

Реакционная диффузия в бинарной твердофазной наносистеме

© А.С. Ширинян

Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого,
Черкассы, Украина

E-mail: shirinyan@phys.cdu.edu.ua, aramshirinyan@ukr.net

(Поступила в Редакцию 20 мая 2009 г.

В окончательной редакции 21 октября 2009 г.)

Исследована кинетика роста новой наноразмерной фазы в бинарной диффузионной паре при изотермическом отжиге с учетом размерной зависимости кинетических коэффициентов. С помощью такого описания показано, что показатель скорости роста новой фазы может быть немонотонным во времени, процесс роста новой фазы на промежуточных этапах может замедляться и ускоряться.

Работа выполнена в рамках общих российско-украинских проектов № Ф.28.7/049 Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и № 09-08-90406 Российского фонда фундаментальных исследований.

1. Введение

Создание новых технологических процессов и объектов для последующего производства новых наноматериалов с желаемыми свойствами требует решения задачи адекватного описания физико-химических процессов, которые происходят в материалах и устройствах при взаимодействии с окружающей средой. В этом отношении важную роль играет реакционная диффузия, т. е. фазовое превращение с возникновением и ростом новых фаз в результате диффузии атомов. Развитие вычислительной техники позволяет использовать достаточно точные методы численного моделирования для исследования размерно-индуцированных процессов в нанобъектах и решения указанной задачи.

Твердофазная реакция в бинарной паре является одним из примеров реакционной диффузии и может рассматриваться как фазовый переход первого рода, а именно как распад в пленке, где новая промежуточная нанозафаза растет в диффузионной зоне [1–3]. Рост такой новой фазы происходит благодаря диффузии атомов к поверхностям контакта двух материалов и реакциям, которые имеют место на границах и в середине уже образованного слоя новой фазы.

Проблема описания роста прослойки новой фазы на начальных стадиях в общей постановке остается нерешенной и актуальной. Остается открытым вопрос относительно определения состояния прослойки новой наноразмерной фазы в силу того, что оно в общем случае отличается от состояний конечных макроскопических продуктов. Кроме того, классическая теория роста не рассматривает концентрационные зависимости кинетических коэффициентов, которые могут существовать вследствие отклонения от стехиометрии в наноразмерных фазах, обусловленного смещением условия равновесия между наноразмерной новой фазой и окружающим материалом. Не исследованы также вопросы, связанные с размерной зависимостью кинетических коэффициентов в наноразмерных системах в силу возникающих корреляций между параметрами порядка и диффузионной длиной свободного пробега атомов.

Экспериментальные исследования отжигов диффузионных пар обычно позволяют находить зависимости толщины новой фазы от времени и имеют определенные ограничения для изучения показателя скорости роста n как функции толщины. Такие исследования почти всегда показывают наличие стадии параболического роста [4–6]. Закон параболического роста подтверждается и теоретическими описаниями, начиная с работ Вагнера и Френкеля [7–9]. В то же время линейная стадия роста не всегда обнаруживается в экспериментах, несмотря на то что она может быть предсказана теоретически при описании взаимной диффузии компонентов с учетом отклонения составов от равновесных значений на границе растущей фазы [4]. В последних экспериментальных работах на примере Cu/Sn–Pb-системы, где в течение 30 дней рождается прослойка интерметаллида Cu_6Sn_5 в интервале температур 125–175°C, получены существенные отклонения расчетного показателя скорости роста n от значений, соответствующих классической теории роста [10]. Об отклонении от параболического закона роста сообщалось также и в других экспериментальных работах [6]. Однако авторы не допускают возможную размерную зависимость коэффициента диффузии, которая может привести к таким „аномалиям“.

Целью настоящей работы является исследование влияния размерно-индуцированной диффузии на кинетику начальных стадий роста новой промежуточной фазы на основе аналитических решений и численного моделирования. Такое обобщение описания кинетики процесса дает нетривиальные результаты и нуждается в проверке теории и результатов разными способами (в частности, с помощью экспериментов и компьютерных симуляций).

2. Классическая модель роста одной фазы

Для полноты описания, а также для последующего изложения и сравнения результатов напомним кратко постановку задач и методы их решения для классических

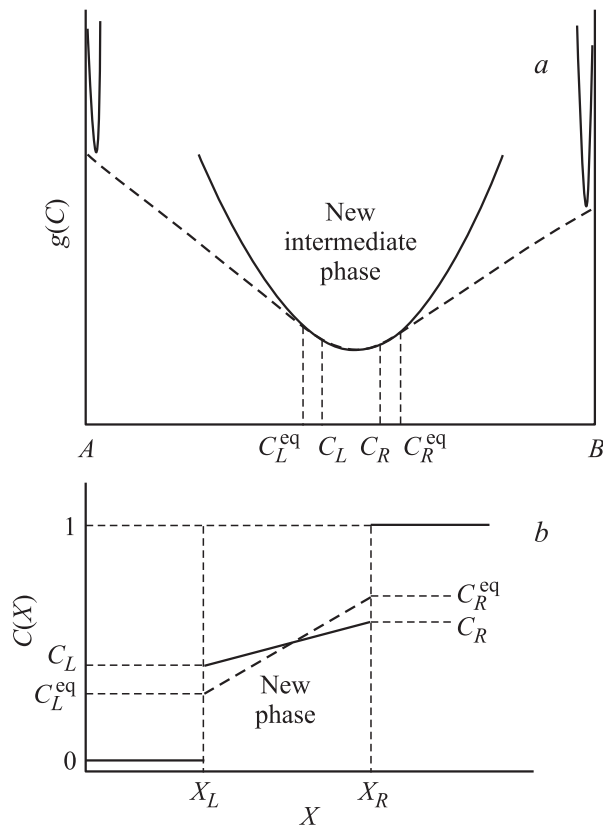


Рис. 1. Качественные зависимости плотностей энергии Гиббса фаз $g(C)$ от состава (а) и концентрационный профиль для роста новой фазы между нерастворимыми компонентами (б). Наклонные штриховые линии, которые соединяют зависимость $g(C)$ для новой фазы с зависимостями для чистых компонентов A и B , являются общими касательными, которые определяют равновесные концентрации C_L^{eq} , C_R^{eq} на границах новой фазы. C_L и C_R — составы в текущий момент времени, $\Delta X = X_R - X_L$ — характерная толщина новой фазы.

