

12,11,13

Моделирование процесса неклассической нуклеации в бинарных сплавах

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2014 г.
В окончательной редакции 15 декабря 2014 г.)

На основе уравнения Кана–Хилларда проведено моделирование эволюции сферических кластеров в пересыщенном бинарном сплаве в области метастабильных состояний. Рассмотрены случаи растворения, роста и стационарности кластера. Выявлены особенности эволюции профиля концентрации для режимов растворения и роста кластеров. Получены приближенные выражения для расчета скорости роста кластеров.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ и грантов РФФИ № 12-02-97033-р_поволжье_a, № 13-01-00945.

1. Введение

Изучение закономерностей образования кластеров является одной из важнейших задач физики конденсированного состояния [1]. Кластеры, являющиеся зародышами новой фазы, могут в значительной степени влиять на различные свойства материалов [2–6], поэтому выявление особенностей их формирования может представлять важное значение как для прикладного материаловедения, так и для теории фазовых переходов первого рода.

Закономерности образования кластеров чаще всего описываются в рамках классической теории нуклеации (см., например, [2,7]). Основными допущениями теории классической нуклеации являются предположения о неизменности состава кластера, резкой границе между кластером и матрицей, а также приближение „неподвижной границы раздела фаз“ (см. [8,9]), которое выражается в независимости состава сплава вблизи границы кластера от времени. Поверхностная энергия таких кластеров, определяющая работу по их образованию [2], обычно описывается в рамках капиллярного приближения, из которого вытекает соотношение Гиббса–Томсона для состава кластера вблизи его поверхности [2,8,9]. Рост кластеров при этом, как правило, считается обусловленным диффузией атомов примеси [2,8,9].

В ряде работ [10–13] предпринимались попытки обобщения классической теории нуклеации с учетом (в отличие от капиллярного приближения) зависимости поверхностной энергии от составов кластера и матрицы, что позволяет описывать кластеры переменного состава [14–16]. Однако данное обобщение не позволяет учитывать еще одну важную особенность — протяженность (диффузность) межфазной области, которая также наблюдается в экспериментах [14–16].

Переменность состава кластера и протяженность межфазной области может быть рассмотрена на основе неклассической нуклеации с помощью метода функционала плотности свободной энергии (см., на-

пример, [2,17–24]). Наиболее частыми приложениями [2,17–24] здесь являются расчет энергии образования и концентрационных профилей для критических кластеров. Важным отличием неклассической нуклеации от классической является также наличие „восходящей“ диффузии, т.е. движение частиц в сторону, противоположную градиенту концентрации (см. [2,25]), наиболее часто относимой к процессу спинодального распада.

Классическая теория нуклеации не учитывает протяженности области сопряжения фаз и переменность состава кластеров, что может приводить к неточности в определении целого ряда характеристик, определяющих процесс роста вторых фаз, таких как энергия кластера, работа по формированию критического кластера, состав кластера, размер кластера и др. В связи с этим дальнейшее развитие теории фазовых переходов первого рода может быть связано с созданием моделей, описывающих кинетику роста кластеров с протяженной (диффузной) межфазной областью.

Детальное изучение распада пересыщенных твердых растворов в области стабильных и метастабильных состояний может быть проведено на основе метода функционала плотности свободной энергии. Однако следует заметить, что данный метод является весьма требовательным к вычислительным ресурсам, поэтому с его помощью обычно удается рассматривать системы, содержащие сравнительно небольшое количество частиц (см. например, [26,27]). В связи с этим представляет интерес развитие моделей эволюции кластеров, которые бы учитывали протяженность (диффузность) межфазной области, а также позволили бы использовать методы стохастического моделирования (по аналогии с классической теорией нуклеации). Такого рода подход, по всей видимости, мог бы быть полезным при рассмотрении распада твердых растворов в макроскопических системах, находящихся в области стабильных и метастабильных состояний в случае малости объемной доли второй фазы.

В настоящей работе ставится задача по изучению процессов роста и растворения кластеров в бинарных сплавах с помощью метода функционала плотности с помощью уравнения Кана–Хилларда [22,28–30] для систем, находящихся в области стабильных и метастабильных состояний. Предполагается выявить закономерности эволюции отдельных кластеров, характеризующихся протяженной межфазной границей и переменным составом, что в дальнейшем позволит перейти к определению кинетических коэффициентов для использования в стохастических моделях распада пересыщенных твердых растворов (см., например, [2,7,31]).

2. Основные соотношения

Рассмотрим процесс изменения размера кластера, помещенного в бинарный твердый раствор замещения, на основе метода функционала плотности свободной энергии. При этом будем считать, что концентрация вакансий и междоузлий в растворе пренебрежимо мала, а рассматриваемые процессы проходят вдали от границ зерен. Будем также считать, что образующийся кластер когерентен решетке матрицы, что позволяет свести рассматриваемую задачу к рассмотрению только одной функции (состава сплава или параметра порядка) от координат и времени, полностью описывающей эволюцию системы. В более общем случае задача требует значительно более сложного решения с введением нескольких взаимозависимых параметров порядка [32,33].

