

11,12

## Моделирование ранней стадии распада бинарных сплавов на основе метода функционала плотности свободной энергии

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет,  
Ульяновск, Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2016 г.)

На основе метода функционала плотности свободной энергии проводится моделирование ранней стадии распада одномерного бинарного сплава, соответствующего приближению регулярных растворов. При моделировании учитываются гауссовы флуктуации состава, обусловленные начальным состоянием сплава. Для проведения расчетов используется блочный подход, предполагающий разбиение протяженного объема раствора на независимые фрагменты, для каждого из которых проводится расчет процесса распада, а затем выполняется совместный анализ образовавшихся выделений второй фазы. Удалось проследить наличие всех стадий распада твердого раствора: зарождения, роста и коалесценции (начального этапа). Рассчитаны зависимости от времени основных характеристик распределения фаз: среднего размера и концентрации частиц второй фазы, их функции распределения по размерам, скорости зарождения частиц второй фазы (кластеров). Построены траектории для кластеров в пространстве размер–состав как для случая роста, так и для случая растворения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России и проекта РФФИ № 16-01-00542.

### 1. Введение

Проблема описания фазовых переходов первого рода в бинарных сплавах является одной из фундаментальных задач физики твердого тела. Формирование вторых фаз в бинарных сплавах происходит при наличии пересыщения по растворенному компоненту, при этом сплав проходит три стадии [1]: зарождение второй фазы, ее диффузионный рост и коалесценцию. Эти стадии обычно описываются по отдельности на основе широко известных подходов теории фазовых переходов (зарождение — [2–5], рост — [4–5], коалесценция [1,6–9]).

Совместное рассмотрение всех трех стадий может строиться на основе анализа блуждания частиц в пространстве размеров, описываемого уравнением Фоккера–Планка [2,4,5]. Данный подход требует определения кинетических коэффициентов, а также граничных и начальных условий. Для расчета кинетических коэффициентов обычно (см. например, [10]) используют уравнение диффузии и соотношение Гиббса–Томсона. При этом необходимо сделать предположения о профиле концентрации на границе между кластером и матрицей, о составе кластера и др. Наиболее известен подход (классическая теория нуклеации), использующий капиллярное приближение [4,5], предполагающее резкую границу между кластером и матрицей, постоянство состава кластера и неизменное поверхностное натяжение между кластером и матрицей. Такое приближение не согласуется с экспериментальными данными (см. например, [11,12]) по изучению наноразмерных выделений второй фазы в твердых растворах, наблюдаемых на начальных стадиях распада. Таким наноразмерным выде-

лениям свойственна [11,12] протяженность слоя между кластером и матрицей и переменный состав кластеров. Это свидетельствует об изменении энергии сопряжения фаз, а также критического размера зародыша и работы по его образованию в процессе распада раствора. Еще одной сложностью является рассмотрение процесса зарождения и исчезновения частиц второй фазы (определяющего граничное условие для соответствующего уравнения Фоккера–Планка). Флуктуационное образование частиц второй фазы в процессе распада твердого раствора проходит в условиях неоднородности состава сплава, а также постепенного снижения степени пересыщения в существенно неоднородной среде, т.е. традиционно вводимые критический радиус, работа зародышеобразования, скорость зародышеобразования зависят от степени пересыщения [13,14] и являются локальными характеристиками, что требует дополнительного обоснования вводимых приближений. Классический подход чаще всего предполагает неизменность состава матрицы по объему, что может быть справедливым только для малых степеней пересыщения, когда образующиеся кластеры не взаимодействуют между собой. В общем случае это условие может существенно нарушаться, особенно на ранних стадиях распада, когда образующиеся кластеры (как закритические, так и докритические) взаимодействуют между собой посредством потоков атомов, обусловленных самосогласованным полем концентрации примеси [1].

Учет неоднородности распределения вещества может быть выполнен при рассмотрении фазового перехода в рамках неклассической теории нуклеации [4–5], опирающейся на метод функционала плотности свободной

энергии [15]. Данный подход является наиболее общим и позволяет проводить анализ эволюции сплавов как в области стабильных и метастабильных состояний, так и в области спинодального распада, при этом не требуется введения каких-либо предположений о распределении вещества в переходной области между кластером и матрицей, а также в самой матрице.

В настоящей работе предполагается проведение моделирования начальной стадии распада неоднородного твердого раствора на основе метода функционала плотности свободной энергии (уравнения Кана–Хилларда) с учетом флуктуаций состава сплава, обусловленных начальным состоянием. При этом необходимо определить скорость зародышеобразования, функцию распределения кластеров по размерам, а также кинетику основных характеристик распределения фаз: среднего размера кластеров, их состава и концентрации.

## 2. Основные формулы и приближения

Рассмотрим процесс распада фрагмента одномерного бинарного сплава, удовлетворяющего приближению регулярных растворов, на основе метода функционала плотности свободной энергии. Для описания эволюции системы используем уравнение Кана–Хилларда [15–17]

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = M \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial f}{\partial c} - \Omega a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right), \quad (1)$$

где  $c \equiv c(x, t)$  — концентрация растворенного вещества,  $x$  — координата,  $t$  — время,  $M$  — подвижность,  $\Omega$  — параметр квазихимического взаимодействия,  $a$  — параметр порядка периода решетки [4],  $f$  — свободная энергия смешения бинарного сплава в расчете на одну частицу, определяемая в виде [16,17]

$$f \equiv f(c) = \Omega c(1 - c) + k_B T (c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)),$$

$T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана. В качестве упрощения не будем учитывать упругую энергию, полагая, что чистым компонентам раствора соответствуют одинаковые периоды решетки, а упругие константы мало отличаются друг от друга.