моделей роста одной фазы. Рассмотрим отжиг бинарной диффузионной пары образцов из взаимно нерастворимых материалов A , B , при котором рождается и растет одна новая промежуточная фаза (рис. 1). Допустим, что при определенных условиях существует небольшой интервал концентрационной гомогенности промежуточной фазы. Пусть атомы сорта A находятся слева, атомы сорта B — справа, а во время реакционной диффузии атомы A достигают границы фаза–компонент B и вступают в реакцию с атомами B , и наоборот. В такой постановке мы получаем процесс с одномерной диффузией.

В теории такого роста показывается, что уравнение роста имеет вид

$$\frac{1}{2} \frac{d\Delta X^2}{dt} = \frac{1}{(1-C_R)C_L} D \frac{\eta \Delta C_{eq}}{(1+\eta)} \left(1 - \frac{\eta \Delta C_{eq}}{1+\eta}\right). \quad (1)$$

Здесь C_L^{eq} и C_R^{eq} — равновесные концентрации на левой и правой границах новой фазы, X_L и X_R — координаты левой и правой границ новой фазы соответственно, $\Delta X = X_R - X_L$ — толщина новой фазы, коэффициент η — показатель контролирующего режима роста,

D — эффективный коэффициент взаимной диффузии атомов, $\Delta C_{eq} = C_R^{eq} - C_L^{eq}$ является концентрационной шириной новой фазы, t — время процесса после стадии нуклеации прослойки новой фазы.

Уравнение (1) при $\eta \rightarrow 0$ переходит в выражение для скорости роста новой фазы, которое включает не только поток внутри новой фазы, но и потоки на границах новой фазы слева и справа (для установившегося процесса они считаются равными потоку внутри новой фазы)

$$\begin{cases} C_R = C_R^{eq} - \frac{D\Delta C_{eq}}{K_R(\Delta X + D/K_{ef})}, & C_R \leq C_R^{eq}, \\ C_L = C_L^{eq} + \frac{D\Delta C_{eq}}{K_L(\Delta X + D/K_{ef})}, & C_L \geq C_L^{eq}, \\ \frac{d\Delta X}{dt} = \frac{1}{(1-C_R)C_L} D \frac{\Delta C_{eq}}{(1+D/(K_{ef}\Delta X))\Delta X} \left(1 - \frac{\Delta C_{eq}}{1+D/(K_{ef}\Delta X)}\right). \end{cases} \quad (2)$$

Здесь мы записали сначала условия для составов, а потом само уравнение роста и ввели обозначение $K_{ef} = K_L K_R / (K_L + K_R)$ — эффективная константа скорости реакции. Тут рассматривается рост новой фазы в условиях, когда атомы A и B фактически не идут внутрь прослойки и дорастивают новую фазу слева и справа на границах, где составы C_R и C_L не отвечают равновесным значениям, $C_R < C_R^{eq}$ и $C_L > C_L^{eq}$ (рис. 1, б).

Этот случай учитывает конечность скорости реакций на границах новой фазы; его также называют реакционно-контролируемым ростом. Предполагается, что поток компонента A на границе с новой фазой J_A будет пропорциональным отклонению концентрации C_L компонента A от ее равновесного значения C_L^{eq} на левой границе: $J_A = K_L(C_L^{eq} - C_L)$, а поток компонента B на границе с новой фазой J_B будет пропорциональным отклонению концентрации C_R атомов B от равновесного значения C_R^{eq} на правой границе: $J_B = K_R(C_R - C_R^{eq})$. Здесь K_L является константой скорости реакции на левой границе, а K_R — на правой [3,4,6].

Кинетические коэффициенты K_L и K_R пропорциональны частотам присоединений атомов (обратно пропорциональны времени присоединения атомов на границе к новой фазе). Время присоединения состоит из интервала миграции (дрейфа атомов вдоль границы) и времени взаимодействия с дефектами и обусловливается отрывом атомов от решетки одной фазы, переходом через межфазную границу и присоединением к решетке новой фазы [1–3]. Поэтому, по мнению автора, скорости реакций на границах K_L и K_R , как и коэффициент взаимной диффузии D , должны зависеть от структуры новой фазы, от размера или толщины ее прослойки. Если общее время отрыва, перехода и присоединения атомов больше времени диффузионного подвода атомов обоих сортов к межфазной границе, то рост будет контролироваться реакциями на границах. Такая ситуация будет иметь место, например, в случае наличия окислительной пленки на межфазной границе или иного барьерного слоя.