В соответствии с законом сохранения количества атомов примеси может быть записано уравнение непрерывности

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{j}, \quad (1)$$

где $c(\mathbf{r}, t)$ — концентрация атомов примеси, в окрестности точки, характеризуемой радиус-вектором \mathbf{r} в момент времени t , \mathbf{j} — плотность потока атомов примеси. Плотность потока \mathbf{j} может быть выражена с помощью химического потенциала μ и подвижности M

$$\mathbf{j} = -M\nabla\mu. \quad (2)$$

Химический потенциал μ в неоднородной среде может быть определен как вариационная производная свободной энергии [2,17,25,30]

$$F = n_0 \int_V \left\{ f(c) + \frac{1}{2} \Omega \lambda^2 (\nabla c)^2 \right\} dV, \quad (3)$$

зависящая от распределения вещества $c(\mathbf{r}, t)$ и плотности энергии однородного регулярного раствора $f(c)$ [17,25]

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta c} = \frac{\partial f}{\partial c} - \lambda^2 \Omega \nabla^2 c, \quad (4)$$

$$f(c) = \Omega c(1-c) + kT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)]. \quad (5)$$

Здесь Ω — параметр квазихимического взаимодействия между компонентами твердого раствора, λ — параметр

порядка периода решетки [17], k — постоянная Больцмана. При записи плотности свободной энергии $f(c)$ мы пренебрегли константой ввиду произвольности выбора начала отсчета свободной энергии, а также, для упрощения рассмотрения, приняли равными энергии взаимодействия между атомами одинакового сорта. В качестве приближения пренебрежем также энергией деформации, считая, что компоненты раствора в чистом состоянии образуют решетки одинакового типа с близкими значениями периода. В общем случае энергия деформации решетки может играть существенную роль в процессе эволюции кластеров [23,24,34].

Подставляя (2–4) в (1) и полагая подвижность M постоянной величиной, получим уравнение для описания эволюции поля концентрации атомов примеси $c(\mathbf{r}, t)$ в бинарном сплаве, удовлетворяющее приближению регулярных растворов

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \mu(c) \quad (6a)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial c} - \lambda^2 \Omega \nabla^2 c \right\}. \quad (6b)$$

Уравнение Кана–Хилларда (6b) является основой для рассмотрения процесса спиноподобного распада и весьма широко используется в литературе для анализа фазовых переходов в растворах (см., например, [26,29]).

Применим уравнение (6b) для анализа процесса эволюции кластера в бинарном сплаве, подразумевая, что рассматриваемая система находится в области стабильных и метастабильных состояний. Наиболее простым модельным приближением для кластера является предположение о сферической симметрии распределения атомов примеси как внутри кластера, так и в матрице. Данное предположение заметно упрощает решение уравнения (6b), поскольку концентрация атомов примеси оказывается зависящей только от двух переменных r и t , а оператор Лапласа принимает вид

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}.$$

Для исследования процессов роста и распада кластеров, описываемых уравнением (6b), удобно перейти к безразмерным переменным τ и ρ с помощью замены

$$t = \tau \tau_0, \quad \tau_0 = \frac{\lambda^2}{2MkT_c},$$

$$r = \rho \lambda, \quad \Omega = 2kT_c.$$

После замены переменных уравнение (6b) примет вид

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[(1-2c) + \frac{T}{2T_c} \ln \left(\frac{c}{1-c} \right) - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} c \right]. \quad (6c)$$

Сферическая симметрия распределения атомов примеси, а также закон сохранения количества атомов приводит к естественным граничным условиям

$$\left. \frac{\partial c(\rho, \tau)}{\partial \rho} \right|_{0, \rho_{\max}} = 0, \quad (7)$$

$$j_r(\rho, t) \Big|_{0, \rho_{\max}} = 0, \quad (8)$$

где координата $\rho = 0$ соответствует центру кластера, ρ_{\max} — линейный размер рассматриваемого фрагмента твердого раствора, содержащего один кластер, который может быть связан с концентрацией кластеров. При этом необходимо, чтобы линейный размер ρ_{\max} был много больше, чем размер рассматриваемого кластера.

Пусть распределение вещества в начальный момент времени определяется функцией $c_0(\rho)$

$$c(\rho, 0) = c_0(\rho). \quad (9)$$

В качестве функции $c_0(\rho)$ выберем непрерывную функцию, имеющую кубическое распределение в переходной области между кластером и матрицей, а внутри кластера и в матрице составы являются постоянными величинами (см. [35]).

3. Моделирование эволюции сферического кластера в пересыщенном твердом растворе

Очевидно, что возможными вариантами эволюции кластера, образующегося в области стабильных и метастабильных состояний, могут быть: рост кластера, растворение кластера, стационарность (неизменность) кластера. Рассмотрим каждый из этих вариантов эволюции кластера на основе уравнения Кана–Хилларда (6с), граничных условий (7, 8) и начального условия (9).

Рост кластеров, по всей видимости, должен наблюдаться, если химический потенциал атомов примеси (4) в кластере окажется ниже, чем аналогичная величина в матрице. В этом случае рост кластера будет соответствовать понижению свободной энергии раствора (3). Напротив, в случае растворения кластеров снижение энергии раствора может достигаться в случае, если химический потенциал в кластере окажется выше, чем в матрице.

В случае стационарного распределения состава химический потенциал оказывается постоянным по объему сплава, а соответствующие потоки вещества (9) отсутствуют. Стационарное распределение может наблюдаться в двух случаях. Во-первых, стационарное распределение может наблюдаться в пределе для больших времен, когда матрица истощается по атомам примеси и рост кластера прекращается. Во-вторых, возможно образование метастабильного или критического кластера, однако, в отличие от стабильных состояний, такой кластер должен находиться в состоянии неустойчивого

равновесия. Неустойчивость равновесия означает, что при малом изменении размера кластера или состава сплава кластер будет переходить либо в режим роста, либо в режим растворения.

3.1. Эволюция профиля концентрации растущего кластера. Предположим, что кластер находится в пересыщенном твердом растворе при температуре $T = 0.68 T_c$ и составе матрицы C_M . Для данной температуры область стабильных и метастабильных состояний соответствует интервалу составов $C^e < C_M < C^{Sp}$ [2,17,18]. C^e — равновесный состав матрицы, соответствующий условию $\frac{\partial f}{\partial c} = 0$, которое при выбранной температуре равно значению $C^e = 8.08 \text{ at.}\%$; C^{Sp} — состав сплава на границе метастабильности, соответствующий условию $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = 0$ и равный для выбранной температуры значению $C^{Sp} = 22.1 \text{ at.}\%$.

