

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.J-, 64.60.Mu, 64.60.qe, 64.75.Op, 66.30.Dn

### Влияние периодического изменения температуры на диффузионный распад бинарного твёрдого раствора

Р. В. Шаповалов\*, О. А. Осмаев\*,\*\*

\**Институт теоретической физики им. Акад. А. И. Ахиезера,  
ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,  
ул. Академическая, 1,  
61108 Харьков, Украина*

\*\**Украинский государственный университет железнодорожного транспорта,  
пл. Фейербаха, 7,  
61050 Харьков, Украина*

На примере образования и роста кластеров меди в сплаве  $\text{FeCu}_{1,34\%}$  в интервале 600–800 К изучен распад гомогенного пересыщенного твёрдого раствора в условиях периодического изменения температуры (термоциклирования). Показано, что разные режимы термоциклирования, существенно отличающиеся скоростями нагрева и охлаждения, приводят к схожему результату — ускорению старения неравновесного раствора по сравнению с изотермическим отжигом при температуре, лежащей в исследованном интервале.

**Ключевые слова:** сплав железо–медь, термоциклирование, зародышеобразование, диффузионный распад, численное решение.

На прикладі утворення та росту кластерів міді в сплаві  $\text{FeCu}_{1,34\%}$  в інтервалі 600–800 К вивчено розпад гомогенного пересиченого твердого розчину в умовах періодичної зміни температури (термоциклування). Показа-

---

Corresponding author: Roman Vladimirovich Shapovalov  
E-mail: r\_v\_shapo@kipt.kharkov.ua

\**A. I. Akhiezer Institute for Theoretical Physics, NNC 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', N.A.S. of Ukraine, 1 Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine*

\*\**Ukrainian State University of Railway Transport,  
7 Feurbach Square, 61050 Kharkiv, Ukraine*

Please cite this article as: R. V. Shapovalov and O. A. Osmayev, Influence of Periodic Change of Temperature on Diffusion Decomposition of Binary Solid Solution, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 427–454 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.04.0427.

но, що різні режими термоцикування, які істотно відрізняються швидкостями нагрівання й охолодження, приводять до схожого результату — пришвидшення старіння нерівноважного розчину в порівнянні з ізотермічним відпалом за температури, що лежить у дослідженому інтервалі.

**Ключові слова:** сплав залізо–мідь, термоцикування, зародкоутворення, дифузійний розпад, числове розв’язання.

Decomposition of a homogeneous oversaturated solid solution under periodic changes of temperature (thermal cycling) is investigated by example of nucleation and growth of copper clusters in FeCu<sub>1.34%</sub> alloy in the range of 600–800 K. As shown, the different modes of thermal cycling, which are essentially different in the heating and cooling rates, lead to similar results—to acceleration of ageing of nonequilibrium solution in comparison with isothermal annealing at the temperature within the interval at issue.

**Key words:** iron–copper alloy, thermocycling, nucleation, diffusion decomposition, numerical solution.

*(Получено 17 апреля 2015 г.; окончат. вариант — 16 ноября 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Распад бинарного твёрдого раствора, протекающий по бинодальному механизму [1, 2], приводит к образованию выделений новой фазы в матрице, обеднённой одной из компонент. В условиях постоянной температуры и давления кластеры новой фазы имеют широкий разброс по размерам практически на всех стадиях процесса. Следствием возникающей неоднородности в первоначально однородном материале является ухудшение его механических свойств. Кроме того, на практике материалы обычно находятся в неизотермических условиях, поэтому представляет интерес изучение диффузионного распада раствора в условиях периодического изменения температуры. Насколько нам известно, численное моделирование этого процесса, основанное на решении системы кинетических уравнений, ранее не проводилось. К настоящему времени отсутствует единое аналитическое описание динамики фазового перехода первого рода, пригодное для всех стадий процесса. В некоторых случаях, с помощью упрощающих предположений, удаётся получить приближенные решения для разных стадий процесса, см., например, [1]. Известные нам приближенные аналитические методы существенно опираются на условие постоянства температуры раствора, следовательно, не пригодны для неизотермических задач, поэтому данная работа основана на численных расчётах. Они являются дальнейшим развитием метода, использовавшегося нами в работе [3] для анализа зарождения и роста пор в титане. В качестве материала для исследования был выбран сплав железа с медью

$\text{FeCu}_{1,34\%}$ . Этот выбор обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, изотермическая кинетика нуклеации в этом материале достаточно хорошо изучена в экспериментах [4] и в численных моделях разной степени сложности [4, 5]. Во-вторых, данный материал является модельным при изучении охрупчивания корпусных сталей, и поэтому полученные для него результаты могут иметь самостоятельный практический интерес.