Конечность скорости реакций на границах приводит к разнице между равновесной концентрационной шириной

Таблица 1. Разные функциональные возможности для размерной зависимости кинетических коэффициентов на примере коэффициента диффузии

Причина, пример, объяснение	Зависимость коэффициента диффузии от толщины новой нанофазы
Концентрационная корреляция коэффициентов диффузии. Смещение условий равновесия сосуществования нанофаз приводит к смещению концентрационных пределов растворимости [12].	$D \approx D_0 \{1 + C_{eq}/C_{eq}^\infty\}$, $C_{eq} = C_{eq}(\Delta X)$ — растворимость в нанофазе, равновесная концентрация компонента внутри нанофазы; C_{eq}^∞ — растворимость в объемной среде, равновесная концентрация компонента для бесконечного образца, D_0 — равновесный эффективный коэффициент гетеродиффузии для объемного сплава.
С точки зрения энергоактивированного процесса $D = D_0 \exp(-Q/kT)$, D_0 — предэкспоненциальный частотный фактор, Q — энергия активации процесса диффузии [3]. Корреляция между Q и температурой плавления T_{melt} материала имеет вид $Q \approx 20kT_{melt}$. Существует размерная зависимость температуры плавления [13]. Последняя приводит к размерной зависимости коэффициента диффузии D . За счет увеличения отношения площади поверхности к объему материала получают нитрификацию ГЦК-железа при достаточно низких температурах 573 К, в то время как обычная объемная диффузия происходит при температурах порядка 773 К и выше [14].	Температура плавления $T_{melt} = T_\infty \{1 - \beta/(2\Delta X)\}$, T_∞ — температура плавления массивного материала, β — параметр материала, зависит от его формы и поверхностного натяжения. Подстановка дает феноменологическую оценку размерной зависимости коэффициента диффузии $D = D_0 \exp(-20T_\infty \{1 - \beta/(2\Delta X)\}/T)$.
Спонтанная витрификация, аморфность наносплавов, частиц. В процессе роста новой фазы аморфная фаза становится кристаллической [15].	$D \approx (1 - \rho)D_{am} + \rho D_{cr}$, D_{am} — коэффициент диффузии в аморфной среде, D_{cr} — коэффициент диффузии в кристалле, $\rho = \rho(\Delta X)$ — объемная доля кристаллической фазы.
Изменение кристаллических модификаций с изменением толщины пленки [16,17]. Анизотропия значений коэффициента диффузии — разные значения в разных направлениях кристаллографических осей даже для одной решетки. Могут постепенно формироваться конкурирующие между собой разные кристаллические решетки новой фазы.	$D \approx (1 - \rho)D_{cr1} + \rho D_{cr2}$, D_{cr1} — коэффициент диффузии для первой кристаллической модификации, D_{cr2} — коэффициент диффузии для второй кристаллической модификации, $\rho = \rho(\Delta X)$ — объемная доля второй кристаллической модификации.
Рост новой фазы сопровождается появлением и ростом зерен [12]. Присоединение атомов к границе фаз и зерен (частота прыжков присоединений) зависит от дефектности границы, размера зерна. Размер зерен зависит от толщины прослойки новой фазы. Обычно размер зерна является пропорциональным толщине прослойки новой фазы.	Появляется взаимная корреляция между толщиной промежуточной фазы, зернистостью и кинетическими коэффициентами присоединения атомов на границе новой фазы $D \approx D_{bulk} + D_{gb}\delta/\Delta X,$ D_{gb} — коэффициент зернограничной диффузии, D_{bulk} — коэффициент объемной диффузии, δ — средняя ширина канала зернограничной диффузии, толщина поверхностной прослойки между зернами новой фазы.

новой фазы $\Delta C_{eq} = C_R^{eq} - C_L^{eq}$, которая отвечает диаграмме состояния, и той, которая создалась, $\Delta C = C_R - C_L$ (рис. 1, b). При отсутствии замедления реакций на левой поверхности состав C_L достигнет C_L^{eq} (а C_R достигнет C_R^{eq} на правой границе).

Для $\eta \ll 1$ и постоянных D , K_L и K_R уравнение (1) имеет аналитическое решение, и характерный размер новой фазы изменяется со временем линейно

$$\Delta X \cong \Delta X_0 + \frac{K_{ef}\Delta C_{eq}}{(1 - C_R)C_L} (t - t_0). \quad (3)$$

Здесь ΔX_0 — начальная толщина первичной сплошной прослойки новой фазы после зародышеобразования в момент времени $t = t_0$.

Для больших значений показателя контролирующего режима $\eta \rightarrow \infty$ уравнение (1) становится уравнением для диффузионно-контролируемого роста новой фазы, когда скорость роста промежуточной фазы определяется лишь средним по фазе эффективным коэффициентом взаимной диффузии D атомов и термодинамическим стимулом образования фазы (рис. 1, a), который полностью определяет концентрационный интервал гомогенности внутри новой фазы. Соответствующее уравнение роста является уравнением баланса вещества на подвижной границе новой фазы и может быть представлено в виде [11]

$$\frac{1}{2} \frac{d\Delta X^2}{dt} = \frac{1 - \Delta C}{(1 - C_R)C_L} D \Delta C. \quad (4)$$

Таблица 2. Выборочные размерные зависимости коэффициентов для описания роста новой промежуточной фазы в бинарной наносистеме

Случай	Зависимость	$D/D_0 = f(\Delta X), K_{ef}/K_0 = f(\Delta X)$
Зависимости, дающие качественное отличие результатов от классической теории роста — немонотонное уменьшение или рост показателя $n(t)$		
1	Экспоненциальная первого типа	$f = 1 + \exp(-\text{const}_1 \Delta X)$
2	Параболическая	$f = \text{const}_2 + \text{const}_3 (\Delta X - \text{const}_4 \Delta X_0)^2$
Зависимости, дающие качественное совпадение с классической теорией роста — монотонное уменьшение или рост показателя $n(t)$		
3	Экспоненциальная второго типа	$f = \text{const}_5 \pm \exp(-\text{const}_6 \{1 - \text{const}_7 / \Delta X\})$
4	Гиперболическая	$f = \text{const}_8 + \text{const}_9 / \Delta X$
5	Линейная	$f = \text{const}_{10} + \text{const}_{11} \cdot \Delta X$