Для решения уравнения (1) обычно применяются естественные граничные условия, обеспечивающие выполнение закона сохранения числа атомов в системе и убывание свободной энергии при распаде твердого раствора [17]

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_{\min}} = \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_{\max}} = 0; \quad j_x(x_{\min}) = j_x(x_{\max}) = 0,$$

где  $x_{\min}$  и  $x_{\max}$  — координаты границ рассматриваемого фрагмента раствора,  $j_x = -M \partial \mu / \partial x$  — плотность потока атомов растворенного компонента,  $\mu = \partial f / \partial c - \Omega a^2 \partial^2 c / \partial x^2$  — разность химических потенциалов компонентов раствора.

В качестве начального условия выберем состояние раствора, характеризуемое флуктуациями состава. Как обнаруживается в экспериментах, проводимых по методу атомного зонда [11,12], распределение вещества в бинарных сплавах после высокотемпературного гомогенизирующего отжига характеризуются распределением вещества, хорошо описываемым биномиальным распределением. В соответствии с классическими представлениями о флуктуациях [15,18] дисперсия для состава одномерного бинарного сплава может быть записана в виде

$$\sigma^2 = \frac{a_0 k_B T}{L \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_M} \right)}, \quad (2)$$

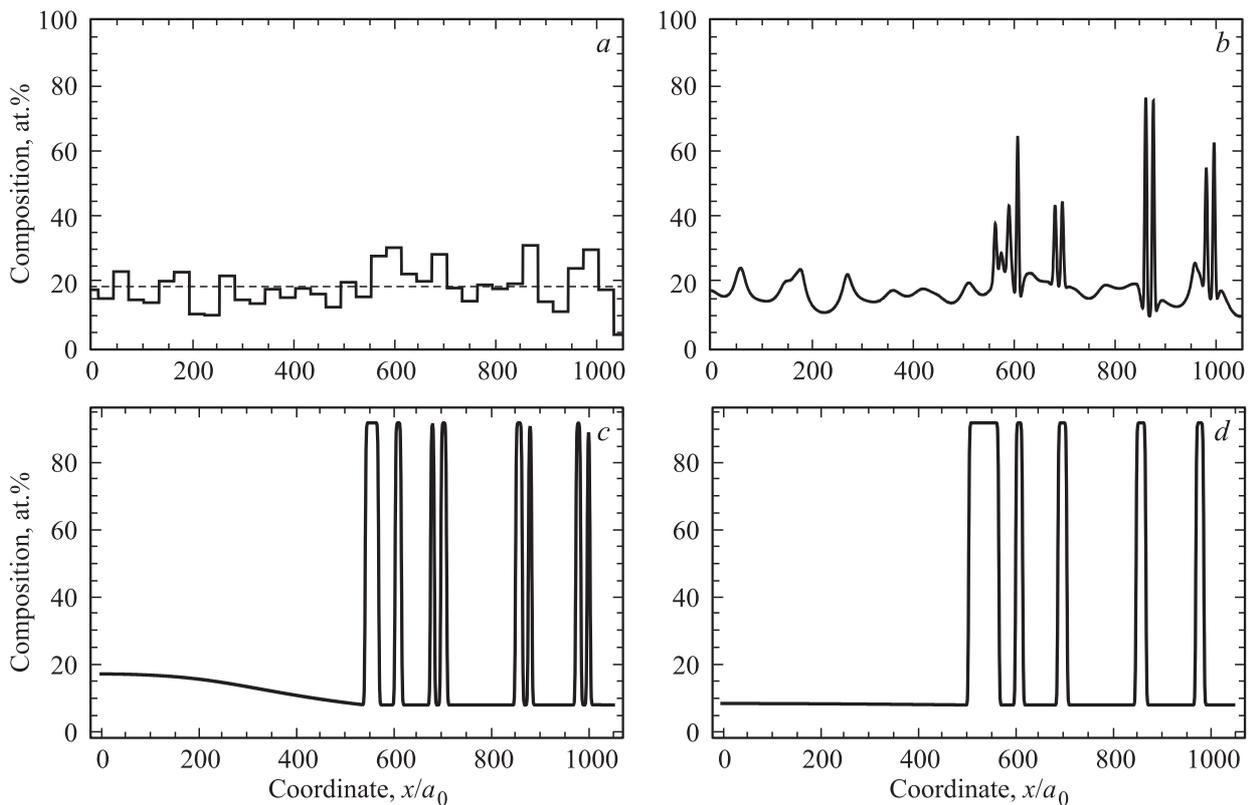
где  $c_M$  — состав сплава, усредненный по объему,  $L$  — размер участка сплава, для которого определяется локальный состав,  $a_0$  — период решетки. Оценка дисперсии показывает, что локальные отклонения состава сплава от среднего значения могут быть весьма значительными. Например, для сплава Fe–20%Cr ( $L = 100a_0$ ,  $T = 1073$  К,  $\Omega \approx (20\,500 - 9.68T)$  J/mole [19]), значение  $\sigma$  составляет приблизительно 5.0 at%, значение, рассчитанное на основе экспериментальных данных [11],  $\sigma_{\text{exp}} \approx 4.3$  at.% (определение состава в [11] проводилось для 100 атомов сплава). Для оценки дисперсии также можно использовать значение, соответствующее высокотемпературному пределу выражения (2):  $\sigma^2 = a_0 c_M (1 - c_M) / L$ , которое приводит к значению  $\sigma \approx 4.0$  at.%. Таким образом, флуктуации состава сплава могут быть значительными, а их наличие может создавать необходимые условия для зарождения новой фазы.