В отсутствии градиентов температуры, давления и внешних полей двухкомпонентный макроскопически однородный твёрдый раствор, например бинарный сплав, является термодинамической фазой. Как правило, диаграмма состояния такого сплава не относится к типу «сигара». Это значит, что сплав, в котором концентрации одной из компонент превышает некоторое пороговое значение, находится в термодинамически неустойчивом состоянии. В этом случае состоянию с наименьшим возможным значением энергии Гиббса отвечает смесь двух однородных фаз с разной концентрацией. Если концентрация исходной неравновесной фазы не слишком отличалась от указанного порогового значения, то распад на две устойчивые фазы происходит путём нуклеации, т.е. зародыши новой фазы образуются и растут за счёт флуктуаций состава. Основной задачей теории нуклеации является нахождение распределения кластеров новой фазы в зависимости от размеров в произвольный момент времени. Величина, характеризующая распределение — функция распределения — это количество кластеров с данными характеристиками, существующих в данный момент времени в сплаве. Для того чтобы упростить расчёт, обычно используется предположение, что зарождающиеся кластеры имеют заданную форму, обычно сферическую, которую сохраняют в процессе роста. Следовательно, геометрический размер однозначно определяет количество содержащихся в зародыше атомов  $n$  (для краткости также называемое размером). В общем случае этой переменной недостаточно для описания распределения. Например, при распаде бинарных растворов функция распределения в общем случае зависит от двух переменных — размеров кластеров и концентрации в них. При этом распределение кластеров новой фазы в произвольный момент времени можно найти, решив систему, состоящую из двумерного уравнения в частных производных типа конвективно-диффузионного переноса и двух интегральных уравнений. Эта «двухмерная» система уравнений является сильно нелинейной, и, к настоящему моменту неизвестно её общее аналитическое решение. Однако существуют бинарные сплавы, в которых нуклеация происходит при практически постоянном составе зародышей новой фазы. В этом случае функция распределения задаёт количество зародышей новой фазы, имеющих данный размер, и может быть найдена из решения одномерного уравнения Зельдовича [6, 7], относящегося к

конвективно-диффузионному типу, и одного интегрального уравнения. Уравнение Зельдовича является континуальным пределом системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) Фаркаша–Беккера–Дёринга (ФБД) [6] и, в то же время, оно порождает бесконечное число систем ОДУ типа ФБД. Благодаря такой двойственности можно использовать весьма эффективные численные методы, см., например [8, 9]. Примером «одномерной» нуклеации является распад пересыщенного медью сплава  $\text{FeCu}_{1,34\%}$ . Выпадающая фаза здесь является чистой медью [4].

## 2. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩАЯ КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА МЕДНЫХ КЛАСТЕРОВ

Описание фазового перехода первого рода, частным случаем которого является распад твёрдого раствора, как результата последовательных присоединений и отсоединений единичных атомов к зародышам новой фазы восходит к Сциларду [6], глава 9. В данной работе предполагается, что кинетика фазового перехода в условиях внешнего управления температурой среды подчиняется тем же самым уравнениям, которые описывают изотермическую кинетику, с температурой, являющейся функцией времени. Это предположение справедливо в случае, когда среднее время выравнивания температуры в образце с характерным размером  $\bar{L}$  меньше, нежели характерное время изменения среднего размера  $\bar{R}$  медного кластера

$$\bar{L}^2/\chi < \bar{R}^2/D. \quad (1)$$

Здесь  $\chi$  — коэффициент температуропроводности,  $D$  — коэффициент диффузии. Очевидно, что при прочих равных условиях всегда можно взять образец, размер которого нарушит условие (1). В экспериментальных условиях, по всей видимости, обеспечить выполнение этого условия достаточно просто [4], кроме того, зачастую, характерный размер  $\bar{L}$  соответствует наименьшему из геометрических размеров образца. Такова, например, ситуация с корпусными сталями, где величина  $\bar{L}$  соответствует толщине стенки. В дальнейшем предполагается, что условие (1) соблюдается. Уравнения ФБД, описывающие поатомный рост и растворение медных кластеров, имеют общеизвестный вид [1–6, 8, 9]

$$\frac{\partial f_{i+1}}{\partial t} = I_i - I_{i+1}, \quad \sum_{i=1}^{+\infty} i f_i = Q. \quad (2)$$