Тут предполагается, что атомы A и B дорастивают фазу внутри образовавшейся прослойки за счет взаимной диффузии, а на границах уже установлены термодинамически равновесные составы $C_R = C_R^{eq}$ и $C_L = C_L^{eq}$ (рис. 1). При постоянном значении коэффициента гетеродиффузии D промежуточная фаза растет по параболическому закону

$$(\Delta X)^2 \cong (\Delta X_0)^2 + \frac{2(1 - \Delta C_{eq})D\Delta C_{eq}}{(1 - C_R)C_L} (t - t_0). \quad (5)$$

Следовательно, в общем случае, когда скорость роста фазового слоя определяется как диффузионным переносом, так и скоростью реакций на межфазной границе, имеем переход от линейного закона роста (3) толщины новой фазы $\Delta X \cong \epsilon t^n$ с показателем скорости роста $n = 1$ к параболическому закону роста (5) с показателем $n = 1/2$.

Приведем физическое обоснование влияния размерных эффектов на рост новой фазы в нашем рассмотрении.

3. Физические причины размерной зависимости кинетических коэффициентов

Физическую причину существования размерной зависимости кинетических коэффициентов можно понять из следующих простых соображений, кратко изложенных в табл. 1.

Перечисленные причины позволяют сделать вывод о существовании размерной (структурной) зависимости кинетических коэффициентов в задаче описания кинетики роста новой промежуточной фазы на начальных стадиях, когда возможна самосогласованная организация растущего вещества. В ходе последующего анализа нам будет достаточно изложенного материала для демонстрации особенностей разных типов размерных зависимостей кинетических коэффициентов. Феноменологические зависимости для частных случаев каждой из названных задач станут предметами отдельных исследований.

Воспользуемся функциональными зависимостями кинетических коэффициентов от толщины новой фазы: $D = D(\Delta X)$, $K_{ef} = K_{ef}(\Delta X)$, $\Delta X_{cr} = D/K_{ef} = \Delta X_{cr}(\Delta X)$, $\eta = \Delta X/\Delta X_{cr} = \eta(\Delta X)$.

Запишем обобщенное уравнение размерно-индуцированного роста (1) для рассматриваемых случаев

$$\frac{1}{2} \frac{d\Delta X^2}{dt} = \frac{1}{(1 - C_R)C_L} D(\Delta X) \frac{\eta(\Delta X)\Delta C_{eq}}{(1 + \eta(\Delta X))} \times \left(1 - \frac{\eta(\Delta X)\Delta C_{eq}}{1 + \eta(\Delta X)}\right). \quad (6)$$

Мы исследовали разные типы размерных зависимостей кинетических коэффициентов D , K , K_L , K_R (табл. 2). Показаны лишь симметричные случаи, когда $K_L = K_R = K(\Delta X)$, $K_{ef} = K_{ef}(\Delta X) = 0.5K(\Delta X)$, а также случаи однотипной одновременной зависимости диффузионного коэффициента $D/D_0 = f(\Delta X)$ и кинетического коэффициента скорости реакции $K_{ef}/K_0 = f(\Delta X)$. Здесь K_0 — комбинированная константа скорости реакций на границе, которую можно оценить для наноматериала: $K_0 \approx D_0/\Delta X_{cr} \approx 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}/10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ м/с}$. Особенность последнего случая заключается в том, что отношение размерно-зависимых кинетических коэффициентов $D/K_{ef} = D_0/K_0 = \Delta X_{cr}$ является постоянной величиной, а уравнение роста фазы для случая предельной кинетики (6) становится зависимым не от K_{ef} (как для реакционно-контролируемого роста), а от размерной зависимости диффузионного коэффициента D (как для диффузионно-контролируемого роста).

Для демонстрации нами выбраны лишь некоторые случаи убывающих зависимостей кинетических коэффициентов, а именно случаи 1–3 (табл. 2). Перейдем к соответствующим результатам и покажем основные отличия такого подхода от классических моделей.

4. Размерно-индуцированный рост фазы, лимитирующийся диффузией

Рассмотрим результаты решения уравнения (6) для случая $\eta \rightarrow \infty$, т.е. для диффузионно-контролируемого