При моделировании начального условия будем считать сплав состоящим из однородных участков  $x_{i-1} < x < x_i$ , имеющих состав  $c_i$ . Состав каждого из участков  $c_i$  будем считать случайной величиной, распределенной по закону Гаусса. Для простоты примем величину участка постоянной концентрации одинаковой и равной  $L$ . Моделирование случайных величин  $c_i$  удобно проводить на основе центральной предельной теоремы [20, с. 67].

Рассмотрение распада бинарных сплавов на основе уравнения Кана–Хилларда проводилось ранее в работах [21–23], в которых были рассмотрены небольшие фрагменты твердого раствора. Как будет показано в дальнейшем, рассмотрение данной задачи для сравнительно больших систем (на основе блочного моделирования) с учетом флуктуаций приводит к возможности количественного анализа распределения фаз на всех стадиях распада твердого раствора.

## 3. Результаты моделирования

3.1. Эволюция фрагмента твердого раствора. На основе уравнения Кана–Хилларда было проведено моделирование распада одномерного твердого раствора, характеризуемого составом  $c_M = 18$  at.%



**Рис. 1.** Эволюция профиля концентрации в бинарном одномерном сплаве в процессе термического отжига: *a*) начальный момент времени ( $\tau = 0$ ,  $L = 30a_0$ ,  $\sigma = 7$  at.%), *b*)  $\tau = 100$  (зарождение), *c*)  $\tau = 20\,000$  (рост), *d*)  $\tau = 180\,000$  (коалесценция). Пунктирная линия на части *a* соответствует среднему составу сплава 18.7 at.%.

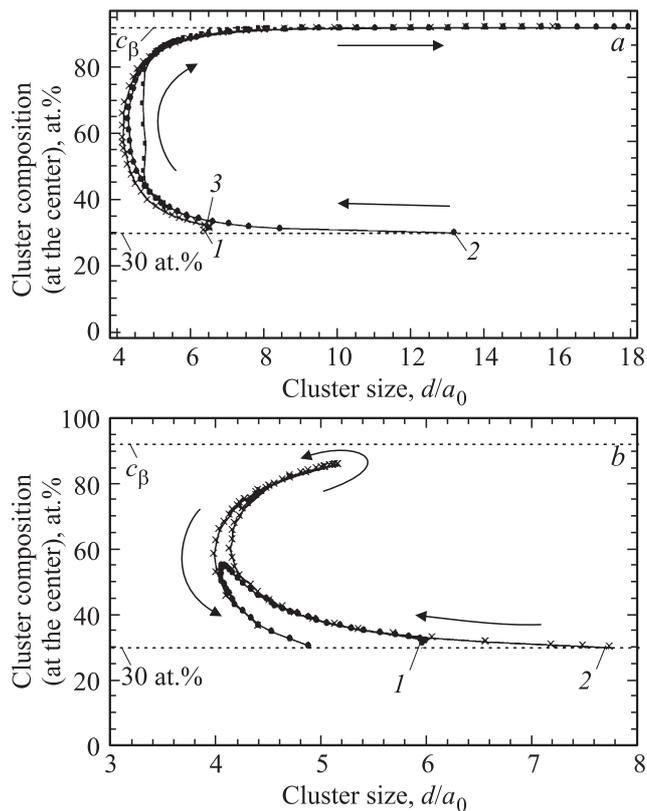
при температуре  $T = 0.6896T_c$ , где  $T_c = \Omega/(2k_B)$ . При этом равновесное значение состава матрицы составляет  $c_e = 8.08$  at.%, а граница метастабильности составляет  $c_S = 22.1$  at.%. Начальное состояние сплава было распределено по закону Гаусса с математическим ожиданием равным  $c_M$  и среднеквадратичным отклонением  $\sigma = 7$  at.%, соответствующим высокотемпературному пределу формулы (2) для размера области однородности  $L = 30a_0$ . Границы рассматриваемого фрагмента имели координаты:  $x_{\min} = 0$ ,  $x_{\max} = 1050a_0$ . Время определялось в безразмерных координатах  $t = \tau\tau_0$ , где  $\tau_0^{-1} = 2k_B T_c M/a^2$  ( $a \approx a_0$ ).

На рис. 1 приведена эволюция профиля концентрации сплава в процессе распада рассматриваемого раствора, полученная в результате численного решения уравнения (1) с естественными граничными условиями и описанным выше начальным условием. Как следует из рис. 1, *a-d*, на начальном этапе в областях с повышенной концентрацией происходит образование достаточно большого количества зародышей (рис. 1, *b*). Причиной зарождения является повышенная локальная концентрация атомов примеси (обусловленная флуктуациями), которая заметно превышает границу метастабильности  $c_S$ . При этом ширина данной области оказывается больше критической длины волны  $L \geq \lambda_c$ , что обеспечивает рост парной корреляционной функции [15,16], и, соответ-

ственно, зарождение новой фазы. Если порожденные флуктуациями неоднородности имеют размер меньший, чем критическая длина волны,  $L < \lambda_c$ , или их состав оказывается меньше границы метастабильности, то они растворяются. Таким образом, можно заключить, что зарождение в рассматриваемом случае происходит фактически по спиновальному механизму.