Здесь  $i = 1, 2, 3, \dots$ ,  $f_i$  — количество  $i$ -меров, т.е. кластеров меди, состоящих из  $i$  атомов, в частности  $f_1$  это количество растворенных атомов (мономеров),  $Q$  — общее количество растворенной меди,  $I_i$  —

количество  $i$ -меров, рождающихся в единицу времени — поток кластеров в пространстве размеров. В данной работе функция распределения и поток выражаются в единицах атомной концентрации. Второе уравнение в (2) выражает закон сохранения полного количества меди в растворе. Поток определяется из соотношения

$$I_i = W_i^+ f_i - W_{i+1}^- f_{i+1}. \quad (3)$$

В соотношении (3) вводятся так называемые кинетические коэффициенты  $W_i^+$  — средняя скорость поглощения  $i$ -мерами свободных атомов меди,  $W_i^-$  — средняя скорость испускания  $i$ -мерами свободных атомов меди. Явная зависимость температуры от времени учитывается в коэффициенте диффузии меди  $D$ , в равновесной концентрации меди в железе  $c^e$ , и в приведённом коэффициенте поверхностного натяжения  $\beta$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right), \quad c^e = c_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right),$$

$$\beta = \frac{\varepsilon^s}{k_B T(t)}. \quad (4)$$

Здесь  $\varepsilon^f$ ,  $\varepsilon^m$  — энергии растворения и миграции атома примеси, соответственно,  $\varepsilon^s$  — добавочная энергия атома примеси на поверхности кластера,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_0$  — базовая температура, для которой известны значения предэкспоненциальных множителей  $D_0$  и  $c_0^e$ . В данной работе предполагается (см. Приложение А), что рост медных кластеров является диффузионно-контролируемым процессом [1, 3, 5]; поэтому

$$W_i^+ = \frac{3D}{a^2} i^{1/3} f_1, \quad W_{i+1}^- = \frac{3Dc^e}{a^2} i^{1/3} \exp\left(\beta\left[(i+1)^{2/3} - i^{2/3}\right]\right). \quad (5)$$

Термомеханические эффекты в данной работе не рассматриваются, поэтому изучается только ТЦ с небольшой амплитудой. Это позволяет не учитывать в явном виде зависимость межатомного расстояния  $a$  от температуры. Используя (5) можно определить критический размер  $i_{cr}$  кластера. Для этого формально положим, что размер кластеров  $i$  является положительной величиной, и решим уравнение

$$W_i^+ = W_{i+1}^-. \quad (6)$$

Несложно показать, что оно имеет решение, притом единственное, удовлетворяющее условию  $i_{cr} > 0$  только в том случае, когда пересыщенность раствора  $f_1/c^e$  больше единицы. Зачастую вместо

критического размера используется величина  $r_{cr} = ai^{1/3}$  — критический радиус. Закритические кластеры, те, которые имеют размер больше критического, поглощают больше атомов примеси, чем отдают, поэтому они растут. Докритические кластеры, т.е. зародыши, растворяются. Концентрация атомов примеси  $f_1$  определяется из решения системы кинетических уравнений и, в общем случае, не является постоянной величиной, поэтому процесс распада весьма чувствителен к значениям материальных параметров. Прежде чем проводить дальнейшие исследования, имеет смысл сократить число параметров задачи. Для этого перейдём к безразмерному времени и функции распределения выраженной в единицах пересыщенности, и введём функцию, определяющую изменение температуры

$$t' = 3D_0c_0^e t/a^2, \quad y_i = f_i/c_0^e, \quad q = Q/c_0^e, \quad \delta_T = [T_0/T(t)] - 1. \quad (7)$$

Здесь  $T_0$  — так называемая базовая температура. Опуская для краткости штрих у времени, запишем полную систему уравнений распада пересыщенной фазы

$$\frac{\partial y_{i+1}}{\partial t} = w_i^+ y_i - w_{i+1}^- y_{i+1} - w_{i+1}^+ y_{i+1} + w_{i+2}^- y_{i+2}, \quad \sum_{i=1}^{\infty} i y_i = q, \quad (8)$$

$$w_i^+ = \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right) i^{1/3} y_1,$$

$$w_{i+1}^- = \exp\left(-\frac{\varepsilon^m + \varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right) i^{1/3} \exp\left(\beta\left[(i+1)^{2/3} - i^{2/3}\right]\right). \quad (9)$$

