженной межфазной границей

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет,  
Ульяновск, Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2014 г.  
В окончательной редакции 17 марта 2014 г.)

Разработана модель фазового равновесия сплавов, содержащих наноразмерные выделения вторых фаз с учетом диффузности (протяженности) межфазной границы. Получены соотношения для расчета зависимостей равновесных значений составов сопряженных фаз и ширины переходного слоя от размера выделений. На примере бинарных сплавов показано, что по мере уменьшения размеров выделений происходит взаимное обогащение сопряженных фаз атомами растворенного компонента, а также уменьшение ширины переходного слоя между фазами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, а также грантов РФФИ № 12-02-97033-р\_поволжье\_а и № 13-01-00945.

### 1. Введение

Изучение механизмов образования наноразмерных выделений вторых фаз является одной из актуальных задач современной физики и химии. Данная проблема представляет значительный интерес как для теории фазовых переходов первого рода, так и для развития технологий модификации различных свойств материалов путем создания в них наноразмерных объектов [1–7].

Наноразмерные выделения вторых фаз могут образовываться в различных конденсированных средах (например, в твердом растворе, пористом материале, газе и др.) в том случае, если макроскопические параметры (температура, давление, состав и т.д.) достигают соответствующих критических значений. Для такого рода случаев в литературе обычно рассматриваются два механизма образования (зарождения) вторых фаз [1–2,8–10]: нуклеация и спиноподобный распад.

Основы классической теории нуклеации были развиты Беккером и Дёрингом [11] и в настоящее время достаточно широко применяются для исследования распада твердых растворов (см., например, [12–17]). Основным приближением для теории нуклеации является капиллярное приближение, в соответствии с которым профиль концентрации в области раздела фаз является резким, а энергия на границе раздела соответствует макроскопическим выделениям. Энергия границы раздела при этом либо принимается равной постоянной величине, либо рассчитывается с учетом установленной Беккером [18] зависимости от составов сопряженных фаз [12–17,19]

$$\Delta F_{Bk}^S = \frac{z_S}{z} N^S \Omega (c^\alpha - c^\beta)^2, \quad (1)$$

где  $c^\alpha$  и  $c^\beta$  — концентрации одного из компонентов в сопряженных фазах (фазы  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно),  $z_S$  — количество связей атома на поверхности выде-

ления с атомами матрицы [18–20],  $N^S$  — количество атомов на границе выделения,  $\Omega$  — параметр квазихимического взаимодействия,  $z$  — число ближайших соседей в кристаллической решетке. В работе [21] было проведено обобщение формулы (1) на случай произвольного количества компонентов, а также получены общие соотношения для расчета составов сопряженных фаз наноразмерных выделений.

Наряду с классической теорией нуклеации, опирающейся на приближение резкой границы между выделением и матрицей, Каном и Хиллардом была разработана модель неклассической нуклеации [22,23] (см. также [1,2]), в которой граница раздела между фазами является диффузной, т.е. характеризуется протяженностью (ненулевой толщиной). При таком приближении свободная энергия границы раздела между фазами может быть представлена в виде разложения по степеням градиента концентрации [22,23]

$$\Delta F_{CH}^S = n \int_V (\Delta f(c) + K(\nabla c)^2) dV, \quad (2)$$

где  $c$  — концентрация одного из компонентов сплава, зависящая от координат,  $\Delta f(c)$  — изменение плотности свободной энергии однородного сплава при формировании переходной области,  $K$  — параметр, связанный с энергией взаимодействия между компонентами сплава,  $V$  — объем системы,  $n$  — количество атомов в единице объема. Каном и Хиллардом было показано [22], что для регулярных растворов параметр взаимодействия  $K$  выражается через параметр квазихимического взаимодействия в виде  $K = \frac{1}{2} \Omega \lambda^2$ , где  $\lambda$  — параметр порядка периода решетки. Позднее формула (2) была доказана на примере бинарных сплавов на основе решеточной модели в приближении парного взаимодействия [24] (см. также [2]).

Наличие протяженного слоя между фазами, установленного в рамках неклассической нуклеации, подтверждается в экспериментах, проводимых на основе метода атомного зонда или его модификаций (см., например, [25–27]). Изучение образования выделений малого (нанометрового) размера приводит к выводу о наличии весьма протяженной области раздела (толщиной до нескольких нанометров) раздела между выделением и матрицей [25–28]. Аналогичный вывод получен и на основе моделирования образования наноразмерных выделений второй фазы с помощью метода Монте-Карло [29]. Таким образом, зародышеобразование в сплавах в большей степени соответствует подходу неклассической нуклеации, а соответствующие модели, описывающие фазовые равновесия систем с наноразмерными выделениями, должны учитывать протяженность межфазной области.

Выражение (2) также было положено в основу известной теории спиноподобного распада Кана–Хилларда, применяемой для описания распада растворов в области нестабильных состояний [2,30–32]. Реализация того или иного механизма распада пересыщенного твердого раствора зависит от состава раствора, а также от температуры и давления. Обычно считается [33–35], что процесс нуклеации происходит в том случае, если система находится в области стабильных или метастабильных состояний, соответствующих условию  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} > 0$ , а спиноподобный распад — в случае нестабильных состояний, для которых выполняется условие  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} < 0$ . Знак второй производной определяет знак эффективного коэффициента диффузии [33,34], который изменяется с положительного (при нуклеации) на отрицательный (при спиноподобном распаде), что приводит к изменению характера образования выделений второй фазы.