По мере падения локальной степени пересыщения часть из образовавшихся зародышей оказывается неустойчивой и растворяется, высвободившиеся атомы примеси присоединяются к устойчивым зародышам и обеспечивают их рост наряду с атомами, поглощаемыми из матрицы, благодаря диффузии (рис. 1, *c*). Кластеры, испытывающие диффузионный рост, характеризуются наличием вблизи них обедненной области [24,25]. Рост кластеров, обусловленный диффузией, постепенно прекращается по мере истощения матрицы (рис. 1, *c, d*). Процесс поглощения неустойчивых кластеров устойчивыми продолжается, хотя и весьма медленно, наступает стадия коалесценции, которая может быть обнаружена по изменению количества наблюдаемых кластеров (рис. 1, *c, d*).

Представляет интерес зависимость состава образующихся в сплаве зародышей от их размера. В качестве размера  $d$  удобно принять расстояние между точками перегиба на противоположных границах неоднородности.



**Рис. 2.** Зависимость состава зародыша (неоднородности) от его размера в процессе распада твердого раствора: *a* — для случая зарождения и устойчивого роста зародыша, *b* — для случая зарождения, роста и последующего растворения неоднородности. Стрелками схематически указано направление движения кластера с течением времени, номера кривых размещены вблизи начала траекторий, соответствующих переходу через пороговое значение, равное 30 at.%.

На рис. 2, *a* представлена данная зависимость для трех зародышей, имеющих максимальный состав (в центре неоднородности) более 30 at.%, образовавшихся в сплаве, характеризуемом случайными (гауссовыми) начальными условиями с  $c_M = 18$  at.%,  $\sigma = 7$  at.%. На начальном этапе состав в центре неоднородности возрастает при уменьшении ее размера, затем, после достижения состава  $\sim 50$  at.% (соответствует максимуму функции  $f(c)$ ), происходит рост размера кластера с одновременным увеличением состава. Далее по мере роста кластера его состав стремится к равновесному значению состава второй фазы  $c_\beta = 1 - c_e$ . Отличие кривых 1–3 друг от друга обусловлено различным распределением состава сплава вблизи каждого из рассматриваемых кластеров, а также взаимодействием с другими кластерами (кривая 3). Полученные траектории эволюции кластеров согласуются с результатами работы [26], в которой было проведено моделирование процесса зарождения кластеров на основе теории случайных процессов. Сходные выводы были получены также в работе [27] при рассмотрении кластеров переменного состава в рамках

приближения резкой межфазной границы на основе метода Гиббса (см. также [10]).

Представляет также интерес эволюция зародышей (неоднородностей), которые по мере образования сначала испытывают устойчивый рост, а затем по мере истощения матрицы теряют устойчивость и растворяются. Эти процессы, как уже отмечалось, наблюдаются на всех стадиях распада раствора. На рис. 2, *b* представлена зависимость составов двух кластеров от размера в процессе их растворения. Как следует из рисунка, начальный участок в целом аналогичен случаю устойчивого роста, однако, после достижения максимального состава, размер неоднородности постепенно уменьшается. Участки роста и растворения кластеров на рис. 2, *b* отличаются друг от друга заметным изменением состава матрицы. В отличие от классической модели диффузионного растворения кластеров [25], размер рассматриваемых зародышей не достигает нулевого значения, а с течением времени увеличивается (после преодоления составом в центре кластера значения равного  $\sim 50$  at.%), что соответствует диффузионному расплыванию неоднородности [24].

Важно заметить, что описанные выше случаи эволюции флуктуационных неоднородностей, обогащенных атомами примеси и характеризуемых размытой межфазной границей, могут объяснить особенности формирования второй фазы в некоторых твердых растворах. В работе [28] авторы обнаружили, что процессу образования кислородных преципитатов в кремнии предшествует возникновение достаточно протяженных „примесных облаков“, которые затем исчезают, по всей видимости перерастая в преципитаты  $\text{SiO}_2$ . Похожая ситуация наблюдается и для ряда других полупроводниковых систем GaAs, Ge–Li, InP [29]. Такого рода „примесные облака“ в целом аналогичны рассмотренным выше неоднородностям, находящимся на начальном этапе формирования второй фазы (на рис. 2, *a* и *b* участок, соответствующий составам неоднородности 30–50 at.%).

При моделировании распада твердого раствора обнаружена „подвижность“ как неустойчивых, так и устойчивых неоднородностей сплава (кластеров). Если принять за координату кластера положение максимума на профиле концентрации кластера, то ввиду возможного отличия потоков частиц на правом и левом фронте положение центра кластера может изменяться. При этом очевидно, что смещение центра неоднородности не может превышать половину размера кластера.

В целом необходимо отметить, что на начальном этапе распада твердого раствора имеет место сложное сочетание процессов зарождения (обусловленного спиноподальным механизмом), роста (обусловленного диффузией атомов в матрице) и взаимодействия между кластерами (в т.ч. поглощения мелких кластеров крупными, аналогичного коалесценции). При этом процесс распада происходит в условиях неоднородности распределения вещества, обусловленной флуктуациями.

3.2. Расчет основных характеристик выделений второй фазы. Основными характеристиками