Для численного решения лучше использовать иную форму уравнений. Прежде всего, необходимо ограничиться конечным числом  $j$  уравнений. Величина  $j$ , предельный размер кластеров, выбирается такой, чтобы за интересующий нас промежуток времени количество кластеров, достигших такого размера, отличалось от нуля не более чем на заданную погрешность вычислений. Продифференцировав закон сохранения по времени, мы получим так называемую дифференциально-разностную систему

$$\begin{cases} \partial y_1 / \partial t = -(w_1^+ y_1 - w_2^- y_2) - \sum_{n=2}^j (w_{n-1}^+ y_{n-1} - w_n^- y_n), \\ \partial y_{i+1} / \partial t = w_i^+ y_i - w_{i+1}^- y_{i+1} - w_{i+1}^+ y_{i+1} + w_{i+2}^- y_{i+2}, \\ \partial y_j / \partial t = w_{j-1}^+ y_{j-1} - w_j^- y_j. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь  $i = 1, \dots, j-1$ . Коэффициенты даются соотношениями (9). Правую часть (10) удобно представлять как результат действия некоторого нелинейного разностного оператора  $\mathfrak{S}$  на  $j$ -мерный вектор рас-

пределения кластеров  $y = \{y_1, \dots, y_j\}$ . Нелинейность возникает из-за зависимости коэффициента адсорбции  $w_i^+$  от пересыщенности раствора  $y_1$ , формула (9). Во многих практически важных случаях можно считать, что начальное состояние раствора является однородным, т.е.  $y_{i>2}(t=0) = 0$  (см. Приложения В, С). При таком начальном условии система уравнений типа (10) в случае постоянной температуры описывает процесс распада, который имеет так называемую стадию квазистационарности [1, 6]. На этой стадии, которая длится конечный интервал времени, пересыщенность  $y_1$  меняется с очень маленькой скоростью. Как правило, эта стадия наступает достаточно быстро после стадии зарождения. На этой стадии доля примеси в кластерах обычно не превышает нескольких процентов от её полного количества в растворе. Кластеры большего размера растут за счёт более мелких, а поток жизнеспособных, т.е. закритических, зародышей определяется из соотношения

$$J = y_1 \exp(\beta) \exp\left(\frac{\varepsilon^s - \varepsilon^f - \varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right) \times \left[ \sum_{i=1}^{\infty} i^{-1/3} \exp\left(\frac{\varepsilon^s i^{2/3} - \varepsilon^f i}{k_B T_0} \delta_T - i \ln y_1\right) \right]^{-1}. \quad (11)$$

Подробнее см. в [6]. Для твёрдых растворов металлов, как правило, растворимость компонент увеличивается с ростом температуры, т.е.  $\varepsilon^f > 0$ . Очевидно также, что  $\varepsilon^m$  и  $\varepsilon^s$  положительны. Следовательно, поток жизнеспособных зародышей, с размером больше критического, может быть немонотонной функцией температуры. Физическая причина этого понятна — при повышении температуры уменьшается пересыщенность раствора, но возрастает подвижность мономеров, при уменьшении температуры — изменения противоположны. Результатом конкуренция этих процессов является некоторая температура  $T^*$ , при которой выживает наибольшее число зародышей новой фазы. Из этого следует, что на стадии зарождения и начале стадии квазистационарности циклическое изменение температуры может заметно изменить вид функции распределения новой фазы. Немонотонное поведение потока, как функции температуры, возникает, если справедливо условие  $\varepsilon^s < \varepsilon^m + \varepsilon^f$ . Материальные параметры сплава FeCu<sub>1,34%</sub> таковы [4, 5, 10, 11], что это соотношение выполняется.

### 3. МЕТОД ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

В общем случае для системы нелинейных дифференциально-алгебраических уравнений (10) получить аналитическое решение невозможно. В случае постоянной температуры можно получить при-

ближённо автомодельное асимптотическое решение [1]. Для кластеров больших размеров набор обыкновенных дифференциальных уравнений (10) можно преобразовать в одно дифференциальное уравнение в частных производных, с помощью разложения в ряд Тейлора с точностью до второго порядка безразмерной функции распределения. В этом случае из (10) получим уравнение

$$\frac{\partial y(x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ (w^-(x) - w^+(x)) y(x) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{1}{2} (w^-(x) + w^+(x)) y(x) \right]. \quad (12)$$

Здесь  $x$  — положительная величина, определяющая «размер» кластера. Если в уравнении (12) заменить дифференциальные операторы центральными разностями на некоторой сетке с узлами  $x_n$ , то на сетке, состоящей из натуральных чисел, будет получен исходный набор уравнений (10). В работе [3] это построение описано детально. Оно позволяет построить так называемую сквозную разностную схему. Она тождественна исходному набору (10) для кластеров небольшого размера, для которых дискретность процессов роста и растворения существенна. Для кластеров большого размера, где такая точность избыточна с точки зрения экспериментальной проверки, число уравнений можно существенно сократить. Подобный подход был использован в работе [9] для изучения радиационно-индуцированного фазового перехода.