Основной геометрической характеристикой кластера является радиус кластера ρ_c , который может быть определен как координата точки перегиба на профиле концентрации

$$\left. \frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho_c} = 0. \quad (10)$$

В качестве начального условия (9) выберем кластер некоторого радиуса $\rho_c = \rho_0$, имеющий профиль концентрации, описываемый кубической зависимостью от координаты ρ [35] с шириной переходного слоя $l_0 = 10$. Состав в центре кластера в начальный момент времени примем равным равновесному составу второй фазы (91.92 at.%).

На рис. 1 приведены результаты моделирования эволюции профиля состава сплава для кластера, имеющего начальный радиус $\rho_0 = 10$, и состава матрицы $C_M = 15 \text{ at.}\%$. На начальном этапе роста происходит трансформация переходной области между кластером и матрицей, что соответствует переходу к состоянию с наименьшей энергией кластера, соответствующему

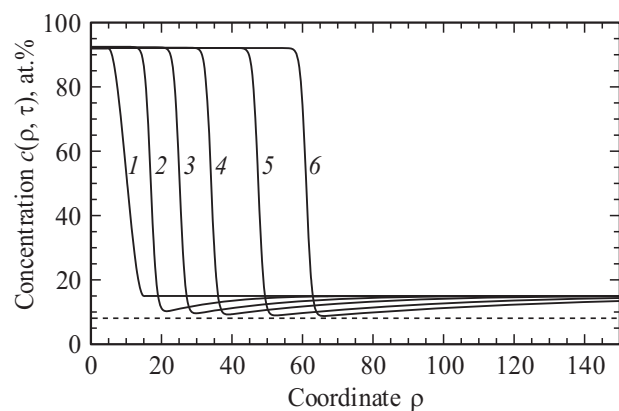


Рис. 1. Профили концентрации в процессе роста кластера при $C_M = 15 \text{ at.}\%$ и $\rho_0 = 10$ в различные моменты времени: 1 — $\tau = 0$, 2 — $\tau = 500$, 3 — $\tau = 1500$, 4 — $\tau = 3000$, 5 — $\tau = 6000$, 6 — $\tau = 10000$. Пунктирная линия соответствует равновесному составу сплава $C^e = 8.08 \text{ at.}\%$.

текущим значениям составов сопряженных фаз. При дальнейшем росте кластера ширина переходного слоя l слабо растет, составляя величину порядка $l = 11 \div 13$. Несмотря на наличие достаточно протяженной межфазной области, рост кластера сохраняет основной характерный признак диффузионного механизма роста [8,9]: наличие вблизи кластера области, обедненной по атомам примеси. Таким образом, полученные профили концентрации в разные моменты времени имеют особенности, относимые обычно как к классической, так и неклассической нуклеации.

Как следует из рис. 1, изменение профиля концентрации в условиях роста сводится к постепенному движению области сопряжения фаз в область более крупных размеров. Состав однородной области внутри кластера (ядра) практически не изменяется, а значение глобального минимума состава на профиле концентрации постепенно убывает с ростом размера кластера, что согласуется с приближением неподвижной границы, используемым в классической теории нуклеации [8,9].

Для дальнейшего рассмотрения введем обозначение координаты ρ_l для радиуса, соответствующего глобальному минимуму на профиле концентрации, значение состава в этой точке обозначим C_l .

Важно заметить, что профили концентрации содержат два характерных участка нисходящей ($\rho > \rho_l$) и восходящей диффузии ($\rho_l - l < \rho < \rho_l$), которые обычно относятся к различным механизмам: диффузионного роста и спинодального распада соответственно. Данные механизмы обычно рассматриваются как два независимых механизма, относящиеся к различным областям фазовой диаграммы [36], однако в рассмотренном случае они сочетаются между собой и относятся к разным областям твердого раствора.

Как и следовало ожидать, химический потенциал атомов внутри кластера, полученный по формуле (4), оказывается ниже, чем в матрице (рис. 2). Это означает, что рост кластера приводит к понижению свободной энергии системы. Важно заметить, что вне переходной области (см. кривые 1 и 2 на рис. 2), где концентрация сплава изменяется достаточно медленно, выполняется условие

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial f}{\partial c} \gg \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} c, \quad \text{при } 0 < \rho \leq \rho_l - l \text{ и } \rho \geq \rho_l, \quad (11)$$

которое мы будем использовать в дальнейшем для получения асимптотических формул для расчета кинетики роста кластера.

Таким образом, моделирование процесса роста кластера на основе уравнения Кана–Хилларда в области стабильных и метастабильных состояний позволяет полностью избежать введения каких-либо предположений о характере распределения вещества: о постоянстве состава внутри кластера, справедливости приближения неподвижной границы и др. Все эти особенности распределения вещества (традиционно вводимые в классической теории нуклеации как предположения) могут

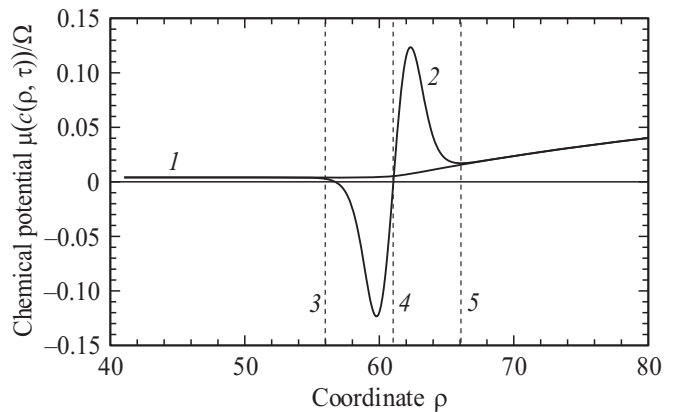


Рис. 2. Распределение химического потенциала $\mu(c(\rho, \tau))$ для случая роста кластера при $C_M = 15 \text{ at.}\%$, $\rho_0 = 10$ в момент времени $\tau = 10000$. Кривая 1 соответствует функции $\mu(c(\rho, \tau))$, кривая 2 — зависимости функции $\frac{1}{\Omega} \frac{\partial f}{\partial c}$ от координаты. Пунктирными линиями обозначены границы переходной области между кластером и матрицей: 3 — $\rho = \rho_c - l/2$, 4 — $\rho = \rho_c$, 5 — $\rho = \rho_l$.