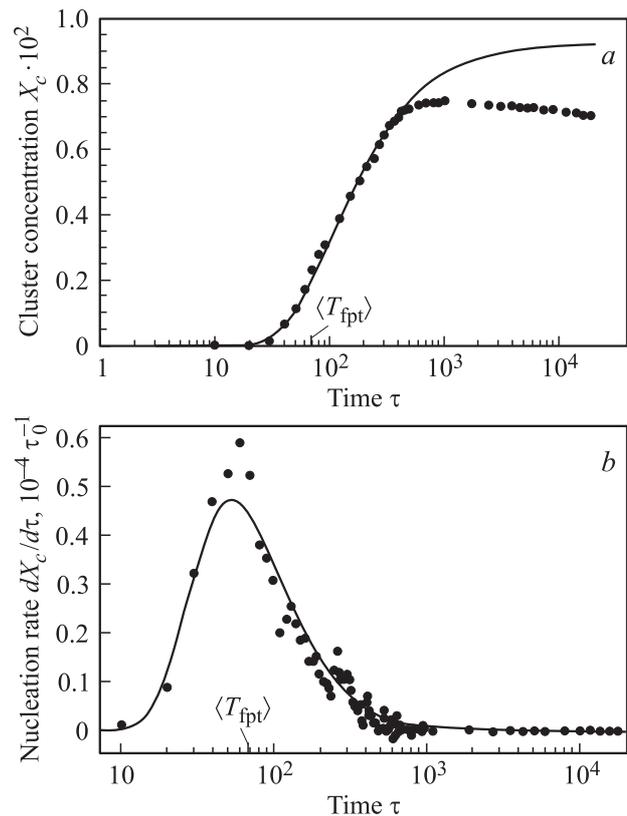
ками процесса фазового перехода являются: скорость зарождения частиц второй фазы, зависимости от времени их среднего размера и концентрации, а также функции распределения по размерам. Для определения этих характеристик твердого раствора необходимо рассматривать системы сравнительно большого размера. Однако ввиду ограниченности вычислительных ресурсов для моделирования ранней стадии распада может быть использовано блочное моделирование. Данный подход подразумевает независимое рассмотрение достаточного числа фрагментов твердого раствора с последующим статистическим анализом образовавшихся в процессе распада выделений второй фазы. При этом предполагается, что в рассматриваемых интервалах времени распад локализован в пределах каждого из блоков. Рассмотрение поздних стадий распада на основе такого подхода может быть неприменимым, так как для больших интервалов времени происходит диффузионное взаимодействие между кластерами, находящимися на значительном расстоянии друг от друга (превышающем размер блока).

Для реализации данного подхода были проанализированы  $N = 100$  фрагментов (блоков) твердого раствора, для каждого из которых размер фрагмента составлял  $1050a_0$ , а параметры взаимодействия, состав сплава и начальное распределение были те же, что в п. 3.1. Средний состав по всем  $N$  фрагментам составил  $18.1 \pm 0.1$  at.%. Средний состав каждого из фрагментов изменялся в пределах от 15.4 до 20.5 at.%. Ввиду флуктуаций состава определение критического размера зародыша является затруднительным, поэтому в качестве критерия образования кластера примем возникновение области, состав в центре которой превышает 50 at.%, что примерно соответствует составу кластеров, наблюдаемых в экспериментальных работах с использованием метода атомного зонда [11,12]. Заметим, что данное пороговое значение состава соответствует максимуму кривой  $f(c)$ . В качестве характеристики размера кластера  $d$  было принято расстояние между точками перегиба на противоположных фронтах профиля состава, соответствующего кластеру. Средний размер кластера вычислялся при усреднении размеров всех наблюдаемых кластеров в момент времени  $\tau$

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{N^j} d_i^j(\tau)}{\sum_{j=1}^N n^j(\tau)},$$

где  $N^j(\tau)$  — количество кластеров, наблюдаемых в фрагменте раствора с номером  $j$  в момент времени  $\tau$ ,  $d_i^j(\tau)$  — размер кластера с номером  $i$ , обнаруженный в фрагменте  $j$  в момент времени  $\tau$ . Концентрация кластеров рассчитывалась по формуле

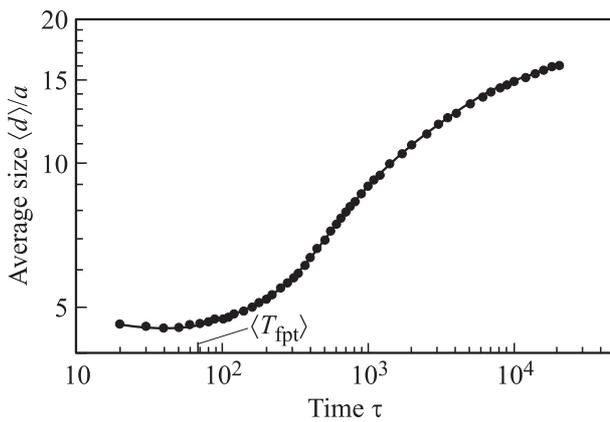
$$X_c(\tau) = \frac{1}{N(x_{\max} - x_{\min})} \sum_{j=1}^N N^j(\tau).$$



**Рис. 3.** Результаты расчета зависимости концентрации кластеров  $X_c$  (a) и скорости изменения концентрации кластеров  $\frac{dX_c}{d\tau}$  (b) от времени  $\tau$ . Точки — результат численного расчета на основе уравнения Кана–Хилларда, сплошная линия соответствует аппроксимации  $X_c(\tau) = X_c^0 \exp(-\theta/\tau)$ .

Данный подход позволил провести моделирование основных характеристик процесса распада твердого раствора. На рис. 3, a представлена зависимость концентрации кластеров от времени отжига. Как следует из графика, концентрация кластеров на начальном этапе равна нулю, затем, после некоторого инкубационного периода, начинается рост концентрации кластеров, который практически завершается к моменту  $\tau \sim 900-1000$ , при этом максимальное количество наблюдаемых кластеров составило 779. Затем наступает медленная стадия коалесценции, для которой свойственно постепенное убывание концентрации кластеров с течением времени, обусловленное ростом крупных кластеров за счет растворения мелких. На начальной стадии (стадии, где преобладают процессы зарождения) данная зависимость удовлетворительно аппроксимируется зависимостью от времени  $\tau$  вида  $X_c(\tau) = X_c^0 \exp(-\theta/\tau)$ . Для рассматриваемого случая ( $X_c^0 \approx 0.00927$ ,  $\theta \approx 106.3$ ).