Полученную систему дифференциально-алгебраических уравнений первого порядка можно решить численно. При этом необходимо иметь в виду, что в процессе решения необходимо преодолеть два существенных затруднения.

Первое связано с общей характеристикой таких систем уравнений, с жёсткостью, [12, 13]. Авторы книги [12] описали и предоставили для открытого использования программный код RADAU5, специализированный для решения систем жёстких дифференциальных уравнений. Основная особенность методов решения таких систем это использование неявной разностной схемы, требующей решения системы линейных алгебраических уравнений и использования итерационных схем. Использование неявных схем в нашем случае осложняется тем, что при точном описании эволюции кластеров возникают системы уравнений с большим рангом, в отдельных случаях достигающем десятков миллионов. Решение таких систем общего вида имеет кубическую по рангу  $r$  матрицы Якоби оператора  $\mathfrak{J}$  сложность, т.е. требует  $O(r^3)$  операций. Метод редукции числа уравнений, описанный выше, в принципе позволяет ограничиться всего несколькими тысячами уравнений. Однако в этом случае при некоторых наборах параметров возникают осцилляции решения, которые могут носить как регулярный, так и хаотический характер и, в конечном итоге, полностью разрушают решение. Причиной этого является значительное преобладание в (12) конвек-

тивного слагаемого над диффузионным, которое возникает в том случае, если расстояние между узлами сетки начинает превышать некоторое предельное значение. Избежать этого явления не удаётся даже при использовании так называемых дивергентных разностных схем. Уменьшение расстояния между узлами приводит к росту ранга матрицы Якоби. В нашем случае, однако, особенность задачи такова, что эта матрица имеет весьма специальный вид — tridiagonal matrix with fringes [13] (только первая строка, первый столбец и три диагонали, главная и две побочных, имеют элементы не равные нулю). Это позволило построить эффективный метод решения, имеющий линейную по рангу сложность, который позволяет решать 3–4 миллион дифференциально-разностных уравнений за 1–3 часа (с помощью обычного офисного компьютера). Решением являются значения функции распределения кластеров новой фазы в различные моменты времени вплоть до десятков тысяч лет, что полностью перекрывает практические потребности.

Второе затруднение является прямым следствием особенности внешнего управления температурой процесса. Оказывается, что наличие заданной периодической функции  $T(t) = T(t + t_c)$  приводит к тому, что скорость вычислений сильно замедляется с уменьшением периода  $t_c$  цикла. Фактически оказывается невозможным исследовать эволюцию системы в случае скоростей нагрева и охлаждения, превышающих 0,1 К/с. Генезис этого явления следующий. Вычислительная сложность каждого шага интегрирования в неявном алгоритме намного превосходит таковую для явного метода. Однако его точность и устойчивость позволяют проводить расчёты с большим шагом по времени  $\Delta t$ . Значения в промежуточные моменты времени восстанавливаются с помощью интерполяции Лагранжа высокого порядка. В совокупности это обеспечивает выигрыш в скорости расчёта, по сравнению с явным методом, в десятки и сотни тысяч раз. Однако в нашем случае шаг интегрирования ограничен сверху периодом цикла, что и приводит к резкому замедлению скорости расчёта. Преодолеть это затруднение оказалось возможным путём перехода к новой переменной времени  $\tau$ , которая определяется из соотношения

$$d\tau = dt \exp\left(-\varepsilon^m \delta_T(t)/(k_B T_0)\right). \quad (13)$$

Эффективный период колебаний  $\tau_c$  температуры  $T(\tau)$ , оказывается здесь намного больше, что позволяет моделировать термоциклирование (ТЦ) со скоростями нагрева и охлаждения вплоть до 400 К/с. Результатом описанных выше вычислительных приёмов оказался программный код, позволяющий успешно моделировать диффузионный распад бинарных растворов в условиях быстрого изменения температуры за счёт внешнего воздействия.