В настоящей работе ставится задача обобщения разработанной ранее авторами модели фазового равновесия в многокомпонентных твердых растворах [17,19–21], на случай образования наноразмерных выделений второй фазы, характеризуемых межфазной границей ненулевой толщины для области стабильных и метастабильных состояний.

## 2. Энергия двухфазного многокомпонентного регулярного раствора с протяженной межфазной границей

Рассмотрим многокомпонентный регулярный раствор, в котором сосуществуют две фазы, содержащие компоненты раствора в произвольных соотношениях. Для обозначения сопряженных фаз будем использовать греческие буквы  $\alpha$  и  $\beta$ . Атомы каждого компонента будем обозначать большими латинскими буквами ( $A, B, C, D, \dots$ ). При этом для определенности будем считать, что атомы сорта  $A$  соответствуют раствори-

телю, образующему  $\alpha$ -фазу (матрицу), объемная доля которой значительно больше объемной доли второй фазы ( $\beta$ -фаза). Температуру и давление в рассматриваемой системе будем считать постоянными. В качестве приближения не будем учитывать энергию деформации решетки, полагая, что соответствующие чистые фазы характеризуются кристаллическими решетками одинакового типа и близкими периодами решетки. В общем случае образования выделений второй фазы деформация кристаллической решетки вносит весомый вклад в энергию системы и может приводить к образованию метастабильных промежуточных состояний [33,36].

Представим энергию системы в виде суммы энергий однородных фаз ( $F^\alpha$  и  $F^\beta$ ) и переходного слоя  $F^S$

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^S. \quad (3)$$

Энергия однородных фаз в приближении регулярных растворов подробно изучена в литературе и может быть принята равной

$$F^\gamma = N^\gamma \left( \frac{1}{2} z \sum_{ij} g_{ij} c_i^\gamma c_j^\gamma + k_B T \sum_i c_i^\gamma \ln c_i^\gamma \right), \quad (4)$$

где индексы  $i$  и  $j$  соответствуют сорту атомов сплава ( $A, B, C, D, \dots$ ),  $c_j^\gamma$  — концентрация атомов компонента  $j$  в фазе  $\gamma$  ( $\gamma = \{\alpha, \beta\}$ ),  $N^\gamma$  — количество атомов в  $\gamma$ -фазе.

Энергию переходного слоя на границе двух регулярных двухкомпонентных растворов можно вычислить с помощью результатов, полученных в работе [21] для резкой границы раздела, если представить межфазную область в виде совокупности тонких слоев постоянного состава:

$$F^S = \sum_m (f_m N_m + f_m^S N_m^S), \quad (5)$$

где  $f_m$  — свободная энергия однородного слоя с номером  $m$  в расчете на одну частицу, характеризующая неизменными концентрациями компонентов  $c_i^m$ , определенная по аналогии с (4)

$$f_m = f(\{c_i^m\}) = \frac{1}{2} z \sum_{ij} g_{ij} c_i^m c_j^m + k_B T \sum_i c_i^m \ln c_i^m,$$

$f_m^S$  — энергия взаимодействия между слоями с номером  $m$  и  $(m+1)$  в расчете на одну частицу [21]:

$$f_m^S = \frac{z^S}{z} \left( \sum_{j>A} \Omega_{Aj} (c_j^m - c_j^{m+1})^2 + 2 \sum_{i>j>A} \Delta_{ij} (c_j^m - c_j^{m+1})(c_i^m - c_i^{m+1}) \right).$$

При записи энергий взаимодействия между атомами внутри слоев  $f_m$  и между слоями  $f_m^S$  были использованы

**Таблица 1.** Геометрические характеристики выделений второй фазы в виде плоскопараллельного слоя и сферического кластера

Геометрия выделения	$a^*$	$N^\beta$	$N_m^S$	$N_m$	$\eta$
Плоскопараллельный слой	$a$	$\frac{(d-l)S}{v_0}$	$\frac{aS}{v_0}$	$\frac{\delta r_m S}{v_0}$	$\frac{zS}{z}$
Сфера	$\left(\frac{3v_0}{4\pi}\right)^{1/3}$	$\left(\frac{R-l/2}{a^*}\right)^3$	$b\left(\frac{r_m}{a^*}\right)^2$	$\frac{3r_m^2 \delta r_m}{(a^*)^3}$	$\frac{z_S b}{3z} \approx 0.443$ [17]

обозначения параметров взаимодействия между компонентами сплава  $\Omega_{ij}$  и  $\Delta_{ij}$ , определяемые с помощью энергий парных взаимодействий  $g_{ij}$  [21]:

$$\Omega_{ij} = \frac{z}{2} (2g_{ij} - g_{ii} - g_{jj}),$$

$$\Delta_{ij} = \frac{1}{2} (\Omega_{Ai} + \Omega_{Aj} - \Omega_{ij}), \quad i \neq j \neq A. \quad (6)$$

Теперь энергия переходного слоя между фазами (3) примет вид

$$F^S = n \sum_m \Delta V_m \left( f(\{c_i^m\}) + \frac{z_S}{z} \frac{N_m^S}{N_m} \left\{ \sum_{j>A} \Omega_{Aj} (c_j^m - c_j^{m+1})^2 + 2 \sum_{i>j>A} \Delta_{ij} (c_j^m - c_j^{m+1})(c_i^m - c_i^{m+1}) \right\} \right), \quad (7)$$

где  $n$  — количество атомов в единице объема,  $\Delta V_m$  — объем слоя с номером  $m$ . Разность концентраций компонентов между слоями может быть легко выражена с помощью линейного разложения:  $c_j^m - c_j^{m+1} = |\nabla c_j| \delta r^m \cos \phi_j^m$  ( $\delta r^m$  — толщина слоя с номером  $m$ ;  $\phi_j$  — угол между градиентом концентрации  $\nabla c_j$  и нормалью к поверхности слоя с номером  $m$ ).