быть объяснены на основе уравнения Кана–Хилларда, описывающего процесс перехода бинарного сплава в состояние с наименьшей энергией.

Важно заметить, что для химического потенциала в точке перегиба на профиле концентрации справедливо приближение $\frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{\rho_c} \approx 0$, поскольку данная точка находится вблизи точки неустойчивого равновесия сплава (см. рис. 2). Тогда из формулы (4) вытекает приближенное выражение для химического потенциала μ_c в точке перегиба ρ_c :

$$\mu_c \approx - \frac{2\Omega}{\rho_c} \frac{\partial c}{\partial \rho} \Big|_{\rho_c},$$

которое с учетом постоянства ширины переходного слоя согласуется с классическими выражениями для кластера (капли) критического размера, известными в литературе [34]

$$\mu_c - \mu_e = \frac{2\sigma v_0}{\lambda \rho_c}, \quad (12)$$

если принять $\sigma = - \frac{\lambda \Omega}{v_0} \frac{\partial c}{\partial \rho} \Big|_{\rho_c} \approx \frac{\lambda \Omega (c^\beta - c^\alpha)}{v_0 l}$ ($c^{\alpha, \beta}$ — составы сопряженных фаз). При этом $\mu_e = \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{c_e} = 0$.

На рис. 3 приведены результаты расчета зависимости химического потенциала μ_c в точке перегиба от радиуса кластера ρ_c , проведенные с помощью уравнения Кана–Хилларда (6с). Как следует из рисунка, зависимость химического потенциала от радиуса кластера хорошо описывается формулой (11) при $\frac{2\sigma v_0}{\lambda \Omega} \approx 0.34$. Важно заметить, что изменения начального радиуса и состава матрицы не влияют на положение данных точек, за исключением начальной стадии, когда переходные процессы по формированию межфазного слоя еще не завершены. Таким образом, приближенная формула (12)

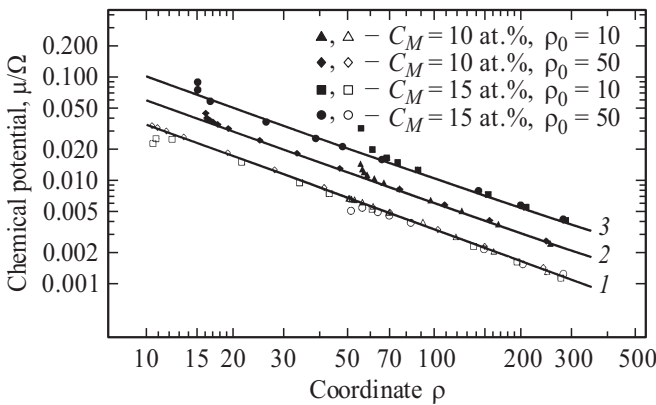


Рис. 3. Зависимость химического потенциала от координаты. Кривая 1 — зависимость μ_c от ρ_c , рассчитанная по формуле (12) при $\frac{2\sigma v_0}{\lambda\Omega} \approx 0.34$. Кривые 2 и 3 — зависимости μ_I от ρ_I , полученные по формуле (13) для $\frac{2\sigma'v_0}{\lambda\Omega}$, равных 0.6 и 1.05 соответственно. Точки получены при анализе профилей концентрации $c(\rho, \tau)$, рассчитанных в соответствии с уравнением (6с) для составов и начальных радиусов, указанных на рисунке.

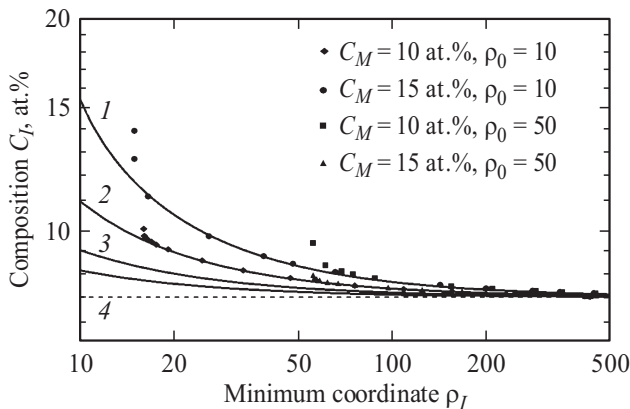


Рис. 4. Зависимость минимального состава вблизи кластера C_I от координаты ρ_I . Точки получены при решении уравнения Кана–Хилларда для различных начальных радиусов ρ_0 и составов матрицы C_M . Кривые 1 и 2 получены с помощью формулы (12) для параметров $\frac{2\sigma'v_0}{\lambda\Omega}$, равных 0.6 и 1.05 соответственно. Кривые 3 и 4 получены с помощью расчета по формуле Гиббса–Томсона для тех же значений параметров $\frac{2\sigma'v_0}{\lambda\Omega}$.

достаточно хорошо описывает зависимость химического потенциала в точке перегиба μ_c от радиуса кластера ρ_c .