#### 4. МАТЕРИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СПЛАВА FeCu<sub>1,34%</sub>

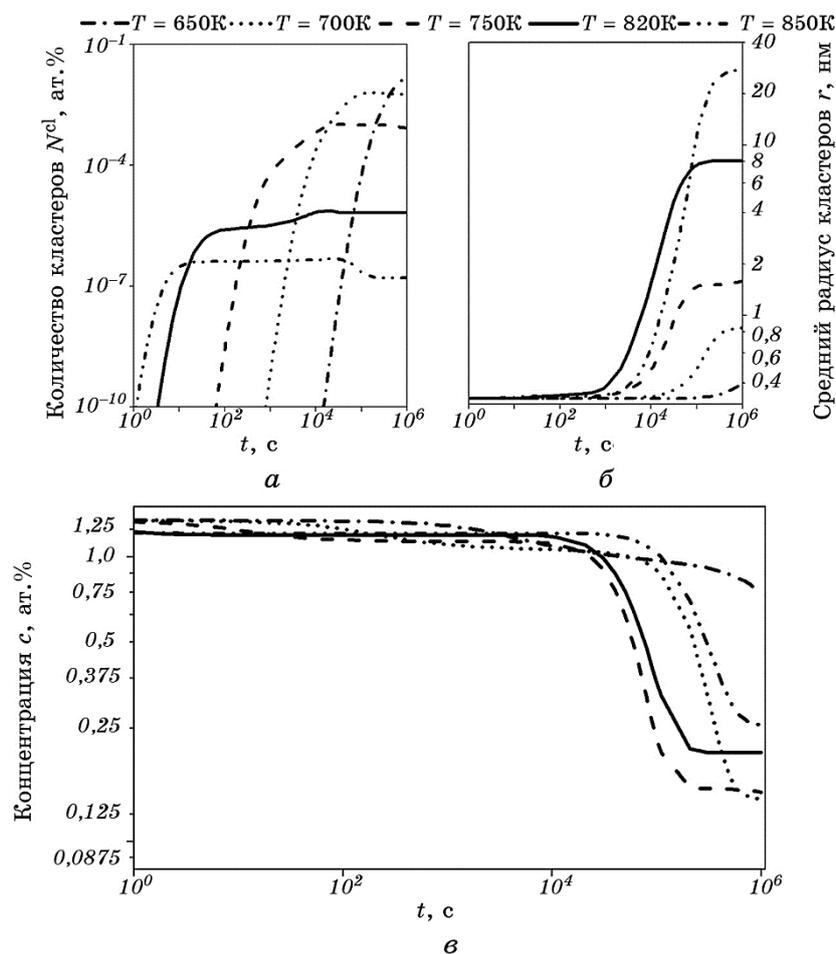
В работах [4, 5, 10, 11] использовались материальные параметры меди в растворе FeCu<sub>1,34%</sub>, находящиеся в интервале значений — энергия миграции  $\epsilon^m = 2,29\text{--}2,53$  эВ, энергия растворения  $\epsilon^f = 0,54\text{--}0,78$  эВ, добавочная поверхностная энергия  $\epsilon^s = 0,44\text{--}0,62$  эВ атомов меди в железе. В данной работе были выбраны следующие значения  $\epsilon^m = 2,29$  эВ,  $\epsilon^f = 0,586$  эВ,  $\epsilon^s = 0,583$  эВ. Диффузионный и концентрационный предэкспоненциальные множители при этой температуре  $D_0 = 7,2 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с и  $c_0^e = 7,39$  (безразмерная величина). Атомный радиус  $a = 0,146$  нм найден, исходя из представления, что кластеры меди имеют ОЦК-структуру. Для кластеров с радиусом, не превышающим 5 нм, это предположение выполняется [5]. Данная модель акцентирует внимание на влиянии термоциклирования на процесс распада твёрдого раствора, поэтому возможность перестройки кристаллической структуры медного кластера из ОЦК-решётки в ГЦК не рассматривалась. Это планируется сделать в дальнейшем. Численные расчёты имитировали отжиг сплава в различных режимах в течение  $t_{\text{anneal}} = 10^6$  с, что составляет, приблизительно, 11,5 суток. Процесс с такой длительностью, на наш взгляд, может быть воспроизведён в эксперименте.

#### 5. ДИФФУЗИОННЫЙ РАСПАД СПЛАВА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Результаты численных расчётов для некоторых характеристик процесса изотермического распада сплава железа с медью при различных температурах приведены на рис. 1–2. На рисунке 1 даны интегральные показатели процесса диффузионного распада в зависимости от времени. И для изотермического отжига и для термоциклирования способ расчёта этих характеристик одинаков. Численное решение системы уравнений (10), основанное на коде RADAU5, позволяет находить функцию распределения  $y_i = f_i/c_0^e$  для всех значений индекса  $i$  (количества атомов меди в кластере), вплоть до максимального  $j = 10^6\text{--}10^7$ . Особенность кода такова, что при расчёте можно заранее задать любой предустановленный набор моментов времени  $0 \leq t_1 < t_2 < \dots < t_{\text{max}} \leq t_{\text{anneal}}$ , и получить значение функции распределения в эти моменты времени с заданной погрешностью. Интегральные характеристики, количество кластеров  $N^{\text{cl}}$ , их средний радиус  $\langle r \rangle$  и концентрация примеси  $c$  рассчитывались по следующим соотношениям