Для осуществления предельного перехода от номера слоя к непрерывно изменяющимся координатам необходимо сделать предположение о геометрии слоев постоянной концентрации. Наиболее наглядными здесь являются случаи плоской и сферической геометрии, для которых могут быть сделаны достаточно простые предположения относительно величин  $\frac{N_m^S}{N_m}$ ,  $\cos \phi_j^m$ ,  $\delta r^m$ . Значения этих величин могут быть выражены с помощью параметров, зависящих от геометрии решетки  $b$ ,  $\eta$  (табл. 1), периода решетки  $a$  и объема, приходящегося на один атом  $v_0$  (см. [20,21]).

В том случае, если концентрации компонентов раствора в слоях слабо отличаются друг от друга, ширину слоя  $\delta r^m$  можно считать не зависящей от номера  $m$ :  $\delta r^m = \delta r$ . Границы раздела слоев в рассматриваемых случаях геометрии выделений можно приблизительно считать перпендикулярными градиенту концентрации, поэтому  $\cos \phi_j^m$  будет принимать значения, близкие к 1 или  $-1$ .

С учетом данных предположений о геометрии выделений удастся получить общее выражение для энергии

переходного слоя

$$F^S = n \int_{V^S} \left( f(\{c_i\}) + \frac{1}{2} \lambda^2 \left\{ \sum_{j>A} \Omega_{Aj} \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right)^2 + 2 \sum_{i>j>A} \Delta_{ij} \frac{\partial c_i}{\partial r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right\} \right) dV, \quad (8)$$

где использовано значение параметра  $\lambda^2 = 2\eta a^* \delta r$ ,  $V^S$  — объем, занимаемый переходным слоем. Очевидно, что данное выражение может быть распространено и на однородные участки системы, соответствующие выделившимся фазам, где градиенты концентрации обращаются в нуль.

Для анализа выделений в виде плоскопараллельного слоя формула (8) может быть легко переписана в декартовой системе координат с использованием соответствующего значения параметра  $\lambda$ , полученного с помощью табл. 1.

Выражения (7) и (8) в случае бинарного сплава согласуются с формулами для свободной энергии бинарного сплава, полученными на основе непрерывных [22,23] и дискретных [24] моделей твердых растворов (см. также [1,2]). В настоящей работе в отличие от [22–24] удалось получить обобщенные выражения (7) и (8) для расчета свободной энергии систем, содержащих произвольное количество компонентов.

### 3. Основные соотношения для расчета фазового состава бинарного сплава, содержащего наноразмерные выделения второй фазы

Дальнейшее исследование равновесного фазового состава систем с помощью свободной энергии вида (2) обычно сводится к минимизации свободной энергии с учетом законов сохранения числа частиц каждого сорта и вводимых граничных условий [22,23]. При этом удается вычислить профиль распределения концентрации компонентов на границе раздела между матрицей и выделением. Процедура минимизации обычно проводится на основе уравнений Эйлера [1,2,22,23], что приводит к необходимости решения дифференциального уравнения (или систем уравнений) второго порядка в частных производных. Для поиска минимума свободной энергии

**Таблица 2.** Граничные условия и функции для расчета профиля концентрации на границе раздела между сопряженными фазами и среднего состава выделения

Граничные условия	Формулы
Плоскопараллельный слой	
Условия на границах переходного слоя	$c_B \left( \frac{d-l}{2} \right) = c_B^\beta, \quad c_B \left( \frac{d+l}{2} \right) = c_B^\alpha, \quad \frac{\partial c_B}{\partial x} \Big _{\frac{d-l}{2}} = 0, \quad \frac{\partial c_B}{\partial x} \Big _{\frac{d+l}{2}} = 0$
$c_B(x)$	$\frac{c_B^\beta + c_B^\alpha}{2} - \frac{3}{4} (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left[ \left( \frac{2x-d}{l} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{2x-d}{l} \right)^3 \right]$
$\frac{\partial c_B}{\partial x}$	$-\frac{3}{2} \frac{c_B^\beta - c_B^\alpha}{l} \left[ 1 - \left( \frac{2x-d}{l} \right)^2 \right]$
$\bar{c}_B^\beta$	$c_B^\beta - (19c_B^\beta - c_B^\alpha) \frac{l}{32d}$
$\bar{c}_B^\beta$ при $l = d$	$0.094c_B^\alpha + 0.406c_B^\beta$
Сферический кластер	
Условия на границах переходного слоя	$c_B \left( R - \frac{l}{2} \right) = c_B^\beta, \quad c_B \left( R + \frac{l}{2} \right) = c_B^\alpha, \quad \frac{\partial c_B}{\partial r} \Big _{R - \frac{l}{2}} = 0, \quad \frac{\partial c_B}{\partial r} \Big _{R + \frac{l}{2}} = 0$
$c_B(r)$	$\frac{c_B^\beta + c_B^\alpha}{2} - \frac{3}{4} (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left[ \frac{2(r-R)}{l} - \frac{1}{3} \left\{ \frac{2(r-R)}{l} \right\}^3 \right]$
$\frac{\partial c_B}{\partial r}$	$-\frac{3}{2} \frac{(c_B^\beta - c_B^\alpha)}{l} \left[ 1 - \left\{ \frac{2(r-R)}{l} \right\}^2 \right]$
$\bar{c}_B^\beta$	$c_B^\beta - (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left[ \frac{l^3}{128R^3} - \frac{3l^2}{40R^2} + \frac{9l}{32R} \right]$
$\bar{c}_B^\beta$ при $l = 2R$	$0.325c_B^\alpha + 0.675c_B^\beta$