Для использования в других приложениях интересно рассмотреть скорость зарождения, т.е. величину, определяющую количество кластеров, образующихся в единице объема в интервале времени от  $\tau$



**Рис. 4.** Зависимость среднего размера кластера от времени распада в сплаве, имеющем состав  $c_M = 18 \text{ at.}\%$  и характеризуемом гауссовыми флуктуациями распределения состава в начальный момент времени ( $L = 30a$ ,  $\sigma = 7 \text{ at.}\%$ ). Точки — результат моделирования, сплошная линия — линейная аппроксимация.

до  $\tau + d\tau$ . Данная величина может быть определена как  $dX_c = \frac{dX_c}{d\tau} d\tau$ , т.е. величина представляет собой нестационарную скорость зарождения частиц второй фазы. Используя полученную выше аппроксимацию, можно получить приближенное выражение для скорости зарождения  $\frac{dX_c}{d\tau} = \frac{X_c^0 \theta}{\tau^2} \exp(-\frac{\theta}{\tau})$ . На рис. 3, *b* сопоставлены результаты расчета данной функции на основе результатов решения уравнения Кана–Хилларда (точки) и полученная аппроксимация для начального участка (сплошная линия). Как следует из рис. 3, *b*, на начальном этапе образования второй фазы происходит интенсивное зародышеобразование  $\frac{dX_c}{d\tau} > 0$ , удовлетворительно описываемое приведенной выше аппроксимацией. Характер зависимости скорости зарождения согласуется с результатами работы [30], где при расчетах нестационарной скорости зародышеобразования учитывалось изменение состава сплава.

Затем, по мере истощения матрицы, сплав переходит к завершающей стадии распада, когда зародышеобразование прекращается, а единственным источником изменения концентрации кластеров остается их растворение (рис. 3, *a, b*), при этом скорость изменения числа зародышей становится отрицательной  $\frac{dX_c}{d\tau} \lesssim 0$ .

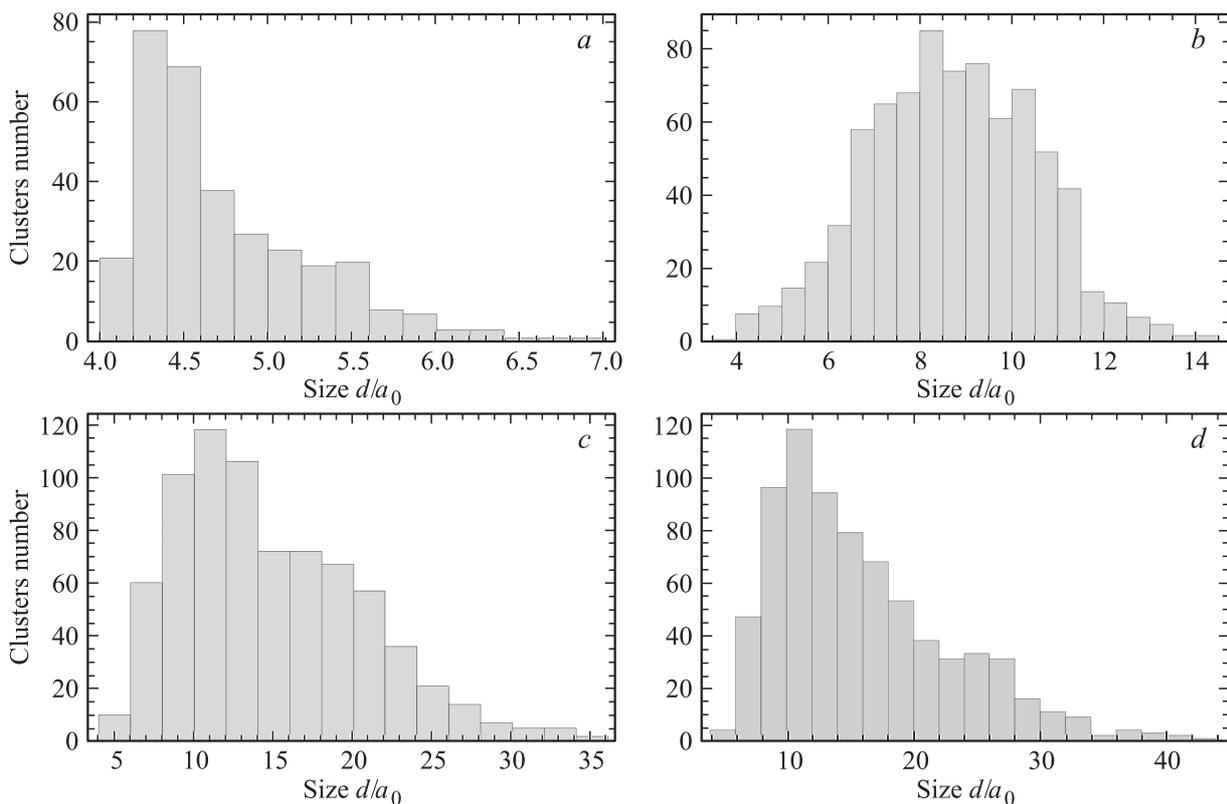
Обычно считается, что нестационарная скорость зародышеобразования (скорость нуклеации) зависит от времени как  $I_{\text{nucl}} = I_{\text{st}} \exp(-\theta/\tau)$  [2,4,5], при этом степень пересыщения считается постоянной величиной, а скорость зарождения стремится к стационарному значению  $I_{\text{st}}$  при  $\tau \gg \theta$ . Полученная в настоящей работе аппроксимация скорости зарождения на ранней стадии в виде  $I_{\text{nucl}} \sim \tau^{-2} \exp(-\theta/\tau)$  обеспечивает ее убывание с течением времени, что связано с уменьшением скорости зарождения по мере истощения матрицы по атомам при-