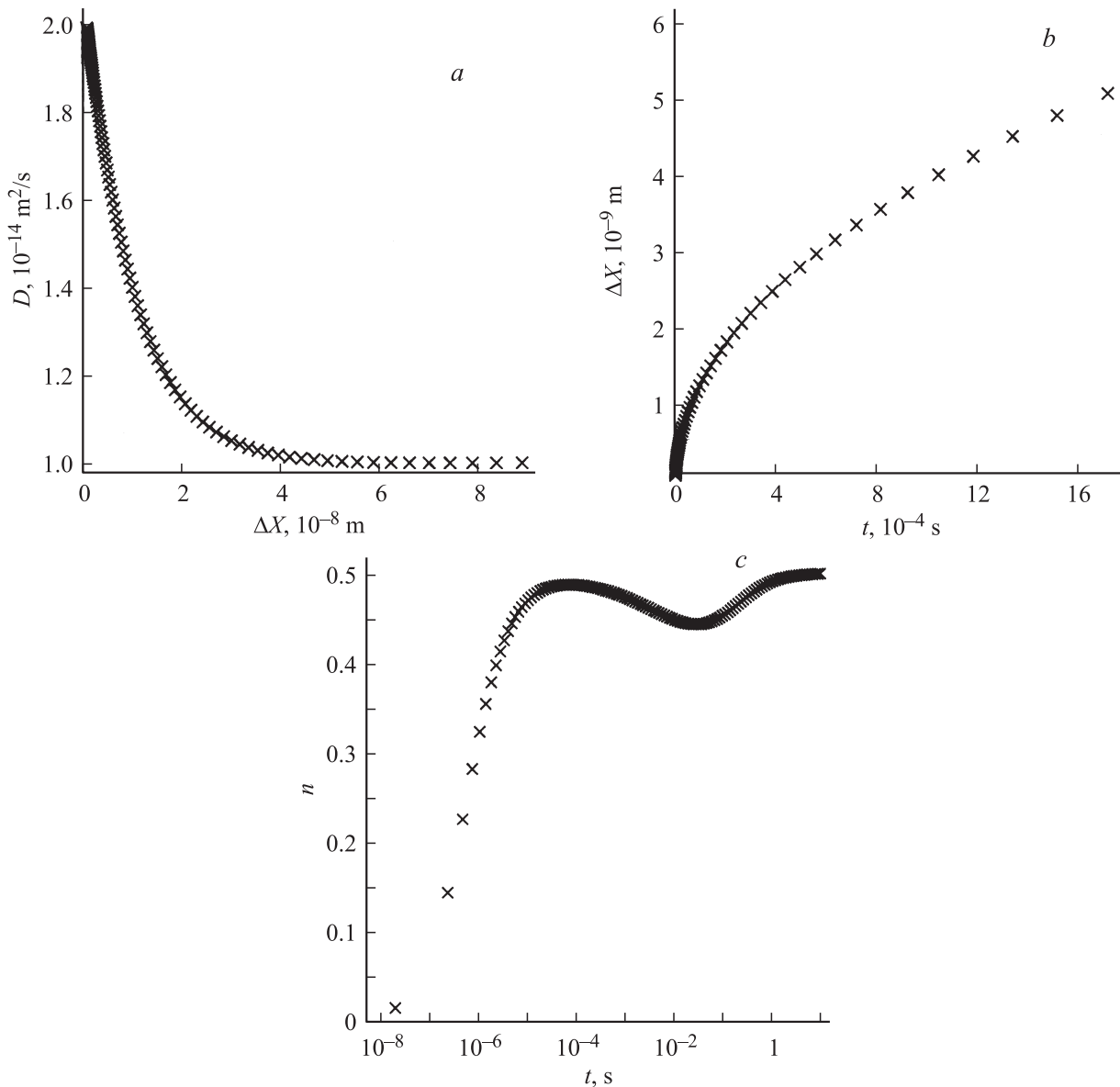


Рис. 2. Кинетика размерно-индуцированного роста новой промежуточной фазы, который контролируется скоростью взаимной диффузии атомов внутри промежуточной фазы: *a* — размерная зависимость коэффициента диффузии, *b* — зависимость толщины промежуточной фазы ΔX от времени, *c* — временная зависимость показателя скорости роста n .

роста новой фазы с уравнением типа (4), в котором коэффициент диффузии будет размерно-зависимым, согласно табл. 2.

Случай 1 из табл. 2 — экспоненциальная зависимость первого типа для коэффициента диффузии D . Этот случай был реализован с параметрами $C_L = C_L^{\text{eq}} = 0.45$, $C_R = C_R^{\text{eq}} = 0.55$, $\Delta X_0 = 10^{-10} \text{ m}$, $D_0 = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $t_0 = 10^{-10} \text{ s}$, $\text{const}_1 = 10^6 \text{ m}$. Основные результаты представлены на рис. 2.

Наблюдаем немонотонное увеличение показателя скорости роста n (рис. 2, *c*) от нулевых начальных значений к асимптотическому значению $n = 0.5$ при больших временах роста, которое совпадает с решением (5) задачи (1), согласно классической теории роста для постоянного коэффициента диффузии.

Случай 2 из табл. 2 — параболическая зависимость D . В данном случае нами были выбраны следующие параметры для толщин новой фазы: $\Delta X \leq \text{const}_4 \Delta X_0$: $C_L = C_L^{\text{eq}} = 0.45$, $C_R = C_R^{\text{eq}} = 0.55$, $\Delta X_0 = 10^{-10} \text{ m}$, $D_0 = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $t_0 = 10^{-10} \text{ s}$, $\text{const}_2 = 0.5$, $\text{const}_3 = 0.0016/\Delta X_0^2$, $\text{const}_4 = 50$. Для толщин $\Delta X > \text{const}_4 \Delta X_0$ коэффициент диффузии D принимался равным $D = \text{const}_2 D_0$. Результаты представлены на рис. 3.