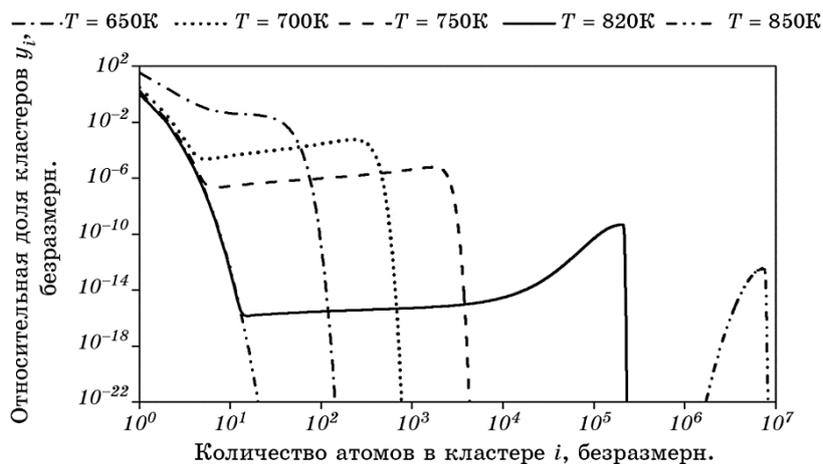
$$N^{\text{cl}} = 100\% \times \sum_{i=10}^j f_i, \quad \langle r \rangle = a \sum_{i=10}^j i^{1/3} f_i, \quad c = 100\% \times f_1. \quad (14)$$

Здесь  $a$  — атомный радиус,  $f_i = y_i c_0^e$  — значение функции распределения в данный момент времени. При расчёте  $N^{cl}$  и  $\langle r \rangle$  не учитывались кластеры, состоящие менее чем из 10 атомов меди, поскольку, по нашему мнению, слишком маленькие кластеры недоступны для прямого наблюдения, в силу чего их вклад в данные интегральные



**Рис. 1.** Количество кластеров  $N^{cl}(t)$  (а) и их средний радиус  $\langle r \rangle(t)$  (б), а также концентрация мономеров  $c(t)$  (в) как функции времени  $t$  при различных температурах изотермического отжига. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

**Fig. 1.** The number of clusters  $N^{cl}(t)$  (а) and their mean radius  $\langle r \rangle(t)$  (б), and monomer concentration  $c(t)$  (в) as time functions at various temperatures during isothermal annealing. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.



**Рис. 2.** Функции распределения кластеров по размерам к моменту окончания процесса изотермического отжига для разных температур. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

**Fig. 2.** Cluster size distribution functions at the end of the isothermal annealing process at different temperatures. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.

характеристики процесса невозможно проверить с помощью эксперимента. При этом концентрация мономеров  $c$  согласно [4], может быть найдена экспериментально.

Распад твёрдого раствора, и образование кластеров новой фазы постоянного состава в изотермических условиях является хорошо изученным процессом [1, 2, 6]. Напомним стадии этого процесса, следующие за стадиями зарождения и квазистационарности. На стадии интенсивного роста число кластеров и форма распределения практически не меняется, а средний размер значительно увеличивается за счёт уменьшения концентрации мономеров. По окончании этой стадии концентрация мономеров уже близка к равновесной, а форма распределения стремится к асимптотической [1]. Следующей идёт асимптотическая стадия, остwaldовское созревание, которая описывается хорошо известными соотношениями Лифшица–Слэзова–Вагнера (ЛСВ) (см. Приложение С). Численные расчёты показали, что при температурах, выходящих за пределы интервала (630 К, 870 К) за рассмотренное время отжига,  $t_{\text{anneal}} = 10^6$  с, практически ничего не происходит. Несмотря на то, что раствор остаётся пересыщенным до 1070,2 К, при температуре, превышающей 870 К, процесс распада за это время не проходит даже стадию квазистационарности. Наиболее очевидной причиной этого является значительное увеличение времени  $3D_0c_0^e/a^2$  диффузионного прыжка атома меди. Пропорционально этому увеличивается и дли-