Для сравнения с классической теорией нуклеации необходимо провести анализ зависимости состава C_I от координаты ρ_I и сопоставить ее с формулой Гиббса–Томсона. На рис. 3 приведены зависимости химического потенциала $\mu(C_I) \equiv \mu_I$ от координаты ρ_I для различных начальных радиусов и составов сплава. Как следует из рисунка и приближенного выражения, полученного из условия непрерывности потока атомов на границе кластера (см. Приложение), зависимость μ_I может быть

описана приближенной формулой, сходной с (12)

$$\mu_I \approx \frac{2v_0\sigma'}{\lambda\rho_I}, \quad \sigma' = \sigma + \frac{\lambda I \mu_M}{4v_0}. \quad (13)$$

Поскольку химический потенциал в матрице может быть вычислен как $\mu_M = \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{C_M}$, то зависимости μ_I от ρ_I , соответствующие разным составам матрицы (см. кривые 2 и 3 на рис. 3), отличаются от μ_c коэффициентом σ'/σ , не зависящим от размера кластера. Кривые 2 и 3 на рис. 3 получены с помощью формулы (12) для значений $2\sigma'v_0/(\lambda\Omega)$, равных 0.6 и 1.05 соответственно.

Для дальнейшего анализа процесса роста кластеров важно перейти от формулы (13) к зависимости $C_I(\rho_I)$, которая отражает огибающую семейства профилей концентрации в различные моменты времени. Огибающие такого типа обычно вводятся в классической теории нуклеации с использованием формулы Гиббса–Томсона в рамках приближения неподвижной границы. Формула Гиббса–Томсона может быть легко получена из выражений (12) и (13), если предположить, что $\mu_I - \mu_e \approx kT \ln[C_I/C^e]$ (см., например, [37])

$$C_I(\rho_I) = C^e \exp \left[\frac{2\sigma'v_0}{kT\lambda\rho_I} \right].$$

Несколько более точное выражение для расчета огибающей $C_I(\rho_I)$ можно получить, используя формулы (4), (12), (13) и условие (11)

$$\left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{C_I} - \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{C^e} \approx \frac{2\sigma'v_0}{\lambda\rho_I},$$

или

$$-2(C_I - C^e) + \frac{T}{2T_c} \ln \left[\frac{C_I}{C^e} \cdot \frac{1 - C^e}{1 - C_I} \right] = \frac{2\sigma'v_0}{\lambda\Omega\rho_I}. \quad (14)$$

Данное уравнение позволяет установить связь между составом кластера C_I и координатой ρ_I . Выражение (14) позволяет удовлетворительно описывать огибающие профилей концентрации с помощью параметров σ' , определенных на основе зависимостей μ_I , приведенных на рис. 3 (кривые 2 и 3). Из рис. 4 следует, что расчеты состава C_I вблизи кластера, проведенные с помощью формулы (14), существенно отличаются от результатов применения формулы Гиббса–Томсона (кривые 3 и 4).

3.2. Расчет профиля концентрации для метастабильных (критических) кластеров. Для случая метастабильных (критических) кластеров расчет профиля концентрации вещества может быть проведен с помощью решения уравнения Кана–Хилларда (6а–6с) при $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$

$$\nabla^2 \mu = 0, \quad (15)$$

решение которого с учетом граничных условий (7) и (8) должно иметь вид: $\mu = \text{const}$. Данное условие соответствует уравнению Эйлера, доставляющему экстремум функционалу F (3). Уравнение Эйлера, обычно

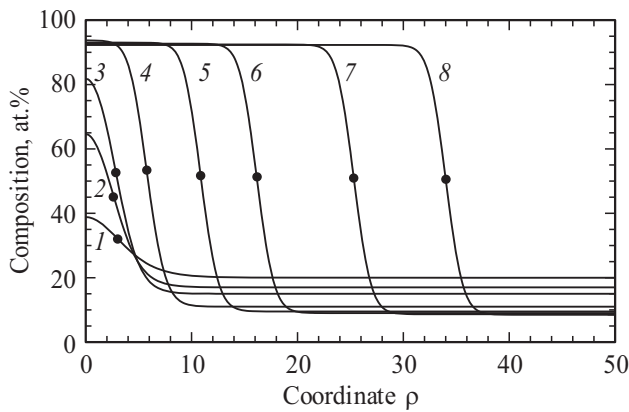


Рис. 5. Профили концентрации для метастабильных (критических) кластеров для сплавов различного состава при температуре $T/T_c = 0.68$: 1 — $C_M = 20$ at.%, 2 — $C_M = 17$ at.%, 3 — $C_M = 15$ at.%, 4 — $C_M = 11$ at.%, 5 — $C_M = 9.5$ at.%, 6 — $C_M = 9$ at.%, 7 — $C_M = 8.65$ at.%, 8 — $C_M = 8.5$ at.%. Точками отмечены положения точек перегиба, определяющие радиус соответствующего критического кластера.

используемое для определения профилей концентрации [17–20], соответствующих критическому кластеру (при заданной температуре и составе матрицы), имеет вид

$$\mu = \frac{\partial f}{\partial c} - \Omega \left(\frac{\partial^2 c}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial c}{\partial \rho} \right) = \text{const} \quad (16)$$

при граничных условиях: $\frac{\partial c}{\partial \rho} \Big|_{0, \rho_{\max}} = 0$ и $c(\rho \rightarrow \infty) = C_M$. Константу в правой части уравнения чаще всего принимают равной постоянной величине, определяемой составом матрицы $\mu_M = \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{C_M}$. Данный подход достаточно хорошо известен в литературе и часто применяется для анализа профиля распределения вещества для кластеров критического размера [2,17–20] при заданном составе матрицы C_M .

Метастабильные (критические) кластеры находятся в состоянии неустойчивого равновесия, т.е. незначительные изменения их размера или состава матрицы должны переводить такой кластер либо в режим роста, либо в режим растворения. Данное обстоятельство наряду с решением краевой задачи (16) также может быть использовано для определения профилей концентрации метастабильного кластера с помощью уравнения (6с). При этом необходимо варьировать начальный размер кластера ρ_0 (при фиксированном составе матрицы C_M), так чтобы получаемый профиль концентрации не изменялся с течением времени. Данный подход представляется несколько более эффективным в случае анализа критических кластеров большого размера, для которых решение краевой задачи (16), например на основе метода Ньютона, затруднительно ввиду сложности выбора начального приближения к точному решению.