Видим, что результирующие значения толщины новой фазы во время роста не имеют особенностей, а сама зависимость $\Delta X(t)$ похожа на зависимость для обычного параболического роста (рис. 3, *b*). В то же время детальный анализ показателя n вновь показал

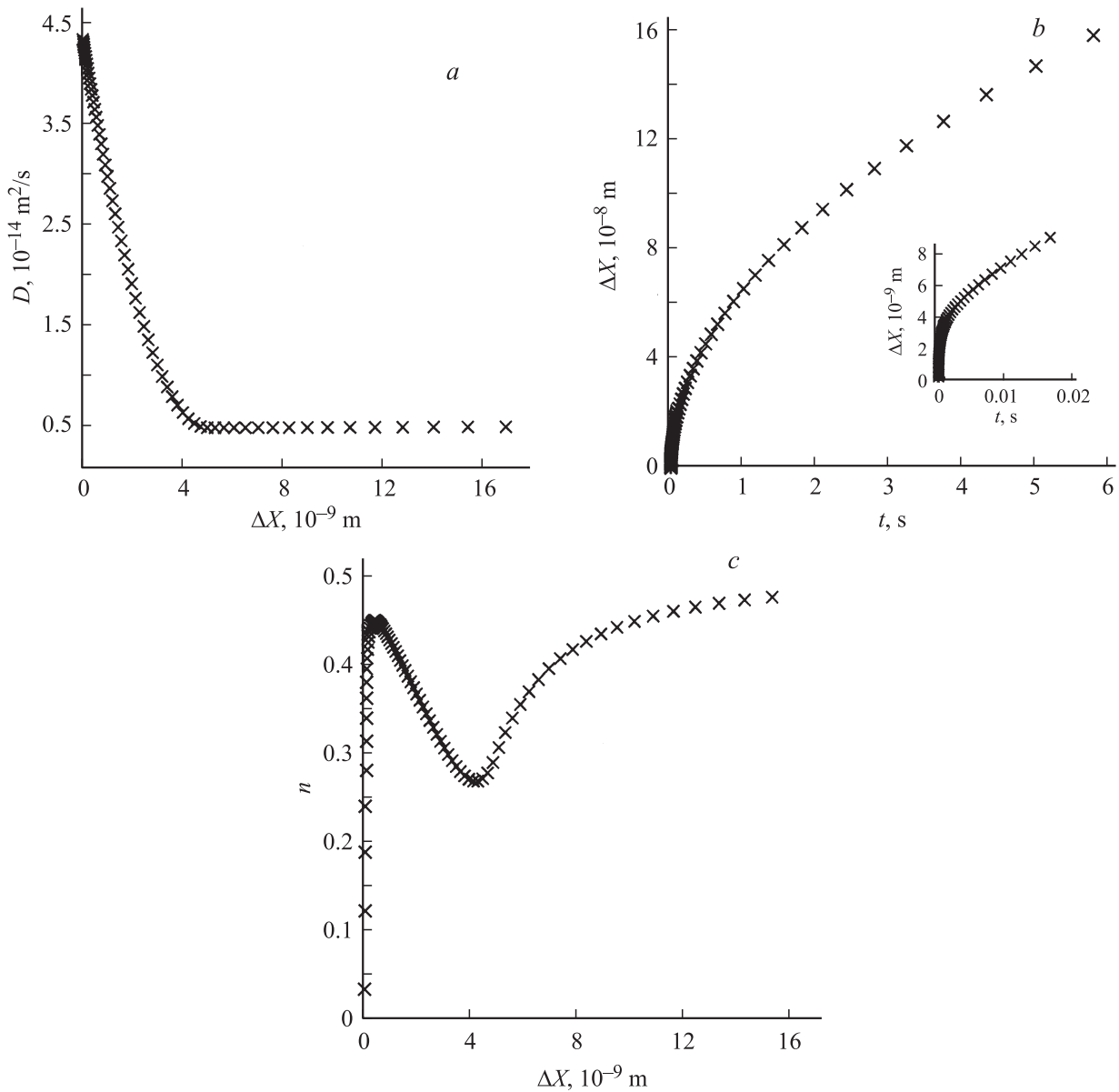


Рис. 3. Кинетика роста новой промежуточной фазы, контролирующегося конечной скоростью взаимной диффузии атомов в новой фазе. *a* — параболическая зависимость коэффициента диффузии D от размера, *b* — временная зависимость толщины промежуточной фазы (на вставке — начальный участок зависимости), *c* — показатель скорости роста как функция толщины новой фазы.

немонотонность скорости роста (рис. 3, *c*). Таким образом, влияние размерно-индуцированной диффузии может быть существенным для определения показателя скорости роста n и „непоказательным“ для временной зависимости толщины новой фазы $\Delta X(t)$.

В то же время случай 3 из табл. 2 (экспоненциальная зависимость второго типа для коэффициента диффузии) хотя и дает двухэтапный рост прослойки новой фазы, однако показатель скорости роста n монотонно растет к своему асимптотическому значению $n = 1/2$ и в случае типичных для металлов данных особенностей не демонстрирует.

Перейдем теперь к основным результатам задачи граничной кинетики (уравнение (6)).

5. Размерно-индуцированный рост новой фазы, контролирующийся граничной кинетикой

Рассмотрим задачу (6) для случаев, когда существует функциональная зависимость кинетических коэффициентов от размера новой фазы (табл. 2).

Случай 2 из табл. 2 — параболическая зависимость K_{ef} от толщины. Для данного случая примем парамет-