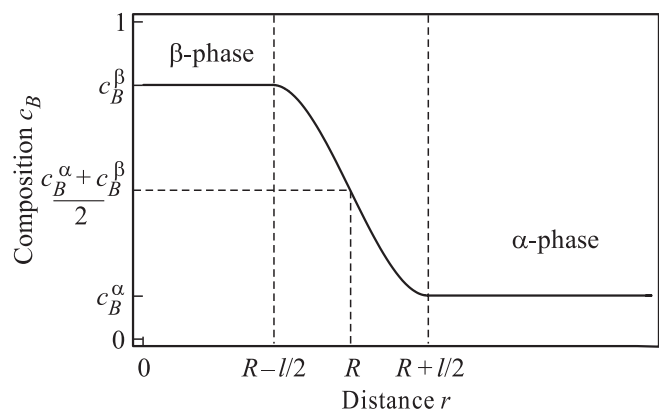
вида (2) также может быть использован метод теории возмущений [37]. Вместе с тем процедуру минимизации свободной энергии можно заметно упростить, сделав предположение о характере зависимости состава сплава от координат на границе раздела между сопряженными фазами.

3.1. Аппроксимация профиля состава на границе раздела между фазами. Граничные условия. В моделях неклассической нуклеации и спиноподобного распада минимизацию функционала  $F$  (2) чаще всего проводят с использованием граничных условий [33,38,39]

$$\frac{\partial c_j}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r \rightarrow 0, \quad c_j \rightarrow c_j^e \quad \text{при } r \rightarrow \infty. \quad (9)$$

При этом вопросы о составе ядра выделения, равновесном составе матрицы, а также о зависимости этих величин от размера выделения обычно не обсуждаются. Рассмотрение данных особенностей в области стабильных и метастабильных состояний, может быть проведено с использованием других граничных условий, приведенных в табл. 2, связанных с конечностью ширины переходного слоя  $l$  и наличием фаз, характеризующихся однородным составом. Схематическое отображение профиля состава, соответствующего сферическому выделению, приведено на рис. 1.

Наиболее простым приближением для зависимости состава сплава от координат на границе раздела между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами является линейная аппроксимация, которая была рассмотрена Каном и Хиллардом [22] вблизи критической температуры. Для описания распределения компонентов сплава в области сопряжения фаз будем пользоваться кубической аппроксимацией (табл. 2), которая является более предпочтительной



**Рис. 1.** Схематическое изображение профиля концентрации на границе раздела между матрицей и сферическим выделением второй фазы.

(по сравнению с линейной) для выбранных граничных условий, поскольку обеспечивает непрерывность первой производной  $\nabla c_B$ .

При проведении экспериментов по определению составов сопряженных фаз в процессе образования частиц второй фазы весьма важным оказывается выбор алгоритма определения границы выделения. Особенно это важно при определении составов наноразмерных выделений, поскольку ширина переходной области может превышать линейный размер однородного участка выделения. Обычно считается, что граница выделения соответствует (или весьма близка) точке перегиба на профиле концентрации. В выбранном кубическом приближении граница выделения соответствует составу  $(c_B^\beta + c_B^\alpha)/2$ . Выбирая, таким образом, положение границы выделения, можно определить средний (измеряемый) состав выделения, который оказывается меньше, чем  $c_B^\beta$ , и может быть вычислен с помощью формулы

$$\bar{c}_B^\beta = \frac{\int_V c_B(r) dV}{V}, \quad (10)$$

где интегрирование ведется по объему  $V$ , занимаемому выделением. Данный объем определяется радиусом  $R$  для сферических выделений или шириной  $d$  для выделений в виде плоскопараллельного слоя. Расчет среднего состава выделения с помощью формулы (10) для случаев их плоской и сферической геометрии приведен в табл. 2.

Важно заметить, что в рамках рассмотренного приближения могут быть получены некоторые простые оценки для состава образующейся  $\beta$ -фазы. Очевидно, что однородный участок второй фазы (т.е. непосредственно  $\beta$ -фаза) возникает для выделений, имеющих размер  $R \geq l/2$  ( $d \geq l$ ). В данном случае удается получить оценку для наименьшего возможного среднего состава выделения, значения которого также приведены в табл. 2.

3.2. Энергия бинарного сплава, содержащего наноразмерные фазовые выделения, характеризуемые протяженной межфазной границей. Рассматривая выражение для свободной энергии в случае бинарного сплава с помощью соотношений (3) и (8), можно получить простую формулу для свободной энергии

$$F = f(c_B^\alpha)(N_A^\alpha + N_B^\alpha) + f(c_B^\beta)(N_A^\beta + N_B^\beta) + n \int_{V^S} \left( f(c_B) + \Omega_{AB} \frac{\lambda^2}{2} (\nabla c_B)^2 \right) dV, \quad (11)$$

где  $N_i^\gamma$  - количество атомов сорта  $i = \{A, B\}$  в фазе  $\gamma = \{\alpha, \beta\}$ , которое связано с составами соответствующих фаз выражениями

$$c_i^\gamma = \frac{N_i^\gamma}{N_A^\gamma + N_B^\gamma}.$$

Минимизацию свободной энергии (11) необходимо проводить с учетом законов сохранения числа атомов обоих сортов

$$N_A^\alpha + N_A^\beta + n \int_{V^S} c_B dV = N_A,$$

$$N_B^\alpha + N_B^\beta + n \int_{V^S} (1 - c_B) dV = N_B.$$

Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, получим минимизируемый функционал в виде

$$\Phi = F + \mu_A \left( N_A - N_A^\alpha - N_A^\beta - n \int_{V^S} (1 - c_B) dV \right) + \mu_B \left( N_B - N_B^\alpha - N_B^\beta - n \int_{V^S} c_B dV \right), \quad (12)$$