На рис. 5 приведены результаты расчета распределения атомов примеси для метастабильных кластеров для нескольких составов матрицы, определенных с помощью

численного решения краевой задачи (16) — кривые 1–6, а также с помощью поиска профиля концентрации, не изменяющегося с течением времени, на основе уравнения (6с) — кривые 7 и 8. Как следует из рисунка, рост степени пересыщения соответствует снижению размера метастабильного (критического) кластера (см. также [2,17–20]).

Важно заметить, что в случае роста кластеров профиль концентрации внутри кластера и в переходной области для кластера радиусом ρ_c достаточно хорошо описывается профилем метастабильного кластера, соответствующим тому же радиусу ρ_c (при этом степени пересыщения отличаются). Данное обстоятельство подтверждает справедливость традиционно используемого в классической теории нуклеации представления о квазиравновесности кластеров, находящихся в условиях роста или растворения. Вне кластера различие профилей стационарного и нестационарного профилей концентрации определяется отличием в степени пересыщения.

3.3. Асимптотическая зависимость размера кластера от времени для случая роста. Значительный интерес для практического применения представляет установление закономерностей изменения размера кластера от времени на асимптотическом участке.

Для выявления особенностей кинетики изменения размера кластера на асимптотическом участке используем условие (11), которое позволяет линеаризовать химический потенциал μ в окрестности состава $c = C_I$

$$\mu(c) \approx \frac{\partial f}{\partial c} \approx \frac{\partial f}{\partial c} \Big|_{C_I} + \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{C_I} (c - C_I)$$

и переписать уравнение (6с) в виде

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial c}{\partial \rho}, \quad \rho \geq \rho_I, \quad (17)$$

соответствующем известному уравнению диффузии с коэффициентом $D = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{C_I}$. Заметим, что обычно линеаризованное уравнение Кана–Хилларда применяется для анализа малых флуктуаций вблизи точек равновесия, в окрестности которых и проводится разложение функции $\frac{\partial f}{\partial c}$. В рассматриваемом случае роста кластеров степени пересыщения достаточно велики, поэтому линеаризация вблизи состава C_I позволяет избежать учета членов более высокого порядка и свести анализ процесса неклассической нуклеации на асимптотическом участке фактически к анализу уравнения диффузии.

Анализ роста сферического кластера на основе уравнения (17) может быть проведен на основе уравнения массового баланса (см. [2,8,9]), отражающего закон сохранения количества атомов. В соответствии с уравнением массового баланса количество атомов примеси m_I внутри сферы радиусом ρ_I связано с плотностью потока \mathbf{j} соотношением

$$\frac{\partial m_I}{\partial \tau} = -4\pi \rho_I^2 j_r(\rho_I).$$

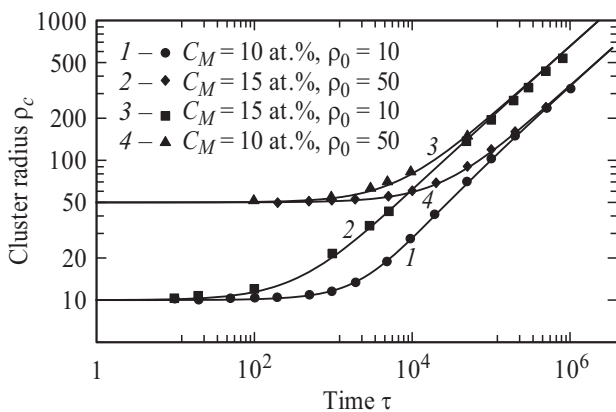


Рис. 6. Зависимость радиуса кластера ρ_c от времени τ для различных составов сплава и начальных радиусов кластера. Точки — расчет с помощью уравнения Кана–Хилларда (6с), сплошные линии — расчет с помощью формулы (20).

Аппроксимируя профиль концентрации в переходной области кубической зависимостью [35] и считая ширину переходного слоя постоянной величиной, можно получить приближенное выражение

$$\frac{\partial m_I}{\partial \tau} \approx 4\pi(C_P - C_I) \left[\rho_I^2 - l\rho_I + \frac{3}{10} l^2 \right] \frac{\partial \rho_I}{\partial \tau}. \quad (18)$$

Теперь, учитывая приближение стационарных потоков вблизи $\rho = \rho_I$, приводящее к выражению для плотности $j_r(\rho_I) = -\frac{D(C_M - C_I)}{\rho_I}$ (см. [2,8,9,37]), получаем уравнение для расчета кинетики роста сферического кластера от времени

$$\frac{d\rho_I}{dt} = D \frac{\rho_I}{\rho_I^2 - l\rho_I + \frac{3}{10} l^2} \frac{C_M - C_I}{C_P - C_I}. \quad (19)$$

Как следует из анализа профилей концентрации при росте кластеров (см. рис. 1), ширина переходного слоя l изменяется весьма медленно и может быть принята равной среднему значению. Учитывая данное обстоятельство, а также пренебрегая величиной, пропорциональной l^2 , из (19) получим приближенное уравнение для расчета кинетики изменения радиуса кластера

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{D}{\rho_c - l/2} \frac{C_M - C_I}{C_P - C_I}, \quad (20)$$

которое в случае $\rho_c \gg l/2$ переходит в известное выражение теории диффузионного роста кластеров [2,8,9]. Уравнение (20) может быть решено только с помощью численных методов, поскольку состав C_I является функцией от $\rho_I \approx \rho_c + l/2$ (см. формулу (14)).

На рис. 6 приведены результаты моделирования зависимости радиуса кластера от времени для различных начальных радиусов и исходных составов матрицы. Ширина переходного слоя была принята равной среднему значению $\langle l \rangle \approx 12$, определенному при анализе профилей

концентрации. Как следует из рисунка, результаты расчета, полученные на основе уравнения Кана–Хилларда, достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными на основе приближенной формулы (20).