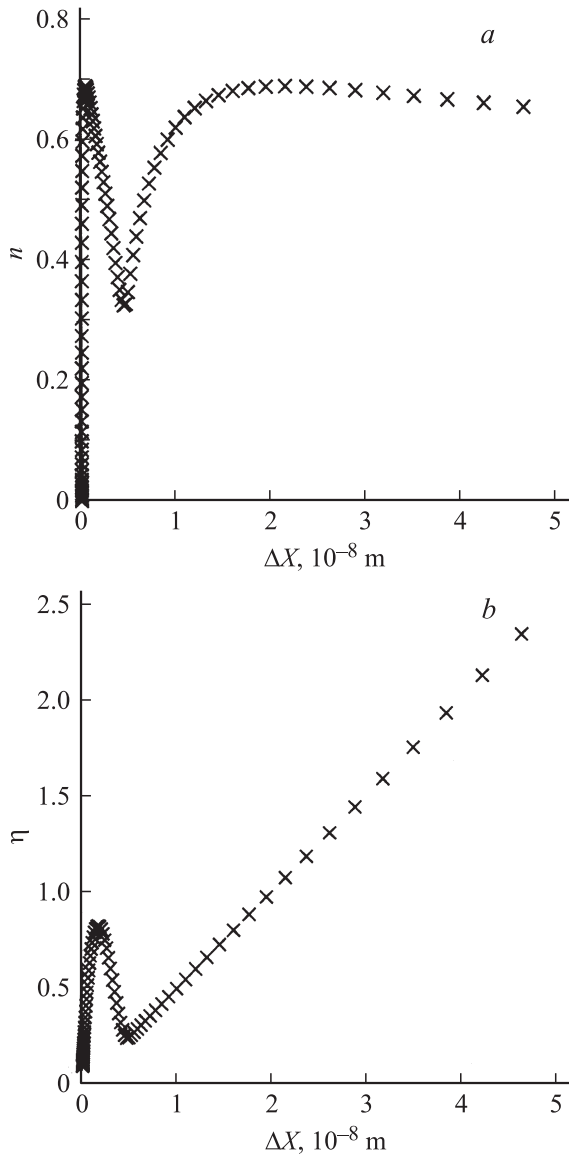


Рис. 4. Рост новой промежуточной фазы, который контролируется граничной кинетикой, постоянным коэффициентом диффузии и параболической размерной зависимостью K_{ef} , *a* — изменение показателя скорости роста новой фазы n с толщиной новой фазы, *b* — показатель контролирующего режима роста η как функция толщины новой фазы в процессе роста.

ры $C_L^{eq} = 0.4$ ($C_L \neq C_L^{eq}$), $C_R^{eq} = 0.5$ ($C_R \neq C_R^{eq}$), $\Delta X_0 = 10^{-10}$ m, $D_0 = 10^{-14}$ m²/s, $t_0 = 10^{-10}$ s, $K_0 = 10^{-6}$ m/s, $const_2 = 0.5$, $const_3 = 0.004/\Delta X_0^2$, $const_4 = 50$. Для толщины $\Delta X > const_4 \Delta X_0$ коэффициент K_{ef} принимался равным $K_{ef} = const_2 K_0$. Коэффициент взаимной диффузии D внутри новой фазы считался постоянным и не зависящим от размера: $D = D_0$. Соответствующие результаты представлены на рис. 4.

Вновь получаем немонотонный бимодальный показатель скорости роста n новой фазы, который обусловлен наличием размерной зависимости кинетического коэффициента реакции K_{ef} на границе новой и старой фаз.

Асимптотическое значение показателя n равняется 0.5, когда K_{ef} стремится к постоянному значению, а показатель контролирующего режима роста η становится значительно больше единицы для толщин прослойки новой фазы, достигших и превышающих $\Delta X = 10^{-7}$ m (рис. 4, *b*).

Случай 2 из табл. 2 — однотипные параболические зависимости K_{ef} и D . В этом случае $K/D = K_0/D_0$. Соответствующие результаты имеют сходство с предыдущим случаем (параболической зависимостью K_{ef}), когда изменения показателя n в зависимости от толщины прослойки новой фазы и времени являются немонотонными.

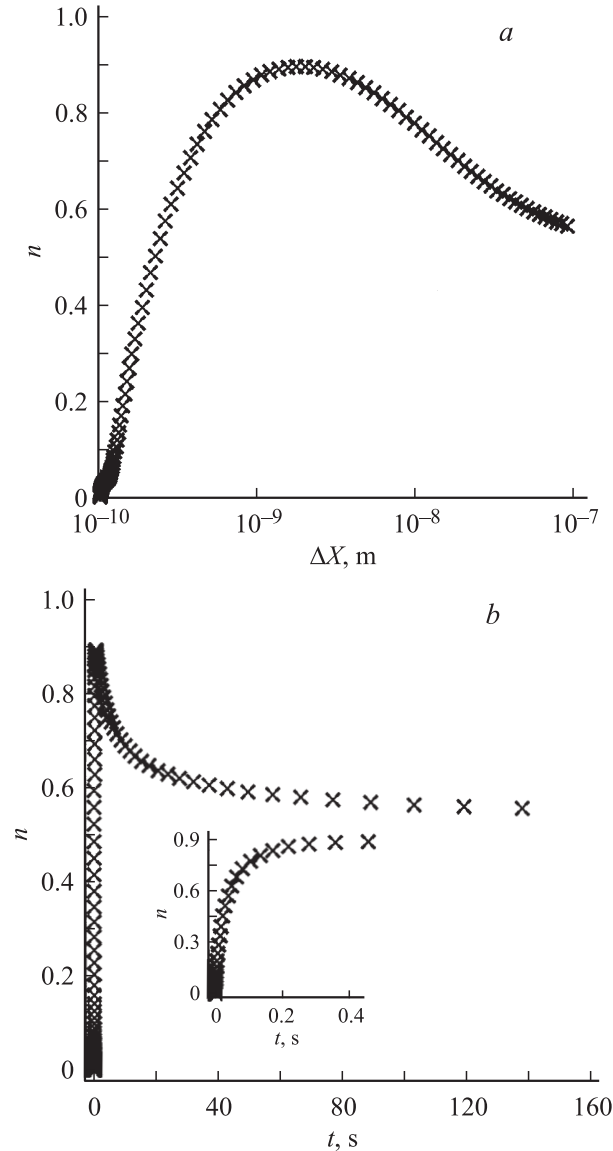


Рис. 5. Рост новой промежуточной фазы, который контролируется граничной кинетикой, постоянным коэффициентом диффузии и экспоненциальной размерной зависимостью K_{ef} второго типа. *a* — зависимость показателя n от толщины новой фазы, *b* — изменение показателя скорости роста n со временем. Асимптотическое значение показателя n равняется 0.5. На вставке — начальный участок зависимости.