где введены неопределенные множители Лагранжа  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , имеющие смысл химических потенциалов атомов соответствующего сорта (см. например, [33,40]), которые в приближении малости объемной доли выделений могут быть приняты равными равновесным значениям  $\mu_A \approx \mu_A^e$ ,  $\mu_B \approx \mu_B^e$ . Проводя минимизацию функционала (12) по переменным  $N_i^\gamma$  и толщине переходного слоя  $l$ , по аналогии с [21] можно получить систему уравнений

$$\frac{c_m^\alpha}{c_m^\beta} = \frac{X_m^\alpha}{X_m^\beta} \exp \left[ \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F_{\min}^S}{\partial N_m^\beta} \right], \quad (13)$$

где  $X_m^\gamma$  — равновесное значение концентрации компонента  $m$  в фазе  $\gamma$ , определяемое с помощью диаграмм фазового равновесия,  $\Delta F_{\min}^S$  — изменение свободной энергии при формировании переходного слоя:

$$\Delta F^S = n \int_{V^S} \left( f(c_B) - c_B \mu_B^e - (1 - c_B) \mu_A^e + \Omega_{AB} \frac{\lambda^2}{2} (\nabla c_B)^2 \right) dV, \quad (14)$$

соответствующее условию  $\frac{\partial \Delta F^S}{\partial l} = 0$ .

#### 4. Расчетные формулы для анализа фазового состава бинарных сплавов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы

Рассмотрим расчет фазового состава на примере бинарного сплава для двух практически значимых случаев, когда выделения имеют плоскую и сферическую геометрию.

4.1. Случай плоской геометрии выделения. В случае плоской геометрии соотношения для

расчета свободной энергии переходного слоя с учетом кубической аппроксимации профиля концентрации  $c_B(x)$  принимают вид

$$\Delta F^S = 2n_0S \left[ I_0 + \frac{6\Omega\lambda^2}{5l} (c_B^\beta - c_B^\alpha)^2 \right]. \quad (15)$$

Здесь мы перешли от координаты  $x$  к безразмерной переменной  $y = \frac{2x-d}{l}$  и ввели обозначение функций

$$I_0 = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \Delta f(c_B(y)) dy,$$

$$\Delta f(c_B) = f(c_B) - c_B\mu_B^e - (1-c_B)\mu_A^e. \quad (16)$$

Функция  $\Delta f(c_B)$  для бинарного сплава может быть легко приведена к виду [22]

$$\Delta f(c_B) = -\Omega(c_B - c_B^{\beta e})^2 + kT \left( c_B \ln \left[ \frac{c_B}{c_B^{\beta e}} \right] + (1-c_B) \ln \left[ \frac{1-c_B}{1-c_B^{\beta e}} \right] \right). \quad (17)$$

При этом профиль концентрации может быть получен с помощью формул из табл. 2.

Поскольку интеграл в выражении (16) не зависит от ширины переходного слоя и определяется только составами сопряженных фаз, функция  $\Delta F^S$  имеет минимум для значения ширины переходного слоя, равного

$$l_{\min} = 2\lambda (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left[ \frac{6\Omega}{5I_0} \right]^{1/2}. \quad (18)$$

Энергия переходного слоя, соответствующая условию минимума, равна

$$\Delta F_{\min}^S = 4n_0S\lambda (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left[ \frac{6}{5} \Omega I_0 \right]^{1/2} \quad (19a)$$

или

$$\Delta F^S = \frac{6}{5} N_{\min}^S \Omega \left( \frac{\lambda}{l_{\min}} \right)^2 (c_B^\beta - c_B^\alpha)^2, \quad (19b)$$

где  $N_{\min}^S = 2n_0Sl_{\min}$  — количество атомов в переходном слое между фазами. Заметим, что полученная формула для энергии переходного слоя в виде (19b) при переходе к резкому профилю концентрации с точностью до численного коэффициента согласуется с формулой (1), применяемой в классической теории нуклеации.

Отметим также, что в случае перехода к области нестабильных состояний (когда реализуется механизм спиноподобного распада) минимум свободной энергии по ширине переходного слоя  $l$  отсутствует. Это становится очевидным, если представить изменение плотности свободной энергии  $\Delta f(c_B)$  в виде разложения в ряд Тейлора в окрестности точки неустойчивого равновесия  $c_B^e$ :  $\Delta f(c_B) \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_B^e} (c_B - c_B^e)^2$ . Переход к области

спиноподобного распада приводит к изменению знака у первого члена в скобках формулы (15), а следовательно, к отсутствию минимума свободной энергии по  $l$  и необходимости применения граничных условий типа (9) вместо граничных условий, указанных в табл. 2. Также при смене знака второй производной изменяется знак эффективного коэффициента диффузии [33,34], что обуславливает отличия в характере роста второй фазы.