меси. Заметим, что общее решение задачи поиска нестационарной скорости нуклеации на основе уравнения диффузии кластеров в пространстве размеров [4, с. 63] приводит к зависимости  $I_{\text{nucl}} \sim \tau^{-1/2} \exp(-\theta/\tau)$ , т.е. также является убывающей зависимостью для  $\tau \gg \theta$ . Необходимо отметить, что скорость нуклеации  $I_{\text{nucl}}$  в классическом представлении является величиной положительной, в то время как скорость изменения концентрации кластеров  $dX_c/d\tau$  после завершения стадии зарождения становится отрицательной.

Таким образом, на основе уравнения Кана–Хилларда является возможным определение не только скоростей зарождения и роста, но и скорости распада кластеров (см. также [24]). Это является достаточно важным, поскольку с момента создания классической теории нуклеации для определения скорости распада кластеров использовался принцип детального равновесия [2,4,5].

Еще одной характеристикой, традиционно используемой в теории зарождения, является время  $T_{\text{fpt}}$  первого прохождения седловой точки функции  $\Delta G_c$  [13,26]. Поскольку рассматриваемый сплав является неоднородным, то в зависимости от флуктуаций исходного состава сплава время образования первого кластера в рассмотренных выше фрагментах твердого раствора является различным. Для рассмотренных блоков величина  $T_{\text{fpt}}$  варьируется в весьма широких пределах от  $10\tau_0$  до  $230\tau_0$ . В связи с этим, целесообразно процесс зарождения характеризовать средним временем образования первого кластера, которое для рассмотренного случая оказалось равным  $\langle T_{\text{fpt}} \rangle \approx 67.6\tau_0$ , среднее квадратичное отклонение для этой величины составило  $\sigma_{\text{fpt}} \approx 44.1\tau_0$ . Обычно для теоретического решения задачи поиска среднего времени образования первого кластера  $\langle T_{\text{fpt}} \rangle$  (см., например, [26,31]) требуется введения нескольких параметров, характеризующих кластер (например, состав в центре кластера, ширина переходного слоя, размер кластера и др.), по которым отыскивается седловая точка, соответствующая критическому кластеру. Рассматриваемый в настоящей работе подход позволяет определять скорость зарождения из непосредственного расчета на основе уравнения Кана–Хилларда, для которого необходимо лишь определить энергию взаимодействия между компонентами  $f(c)$  и подвижность  $M$ , при этом все требуемые характеристики для выделений второй фазы могут быть извлечены из анализа профиля концентрации вещества в произвольный момент времени. Кроме того, в рассматриваемом подходе удастся учитывать неоднородность матрицы, а также взаимодействие между неоднородностями сплава, что крайне сложно сделать другими методами.

Сравнительный анализ зависимости среднего размера кластера (рис. 4) и концентрации кластеров (рис. 3) от времени, а также рассмотрение эволюции профилей концентрации позволяют выделить три основные стадии распада рассматриваемого твердого раствора. На первом этапе реализуется, главным образом, флуктуационное



**Рис. 5.** Расчетные функции распределения кластеров по размерам в различные моменты времени: *a*)  $\tau = 90$  (количество кластеров — 319), *b*)  $\tau = 900$  (количество кластеров — 779), *c*)  $\tau = 9900$  (количество кластеров — 753), *d*)  $\tau = 19900$  (количество кластеров — 740).

зарождение частиц второй фазы. При этом наблюдается и процесс диффузионного роста, реализуемый для уединенных кластеров, и процесс „поедания“ мелких кластеров крупными, наблюдаемый в случае, если два или более зародышей оказались вблизи друг от друга. Взаимодействие кластеров на начальной стадии осуществляется достаточно быстро, так как расстояние между ними оказывается весьма малым (сравнимым с размером кластера). На втором этапе доминирует процесс диффузии, т. е. рост кластеров за счет атомов примеси, растворенных в матрице, отдельные акты поглощения мелких кластеров крупными также наблюдаются. На завершающем этапе матрица истощается по атомам примеси, при этом рост крупных кластеров происходит за счет растворения более мелких, т. е. наступает стадия коалесценции [1]. В отличие от аналогичного взаимодействия кластеров на ранней стадии коалесценция происходит достаточно медленно, поскольку взаимодействующие кластеры находятся достаточно далеко друг от друга, а соответствующие потоки вещества малы. Основной причиной реализации данного завершающего этапа (коалесценции) является наличие исходных флуктуаций в сплаве, которые обуславливают формирование неоднородно расположенных кластеров различных размеров.

На рис. 5, *a–d* представлена эволюция функции распределения кластеров по размерам для различных мо-

ментов времени, соответствующих различным стадиям образования зародышей. Как и следовало ожидать, функция распределения кластеров по размерам по мере распада твердого раствора постепенно смещается в область больших размеров и расширяется ввиду разной скорости растворения и роста различных кластеров, сформированных в различных начальных условиях, обусловленных начальными флуктуациями состава. Следует заметить, что функция распределения по размерам на рассмотренном интервале времени не достигает равновесной формы, предсказываемой теорией Лифшица–Слезова [1], что связано с низкой скоростью диффузионного взаимодействия между кластерами на данной стадии.