Таким образом, параболические зависимости кинетических коэффициентов дают немонотонный во времени и по толщине прослойки новой фазы показатель скорости роста новой фазы.

Случай 3 из табл. 2 — экспоненциальная зависимость K_{ef} второго типа. Этот случай реализован с параметрами $C_L^{eq} = 0.45$, $C_R^{eq} = 0.55$, $\Delta X_0 = 10^{-10}$ м, $K_0 = 10^{-6}$ м/с, $t_0 = 10^{-10}$ с, $const_5 = 0.01$, $T_\infty = 800$ К, $T = 400$ К, $const_6 = 18T_\infty/T$, $const_7 = 10^{-10}$ м, коэффициент диффузии $D = D_0 = 10^{-14}$ м²/с. Результаты численного решения уравнения (6) представлены на рис. 5.

Случай 3 из табл. 2 — однотипные экспоненциальные зависимости K_{ef} и D второго типа. Этот случай реализован с параметрами, аналогичными предыдущему случаю. Решение уравнения роста (6) дает результаты, которые имеют несущественные количественные отличия от предыдущего случая (рис. 5). Отличие наблюдается в поведении показателя контролирующего режима η в зависимости от толщины промежуточной фазы — он является монотонно растущей функцией времени и толщины, в то время как в предыдущем случае он рос немонотонно. Здесь асимптотическое значение показателя скорости роста n достигает 0.5, показатель контролируемого режима η при больших временах стремится к бесконечности.

Случаи 4,5 из табл. 2 для типичных параметров металлов и сплавов не показали необычных результатов по сравнению с результатами классической теории роста новой фазы. Поэтому можно утверждать, что даже наличие размерной зависимости кинетических коэффициентов не всегда дает немонотонные особенности для показателя скорости роста. С другой стороны, такая „избирательная способность“ решений может позволить более точно решить „обратную“ задачу нахождения значений кинетических коэффициентов из экспериментальных данных по кривым толщин роста $\Delta X(t)$ и показателей скорости роста n .

6. Заключение

Таким образом, в представленной работе выполнено обобщение двух задач классической теории роста промежуточной фазы в бинарной диффузионной паре с учетом размерной зависимости кинетических коэффициентов. Дано обоснование размерной зависимости как с точки зрения микроскопического описания, так и с позиций феноменологического приближения (табл. 1). Учет размерной зависимости кинетических коэффициентов приводит к тому, что последние меняются во времени. Полученный результат позволяет не только понять начальные стадии роста новой нанопазы, но и решать „обратную“ задачу — находить значение кинетических коэффициентов из экспериментальных данных по кривым толщины прослойки новой фазы $\Delta X(t)$, показателю скорости роста n , среднему размеру зерен новой фазы при разных температурах. Такая работа ведется и является предметом отдельного исследования.

Следующей актуальной задачей является описание конкурентного роста нескольких фаз в предложенном приближении.

Список литературы

- [1] В. И. Дыбков. Кинетика твердофазных химических реакций: рост слоев химических соединений в двойных гетерогенных системах. Наук. думка, Киев (1992). 127 с.
- [2] Я.Е. Гегузин. Диффузионная зона. Наука, М. (1979). 344 с.
- [3] А.М. Гусак, О.О. Богатырев, Т.В. Запорожец, А.О. Ковальчук, С.В. Корниенко, Г.В. Луценко, Ю.О. Ляшенко, А.С. Ширинян. Модели твердофазных реакций. ЧНУ, Черкассы (2004). 314 с.
- [4] U. Gösele, K.N. Tu. *J. Appl. Phys.* **53**, 3252 (1982).
- [5] Б.Я. Пинес, Э.Ф. Чайковский. *ФТТ* **1**, 946 (1959).
- [6] Б.А. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угастэ. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. Наука, М. (1981). 352 с.
- [7] C. Wagner. *Z. Phys. Chem. B* **21**, 25 (1933).
- [8] Я.И. Френкель, М.И. Сергеев. *ЖЭТФ* **9**, 189 (1939).
- [9] G.V. Kidson. *J. Nucl. Mater.* **3**, 21 (1961).
- [10] K.H. Prakash, T. Sritharan. *J. Electron. Mater.* **32**, 939 (2003).
- [11] Б.Я. Любов. Кинетическая теория фазовых превращений. Металлургия, М. (1969). 263 с.
- [12] В.В. Straumal, А.А. Mazilkin, S.G. Protasova, А.А. Myatiev, P.B. Straumal, В. Baretzky. *Acta Mater.* **56**, 6246 (2008).
- [13] А.С. Ширинян, М. Wautelet. *Nanotechnology* **15**, 1720 (2004).
- [14] W.P. Tong, N.P. Tao, Z.B. Wang, J. Lu. *Science* **299**, 686 (2003).
- [15] А.В. Серебряков. *МФиНТ* **13**, 115 (1991).
- [16] K. Barmak, C. Michaelson, G. Lucadamo. *J. Mater. Res.* **12**, 133 (1997).
- [17] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. *УФН* **133**, 653 (1981).