Таким образом, на основе уравнения Кана–Хилларда удается обобщить соотношения классической нуклеации на случай переходного слоя ненулевой толщины. При этом выводы классической теории нуклеации по диффузионному росту кластеров являются частным случаем более общего подхода, основанного на уравнении Кана–Хилларда (6b–6с), обычно применяемого для описания спиnodального распада твердых растворов.

4. Случай растворения кластера

Растворение кластеров происходит в случае, если их существование оказывается энергетически невыгодным, т.е. химический потенциал атомов внутри кластера оказывается выше, чем в матрице.

На рис. 7 представлены результаты расчета эволюции профиля концентрации в процессе растворения кластера, имеющего начальный радиус $\rho_0 = 12$, в сплаве с концентрацией атомов примеси $C_M = 9$ at.%, находящемся при температуре $T = 0.68T_c$. Как следует из рисунка, в процессе растворения кластера происходит постепенное уменьшение его радиуса ρ_c , при этом ширина переходного слоя между кластером и матрицей слабо убывает. Состав в центре кластера ($\rho = 0$) на начальной стадии растворения изменяется весьма слабо, а затем на завершающей стадии быстро уменьшается, практически достигая состава C_M . В отличие от классической нуклеации радиус кластера ρ_c при растворении не достигает нулевого значения [2,8,9], а на завершающей стадии испытывает рост (см. кривые 6 и 7, рис. 7), обусловленный „расплыванием“ кластера.

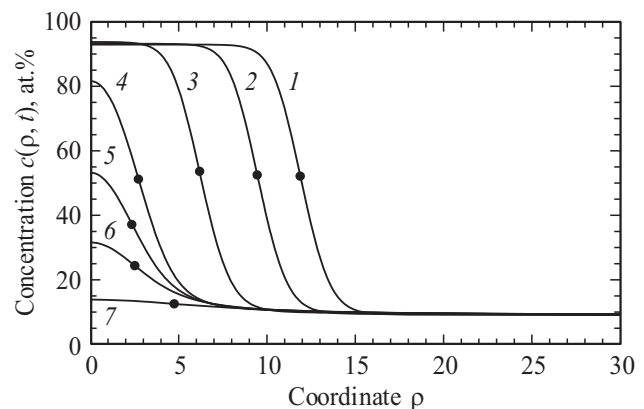


Рис. 7. Эволюция профиля концентрации примеси в случае растворения кластера с начальным радиусом $\rho_0 = 12$ в различные моменты времени: 1 — $\tau = 100$, 2 — $\tau = 1700$, 3 — $\tau = 2500$, 4 — $\tau = 2700$, 5 — $\tau = 2710$, 6 — $\tau = 2715$, 7 — $\tau = 2725$. Точками отмечены положения радиуса кластера ρ_c (точек перегиба на профиле концентрации).

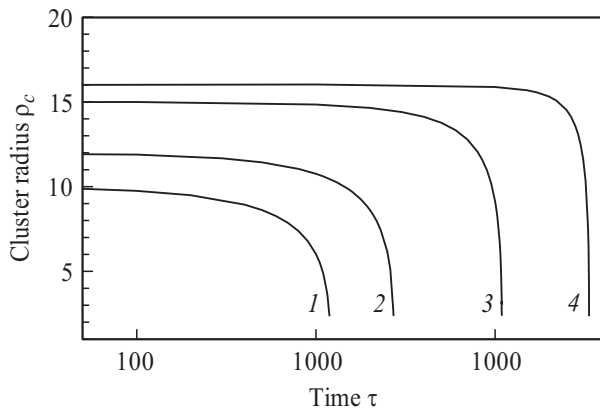


Рис. 8. Зависимость радиуса кластера ρ_c от времени τ для случая растворения кластеров, характеризуемых различными начальными радиусами: 1 — $\rho_0 = 10$, 2 — $\rho_0 = 12$, 3 — $\rho_0 = 15$, 4 — $\rho_0 = 16$.

Сравнение профилей концентрации для растворяющихся и метастабильных кластеров выявляет их неплохое совпадение внутри кластера и в переходном слое, если радиус кластера больше половины ширины переходного слоя (например, кривые 1–3 на рис. 7). В противоположном случае (например, кривые 4–7 на рис. 7) имеет место заметное отличие данных случаев друг от друга.

На рис. 8 представлены результаты моделирования зависимости радиуса кластера ρ_c от времени τ для нескольких начальных радиусов кластеров ρ_0 , равных 10, 12, 15, 16. Данные кривые качественно согласуются с расчетами, проведенными на основе классической теории нуклеации, однако учитывают особенности распределения вещества в переходной области между кластером и матрицей. Дальнейшее увеличение начального радиуса кластера ρ_0 может привести к переходу от режима растворения кластера к режиму роста, если начальный радиус превысит критическое значение, соответствующее составу сплава $C_M = 9 \text{ at.}\%$, равное $\rho_c = 16.15$ (см. кривую 6 на рис. 5).

5. Выводы

1. На основе метода функционала плотности свободной энергии (уравнения Кана–Хилларда) проведено моделирование процесса роста кластеров в бинарном сплаве. Получены приближенные соотношения для расчета критического радиуса, а также скорости роста кластеров, характеризуемых переходным слоем ненулевой толщины. Данные соотношения в случае малости ширины переходного слоя согласуются с известными формулами в классической теории нуклеации.

2. На основе уравнения метода функционала плотности (уравнения Кана–Хилларда) проведено моделирование процесса растворения сферических кластеров в бинарном сплаве. Получены семейства кривых, отражающих эволюцию профиля концентрации для растворяю-

щегося кластера, а также зависимость радиуса кластера от времени. Характер полученной зависимости радиуса кластера от времени согласуется с результатами других авторов, изучавших растворение кластеров. При этом рассмотренный случай является более общим, поскольку учитывает особенности распределения вещества как внутри самого кластера, так и в переходной области между кластером и матрицей.