Для определения составов сопряженных фаз необходимо найти производную в показателе экспоненты (13)

$$\frac{\partial \Delta F_{\min}^S}{\partial N_m^\beta} = \frac{\partial \Delta F_{\min}^S}{\partial c_m^\beta} \frac{(\delta_{mB} - c_B^\beta)}{N^\beta},$$

которую можно вычислить с помощью формулы (19a) в виде

$$\frac{\partial \Delta F_{\min}^S}{\partial c_B^\beta} = 4n_0S\lambda \left[ \frac{6\Omega}{5I_0} \right]^{1/2} \left( I_0 + \frac{1}{2} (c_B^\beta - c_B^\alpha) I_0' \right),$$

где использовано сокращенное обозначение для производной

$$I_0' = \frac{\partial I_0}{\partial c_B^\beta} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{\partial \Delta f}{\partial c_B} \frac{\partial c_B}{\partial c_B^\beta} dy.$$

Аналитический вид производных  $\frac{\partial \Delta f}{\partial c_B}$  и  $\frac{\partial c_B}{\partial c_B^\beta}$  достаточно легко можно получить с помощью определений дифференцируемых функций (см. формулы (16) и (17), а также табл. 2).

4.2. Случай сферической геометрии выделения. Случай сферической геометрии оказывается несколько более сложным по сравнению с рассмотренным выше случаем плоских выделений, поскольку количество атомов в слоях постоянной концентрации является переменным.

Формула для расчета свободной энергии сплава для сферического выделения в случае кубической аппроксимации может быть приведена к виду

$$\Delta F^S = 4\pi n_0 \left[ \frac{l}{2} \int_{-1}^1 \Delta f(c_B(\rho)) (R + l\rho/2)^2 d\rho + \frac{3\Omega\lambda^2}{70} (c_B^\beta - c_B^\alpha)^2 \left( l + 28 \frac{R^2}{l} \right) \right],$$

где был выполнен переход от переменной  $r$  к безразмерной переменной  $\rho = 2(r-R)/l$ . Для дальнейшего применения в данном выражении удобно представить свободную энергию в виде разложения по степеням  $l$

$$\Delta F^S = 4\pi n_0 \left[ l^3 I_2 + 2l^2 R I_1 + l R^2 I_0 + \frac{3\Omega\lambda^2}{70} (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left( l + \frac{28R^2}{l} \right) \right]. \quad (20)$$

В данном выражении использованы сокращенные обозначения для интегралов  $I_m$  ( $m = 0, 1, 2$ ), определяемые по аналогии с выражением (16) как

$$I_m = \frac{1}{2^{m+1}} \int_{-1}^1 \Delta f(c_B(\rho)) \rho^m d\rho. \quad (21)$$

Данные интегралы не зависят от ширины переходной области  $l$ , радиуса выделения  $R$  и определяются только составами сопряженных фаз.

Условие для определения ширины межфазного слоя  $l_{\min}$ , для которого достигается минимум его энергии  $\Delta F^S$  (20), представляет собой уравнение

$$3l^2 I_2 + 4lRI_1 + R^2 I_0 + \frac{3\Omega\lambda^2}{70} (c_B^\beta - c_B^\alpha)^2 \left(1 - \frac{28R^2}{l^2}\right) = 0. \quad (22)$$

Заметим, что в случае предельного перехода при  $R \rightarrow \infty$  выражение (22) согласуется с аналогичной формулой для плоскопараллельного слоя (17). Основное отличие для данных случаев будет сводиться к разным значениям параметра  $\lambda$ , которые определяются геометрией выделения.

Для расчета фазового состава с помощью (13) необходимо вычислить производную в показателе экспоненты

$$\frac{\partial \Delta F^S}{\partial N_m^\beta} = \frac{\partial \Delta F^S}{\partial c_B^\beta} \frac{(\delta_{mB} - c_B^\beta)}{N^\beta} + \frac{\partial \Delta F^S}{\partial R} \frac{(R - l/2)}{3N^\beta}, \quad (23)$$

где  $\delta_{mB}$  — символ Кронекера. Вычисление производных в выражении (23) может быть достаточно легко выполнено с помощью формул (21), (22) и данных табл. 2

$$\frac{\partial \Delta F^S}{\partial R} = 4\pi n_0 \left[ 2l^2 I_1 + 2lI_0 + \frac{12\Omega\lambda^2}{5} (c_B^\beta - c_B^\alpha)^2 \frac{R}{l} \right], \quad (24)$$

$$\frac{\partial \Delta F^S}{\partial c_B^\beta} = 4\pi n_0 \left[ l^3 I'_2 + 2l^2 R I'_1 + lR^2 I'_0 + \frac{3\Omega\lambda^2}{35} (c_B^\beta - c_B^\alpha) \left( l + \frac{28R^2}{l} \right) \right],$$

где использовано обозначение

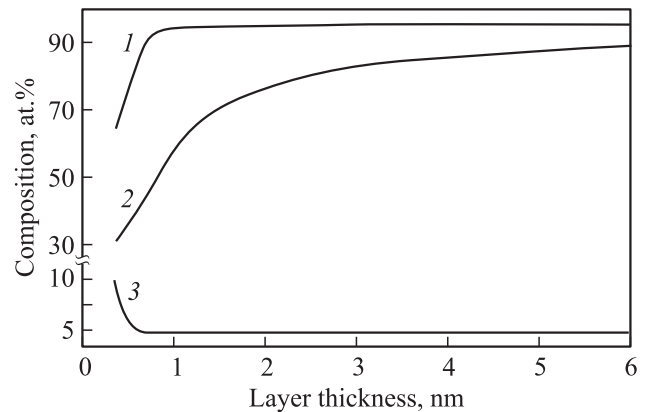
$$I'_m = \frac{1}{2^{m+1}} \int_{-1}^1 \frac{\partial \Delta f}{\partial c_B} \frac{\partial c_B}{\partial c_B^\beta} \rho^m d\rho.$$

Необходимо отметить, что полученные формулы для расчета как составов сопряженных фаз, так и ширины переходного слоя могут быть легко приведены к безразмерным величинам переходом к переменным  $R^* = R/\lambda$  и  $l^* = l/\lambda$ ,  $T^* = T/T_c$  ( $T_c = \Omega/2k$ ). Данный переход позволяет сделать вывод о сходстве рассматриваемых процессов зародышеобразования для различных систем, удовлетворяющих приближению регулярных растворов.