#### 4. Выводы

1. В настоящей работе рассмотрено моделирование начальной стадии распада твердого раствора на основе уравнения Кана–Хилларда с учетом флуктуаций состава, обусловленных начальным состоянием сплава. Использован блочный подход для моделирования распада твердого раствора, при этом достаточно протяженный фрагмент раствора разбивался на независимые блоки, начальное состояние которых описывалось гауссовым распределением состава с одинаковыми математическим

ожиданием и дисперсией. Очевидно, что данный подход не может быть применен к анализу растворов на сравнительно больших временах, когда на стадии коалесценции наступает диффузионное взаимодействие между кластерами, отнесенными к разным блокам (фрагментам) раствора. Вместе с тем, на основе данного подхода удается получить кинетику любых характеристик распределения фаз на начальной стадии распада твердого раствора: среднего размера, концентрации, функции распределения по размерам, скорости зарождения второй фазы и др.

2. Как показано в работе, начальная стадия распада твердого раствора имеет весьма сложный характер, при котором наблюдается одновременная реализация особенностей, традиционно относимых к различным механизмам распада. В частности, зарождение происходит по флуктуационному (спинодальному) механизму, при этом наблюдаются как процессы диффузионного роста образовавшихся кластеров, так и процесс „поедания“ малых кластеров крупными. Затем, по мере истощения матрицы, процесс зародышеобразования прекращается, и некоторое время преобладает диффузионный рост кластеров. Далее, при малых степенях пересыщения, осуществляется только процесс коалесценции, когда рост крупных кластеров сопровождается растворением мелких кластеров.

3. Таким образом, уравнение Кана–Хилларда позволяет наиболее полно отразить процесс зарождения, распада, роста и взаимодействия выделений второй фазы в самосогласованном поле концентрации точечных дефектов в твердых растворах. При этом достаточным является определение только энергии взаимодействия между компонентами твердого раствора, а также механизма переноса вещества. В перспективе это должно позволить обобщить классическую теорию нуклеации, в которой вместо уравнения диффузии будет использоваться уравнение Кана–Хилларда, позволяющее определить кинетические коэффициенты, начальные и граничные условия для решения уравнения Фоккера–Планка, описывающего распад твердого раствора, а также учитывать неоднородность распределения вещества в сплаве.

## Список литературы

- [1] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. УФН **151**, 67 (1987).
- [2] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
- [3] D. Kashchiev. J. Chem. Phys. **122**, 114 506 (2005).
- [4] H. Aaronson, M. Enomoto, J. Lee. Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton. (2010). 667 p.
- [5] K. Kelton, A. Greer. Nucleation in condensed matter. Elsevier (2010). 726 p.
- [6] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖЭТФ **113**, 2193 (1998).
- [8] Е. Лифшиц, Л. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1976). 528 p.
- [9] S. Rinaldo, W. Lee, J. Stumper, M. Eikerling. Phys. Rev. E **86**, 041 601 (2012).
- [10] V.V. Slezov. Kinetics of First-order Phase Transitions. Wiley-Vch. Verlag GmbH & Co. Weinheim (2009). 415 p.
- [11] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. J. Nucl. Mater. **384**, 96 (2009).
- [12] W.-Y. Chen, Y. Miao, Y. Wu, C.A. Tomchik, K. Mo, J. Gan, M.A. Okuniewski, S.A. Maloy, J.S. Stubbins. J. Nucl. Mater. **462**, 242 (2015).
- [13] Y. Djikaev, E. Ruckenstein. J. Chem. Phys. **123**, 21 450 (2005).
- [14] J. Schmelzer, A. Abyzov. AIP Advances **1**, 042 160 (2011).
- [15] A. Umantsev. Field Theoretic Method in Phase Transformations. Springer. N.Y. (2012). 343 p.
- [16] J. Cahn. Acta Met. **9**, 795 (1961).
- [17] D. Lee, J.-Y. Huh, D. Jeong, J. Shin, A. Yun, J. Kim. Comput. Mater. Sci. **81**, 216 (2014).
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. Ч. 1 (1976). 584 с.
- [19] J.O. Andersson, B. Sundman. Calphad **11**, 83 (1987).
- [20] Х. Гулд, Я. Тобочник. Компьютерное моделирование в физике. Мир, М. Ч. 2. (1990). 400 с.
- [21] T. Miyazaki, A. Takeuchi, T. Koyama. J. Mater. Sci. **27**, 2444 (1992).
- [22] T. Koyama, T. Miyazaki, A.M. Mebed. Met. Mater. Trans. A. **26**, 2617 (1995)
- [23] Y.-S. Li, H. Zhu, L. Zhang, X.-L. Cheng. J. Nucl. Mater. **429**, 13 (2012).
- [24] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **57**, 1192 (2015).
- [25] H. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler. J. Appl. Phys. **41**, 4404 (1970).
- [26] J. Lutsko, M. Duran-Olivencia. J. Phys. Cond. Mater. **27**, 235 101 (2015).
- [27] J. Schmelzer, A. Abyzov, J. Möller. J. Chem. Phys. **121**, 6900 (2004).
- [28] В.Т. Бублик, С.Ю. Мащнев, К.Д. Щербачев, М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник. ФТТ **45**, 1825 (2003).
- [29] В.М. Бойко, В.Т. Бублик, М.И. Воронова, Н.Г. Колин, Д.И. Меркурисов, К.Д. Щербачев. ФТП **40**, 769 (2006).
- [30] C. Zhang, M. Enomoto. Acta Mater. **54**, 4183 (2006).
- [31] J.S. Langer. Ann. Phys. **54**, 258 (1969).