3. Полученные результаты позволяют заключить, что рассмотрение эволюции кластеров на основе метода функционала плотности свободной энергии (уравнения Кана–Хилларда) является более общим подходом, который содержит в качестве частного случая основные соотношения классической теории нуклеации. В рамках такого подхода удается полностью избежать введения основных предположений классической теории нуклеации: о неизменности состава кластеров, приближения неподвижной границы и др., которые естественным образом вытекают из уравнения Кана–Хилларда.

Приложение

Для получения приближенного уравнения огибающей семейства кривых, отражающих профили концентрации в разные моменты времени, можно воспользоваться достаточно простой оценкой, связанной с непрерывностью потока атомов \mathbf{j} в точках глобального минимума $\rho = \rho_l$. Справа от данной точки зависимость химического потенциала можно определить с помощью решения стационарного уравнения $\nabla^2 \mu = 0$ для граничных условий

$$\mu(\rho_l) = \mu_l, \quad \mu(\infty) = \mu_M \equiv \mu(C_M),$$

которое приводит к выражению

$$\mu(\rho) = \mu_M + \frac{(\mu_l - \mu_M)\rho_l}{\rho}, \quad \rho \geq \rho_l.$$

Слева от ρ_l зависимость химического потенциала от координаты может быть аппроксимирована линейной зависимостью (см. рис. 3)

$$\mu(\rho) = \mu_c + \frac{\mu_l - \mu_c}{l/2} (\rho - \rho_c), \quad \rho_c \leq \rho \leq \rho_l.$$

Используя условие непрерывности потока атомов $j_r = -\frac{M}{\lambda} \frac{\partial \mu}{\partial \rho}$

$$j_r(\rho_l - 0) = j_r(\rho_l + 0),$$

с помощью (12) и приближения $\rho_c \approx \rho_l \gg l/2$ приходим к выражению

$$\mu_l \approx \mu_c + \frac{(\mu_M - \mu_c)l}{2\rho_l} \approx \mu^e + \frac{2v_0}{\lambda\rho_l} \left[\sigma + \frac{\lambda l(\mu_M - \mu^e)}{4v_0} \right],$$

где мы пренебрегли членами порядка ρ_l^{-2} .

Таким образом, полученное выражение (13) для зависимости химического потенциала μ_l от ρ_l совпадает с выражением (12) с точностью до множителя $\frac{\sigma'}{\sigma}$, что объясняет наличие сдвига кривых 2 и 3 относительно кривой 1 на рис. 3 при изменении состава матрицы.

Список литературы

- [1] В.Л. Гинзбург. УФН **177**, 346 (2007).
- [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] V. Liulolia, S. Marcinkevicius, D. Billingsley, M. Shatalov, J. Yang, R. Gaska, M. Shur. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242 104 (2012).
- [7] V. Slezov. *Kinetics of First-order Phase Transitions*. Wiley-VCH, Weinheim (2009). 415 p.
- [8] H. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler. *J. Appl. Phys.* **41**, 4404 (1970).
- [9] Б. Любов. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. Наука, М. (1981). 296 с.
- [10] A. Abyzov, J. Schmelzer. *J. Chem. Phys.* **127**, 114 504 (2007).
- [11] V. Svetukhin, P. L'vov, E. Gaganidze, M. Tikhonchev, C. Dethloff. *J. Nucl. Mater.* **415**, 205 (2011).
- [12] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **55**, 2256 (2013).
- [13] M. Bonvalet, T. Philippe, X. Sauvage, D. Blavette. *Phil. Mag.* **94**, 2956 (2014).
- [14] A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette. *Acta Mater.* **60**, 4575 (2012).
- [15] A. Grenier, R. Lardé, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, N. Tiercelin. *J. Appl. Phys.* **102**, 033 912 (2007).
- [16] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. *J. Nucl. Mater.* **384**, 96 (2009).
- [17] J. Cahn, J. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
- [18] F.K. Le Goues, Y.W. Lee, H.I. Aaronson, *Acta Met.* **32**, 1837 (1984).
- [19] R. Poduri, L.-Q. Chen. *Acta Mater.* **44**, 4253 (1996).
- [20] C. Zhang, M. Enomoto. *Acta Mater.* **54**, 4183 (2006).
- [21] Z. Xu, P. Meakin. *J. Chem. Phys.* **129**, 014 705 (2008).
- [22] A. Umantsev. *Field Theoretic Method in Phase Transformations*. Springer, N. Y. (2012). 344 p.
- [23] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, 761 (2014).
- [24] П.В. Гордон, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **44**, 2079 (2002).
- [25] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. УФН **128**, 193 (1979).
- [26] Y.-S. Li, H. Zhu, L. Zhang, X.-L. Cheng. *J. Nucl. Mater.* **429**, 13 (2012).
- [27] D. Anders, C. Hesch, K. Weinberg. *Int. J. Solid Struct.* **49**, 1557 (2012).
- [28] J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- [29] D. Lee, J.-Y. Huh, D. Jeong, J. Shin, A. Yun, J. Kim. *Comp. Mater. Sci.* **81**, 216 (2014).
- [30] K. Binder, P. Fratzl. *Spinodal Decomposition*. In: *Phase Transformations in Materials* / Ed. G. Kostorz. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001). Ch. 6. P. 409–480.
- [31] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. ФТТ **29**, 3657 (1987).
- [32] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖФХ **77**, 1830 (2003).
- [33] V.I. Levitas, K. Samani. *Phys. Rev. B* **89**, 075 427 (2014).
- [34] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [35] П.Е. Львов, В.В. Светухин. ФТТ **56**, 1825 (2014).
- [36] Ю.И. Устиновщиков. УФН **184**, 723 (2014).
- [37] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Физическая кинетика*. Наука, М. (1976). 528 с.