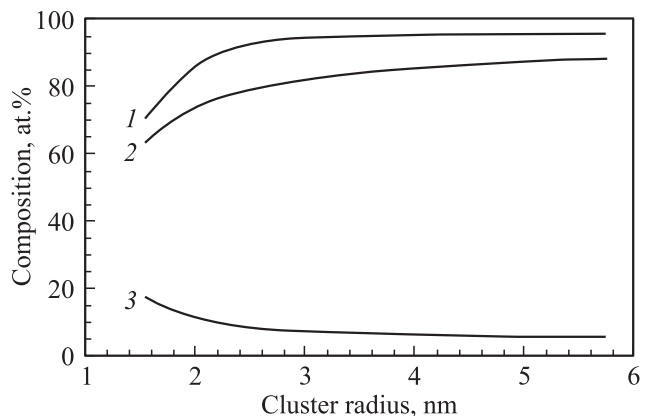
## 5. Результаты моделирования

Рассмотрим результаты моделирования зависимости равновесного фазового состава сплава от линейных размеров выделений второй фазы для случая бинарных сплавов на основе разработанной выше модели. Предположим, что взаимодействие между компонентами сплава описывается параметром  $\Omega = 0.172$  eV, а температура равна  $T = 600$  К. При данных параметрах растворимости компонентов в макроскопических фазах, вычисленные на основе теории регулярных растворов, составляют  $X_B^\alpha = 4.6$  at.% и  $X_B^\beta = 95.4$  at.%. Кристаллическая решетка считалась простой кубической с периодом, равным  $0.285$  nm.

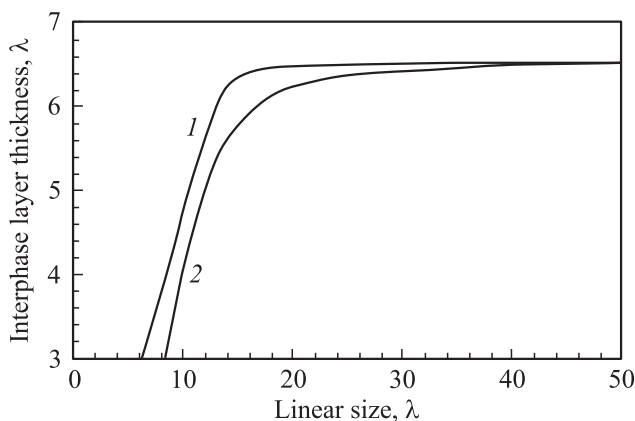
На рис. 2 и 3 приведены результаты расчета фазового состава бинарных сплавов с помощью разработанной выше модели. Как следует из рисунков, выделения в виде кластеров и плоскопараллельных слоев имеют сходные свойства: составы сопряженных фаз сближаются



**Рис. 2.** Результаты расчета фазового состава сплава, содержащего наноразмерные выделения второй фазы в виде плоскопараллельного слоя. 1 — состав второй фазы  $c_B^\beta$ , 2 — средний состав слоя  $\bar{c}_B^\beta$ , 3 — состав матрицы  $c_B^\alpha$ .



**Рис. 3.** Результаты расчета фазового состава сплава, содержащего наноразмерные выделения второй фазы в виде сферического кластера. 1 — состав второй фазы  $c_B^\beta$ , 2 — средний состав кластера  $\bar{c}_B^\beta$ , 3 — состав матрицы  $c_B^\alpha$ .



**Рис. 4.** Результаты расчета зависимости ширины межфазного слоя от линейного размера выделения в виде плоскопараллельного слоя (1) и сферического кластера (2). В качестве линейного размера выделения для плоскопараллельного слоя принята его толщина  $d$ , для сферического кластера — его радиус  $R$ .

ся по мере уменьшения размеров выделений. Данное сближение обусловлено двумя факторами. Во-первых, для сравнительно крупных кластеров основное влияние оказывает наличие протяженного слоя между кластером и матрицей. Во-вторых, при уменьшении размера выделения наряду с протяженностью межфазной области имеет место заметное изменение составов сопряженных фаз (матрицы и ядра кластера). При этом ширина переходной области между фазами несколько снижается.

На рис. 4 приведены результаты расчета зависимости ширины переходного слоя между сопряженными фазами от линейных размеров выделений. Данные зависимости для выделений обоих видов имеют сходный характер: в области достаточно крупных выделений ширина переходного слоя практически не изменяется, однако в области выделений малого размера ширина переходной области уменьшается, что в соответствии с формулами (18) и (22) связано с изменением составов сопряженных фаз (рис. 3 и 4). Для крупных выделений ширина переходного слоя (измеренная в единицах  $\lambda$ ) принимает одинаковые значения.

## 6. Заключение

В работе рассмотрены особенности формирования наноразмерных выделений второй фазы, характеризующихся протяженной межфазной границей. При этом получены следующие результаты.

1. Представлены выражения для расчета энергии межфазного слоя двух регулярных растворов, содержащих произвольное количество компонентов и имеющего ненулевую толщину. В качестве частного случая бинарных сплавов из полученных выражений следуют соотношения, которые согласуются с известными формулами для поверхностного натяжения, используемыми

в классической и неклассической теории нуклеации, а также в теории спиноподобного распада.

2. Проведено рассмотрение фазовых равновесий в бинарных сплавах, содержащих наноразмерные выделения второй фазы и находящихся в области стабильных и метастабильных состояний. При этом переходный слой между выделениями и матрицей имеет ненулевую толщину. Получены соотношения для расчета составов сопряженных фаз и ширины переходного слоя для частных случаев выделений, имеющих плоскую и сферическую геометрию. Показано, что по мере уменьшения линейного размера выделения до нескольких нанометров равновесные составы выделения и матрицы сближаются как за счет изменения составов фаз, так и за счет наличия протяженного переходного слоя между фазами. Сближение составов фаз, наряду с ненулевой толщиной переходной области между кластером и матрицей, обеспечивает снижение работы образования зародышей. Ширина переходного слоя оказывается сравнимой с размером самого выделения и составляет величину порядка нанометра. По мере уменьшения размера выделения ширина межфазного слоя уменьшается.

## Список литературы

- [1] R. Wagner, R. Kampmann, P. Voorhees. In: Phase transformations in materials / Ed. G. Kostorz. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001). Ch. 4. P. 309–407.
- [2] H. Aaronson, M. Enomoto, J.K. Lee. Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2010). 667 p.
- [3] D. Forsa, G. Wahnstrom. J. Appl. Phys. **109**, 113 709 (2011).
- [4] D. Terentyev, G. Bonny, C. Domain, R.C. Pasianot. Phys. Rev. B **81**, 214 106 (2010).
- [5] K. Berland, T. Andersson, P. Hyldgaard. Phys. Rev. B **84**, 245 313 (2011).
- [6] J. Ulloa, P. Koenraad, M. Hopkinson. Appl. Phys. Lett. **93**, 083 103 (2008).
- [7] V. Liuolia, S. Marcinkevicius, D. Billingsley, M. Shatalov, J. Yang, R. Gaska, M. Shur. Appl. Phys. Lett. **100**, 242 104 (2012).
- [8] K. Binder, P. Fratzl. In: Phase transformations in materials / Ed. G. Kostorz. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001). Ch. 6. P. 409–480.
- [9] V. Slezov. Kinetics of first-order phase transitions. Wiley-VCH, Weinheim (2009). 415 p.
- [10] J. Schmelzer, A. Abyzov, J. Möller. J. Chem. Phys. **121**, 6900 (2004).
- [11] R. Becker, W. Döring. Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 719 (1935).
- [12] J. Schmelzer, G. Boltachev. J. Chem. Phys. **124**, 194 503 (2006).
- [13] A. Abyzov, J. Schmelzer. J. Chem. Phys. **127**, 114 504 (2007).
- [14] D. van Putten, R.R. Sidin, R. Hagmeijer. J. Chem. Phys. **132**, 184 511 (2010).
- [15] S. Nishitani, A. Seko, K. Yuge, I. Tanaka. Mater. Sci. Forum **539–543**, 2395 (2007).
- [16] B. Sonderegger, I. Holzer, E. Kozeschnik. Mater. Sci. Forum **638–642**, 2730 (2010).



- [17] V. Svetukhin, P. Lvov, E. Gaganidze, M. Tikhonchev, C. Dethloff. *J. Nucl. Mater.* **415**, 205 (2011).
- [18] R. Becker. *Ann. Phys. (Leipzig)* **32**, 128 (1938).
- [19] V. Svetukhin, P. Lvov, M. Tikhonchev, E. Gaganidze, N.S. Krestina. *J. Nucl. Mater.* **442**, S624 (2013).
- [20] П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов. *ФТТ* **53**, 394 (2011).
- [21] П.Е. Львов, В.В. Светухин. *ФТТ* **55**, 2256 (2013).
- [22] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [23] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
- [24] H.E. Cook, D. de Fontaine, J.E. Hilliard. *Acta Metall.* **17**, 765 (1969).
- [25] O. Cojocar-Mirédin, D. Mangelinck, D. Blavette. *J. Appl. Phys.* **106**, 113 525 (2009).
- [26] A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette. *Acta Mater.* **60**, 4575 (2012).
- [27] A. Grenier, R. Lardé, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, N. Tiercelin. *J. Appl. Phys.* **102**, 033 912 (2007).
- [28] P. Warczok, Y. Shan, M. Schober, H. Leitner, E. Kozeschnik. *Solid State Phenom.* **172–174**, 309 (2011) .
- [29] E. Martinez, C. Fu, M. Levesque, M. Nastar, F. Soisson. *Solid State Phenom.* **172–174**, 1016 (2011).
- [30] Y.-S. Li, H. Zhu, L. Zhang, X.-L. Cheng. *J. Nucl. Mater.* **429**, 13 (2012).
- [31] Z. Xu, P. Meakin. *J. Chem. Phys.* **129**, 014 705 (2008).
- [32] M. Mitra, M. Muthukumar. *J. Chem. Phys.* **132**, 184 908 (2010).
- [33] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [34] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. *УФН* **128**, 193 (1979).
- [35] J. Cahn. *Trans. AIME* **242**, 166 (1968).
- [36] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [37] П.В. Гордон, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **44**, 2079 (2002).
- [38] C. Zhang, M. Enomoto. *Acta Mater.* **54**, 4183 (2006).
- [39] C. Zhang, M. Enomoto, T. Yamashita, N. Sano. *Met. Mater. Trans. A* **35**, 1263 (2004).
- [40] С.В. Булярский, П.Е. Львов, В.В. Светухин. *ЖТФ* **71**, 9, 9 (2001).