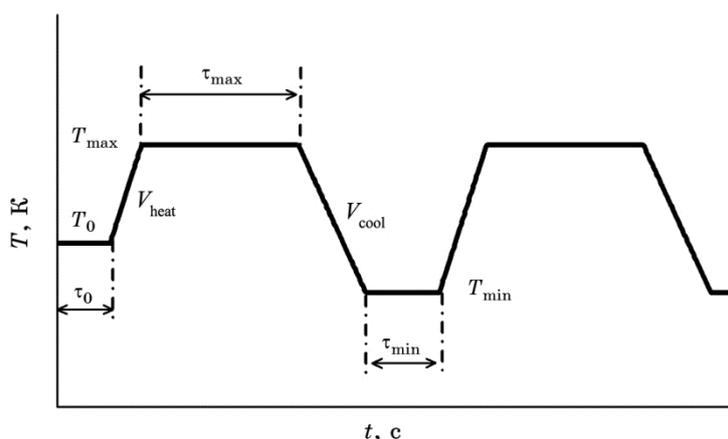
тельность всех стадий процесса. Влияние пересыщенности на времена длительности разных стадий процесса имеют нелинейный характер. При прочих равных условиях уменьшение пересыщенности их увеличивает, см., например, [1]. Низкие температуры,  $T < 630$  К, напротив, означают, что большая пересыщенность раствора, в десятки и даже сотни раз, нивелируется малой диффузионной подвижностью. Наибольшее количество меди выделяется в виде кластеров при температуре  $T \cong 700$  К. Как видно из рис. 1, в, при этой температуре концентрация примеси по окончании процесса отжига минимальна. При этом, как видно из рис. 1, а, б, больше всего кластеров, размер которых превышает 10 атомов, образуется при  $T = 850$  К. Их средний размер также близок к максимуму при этой температуре. При более низких температурах кластеров в растворе больше, но размеры их значительно меньше. В целом можно сказать, что в этом интервале температур поведение раствора весьма чувствительно к её значению.

На рисунке 2 приведена функция распределения кластеров меди по количеству атомов в кластере, нормированная на равновесную концентрацию примеси, на момент окончания процесса изотермического отжига для пяти различных температур. Сравнение формы распределения кластеров по размерам с асимптотической кривой ЛСВ показало, что за рассмотренное время,  $t_{\text{anneal}} = 10^6$  с, процесс распада в растворе, имеющем температуру в интервале 650–850 К, вплотную подходит к асимптотической стадии. Более того, форма функции распределения кластеров меди для сплавов, подвергнутых изотермическому отжигу в интервале температур 687–712 К в течение  $t_{\text{anneal}} = 10^6$  с весьма близка к асимптотической.

## 6. ДИФФУЗИОННЫЙ РАСПАД СПЛАВА ПРИ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

В данной работе расчёты проводились для пилообразной зависимости температуры от времени (рис. 3), поскольку её относительно сложно реализовать в эксперименте.

Численные расчёты для изотермического отжига показали, что при температуре около  $T_0 = 700$  К, скорость образования зародышей меди достигает максимального значения. Именно это значение температуры и выбрано базовым. Минимальная и максимальная температура отличаются от неё на одно и то же значение — 100 К. Время отжига в условиях термоциклирования с учётом времени выдержки было такое же, как и для изотермического отжига —  $t_{\text{anneal}} = 10^6$  с. Такой выбор параметров позволяет, по нашему мнению, увидеть влияние термоциклирования на все стадии процесса. Рассмотрим сначала три режима ТЦ, которые условно назовём «медленными». В таблице 1 приведены параметры этих режимов.



**Рис. 3.** Зависимость температуры системы от времени. Здесь  $T_0$  — базовая температура,  $\tau_0$  — время выдержки при этой температуре,  $V_{\text{heat}}$  — постоянная скорость нагрева до температуры  $T_{\text{max}}$ , которая выдерживается в течение времени  $\tau_{\text{max}}$ ,  $V_{\text{cool}}$  — постоянная скорость охлаждения до температуры  $T_{\text{min}}$ , сохраняемой в течение времени  $\tau_{\text{min}}$ .

**Fig. 3.** The dependence of temperature on the time. Here,  $T_0$ —base temperature,  $\tau_0$ —holding time at this temperature,  $V_{\text{heat}}$ —constant rate of heating to a temperature  $T_{\text{max}}$ , which is maintained over time  $\tau_{\text{max}}$ ,  $V_{\text{cool}}$ —constant cooling rate to a temperature  $T_{\text{min}}$ , which is maintained over time  $\tau_{\text{min}}$ .

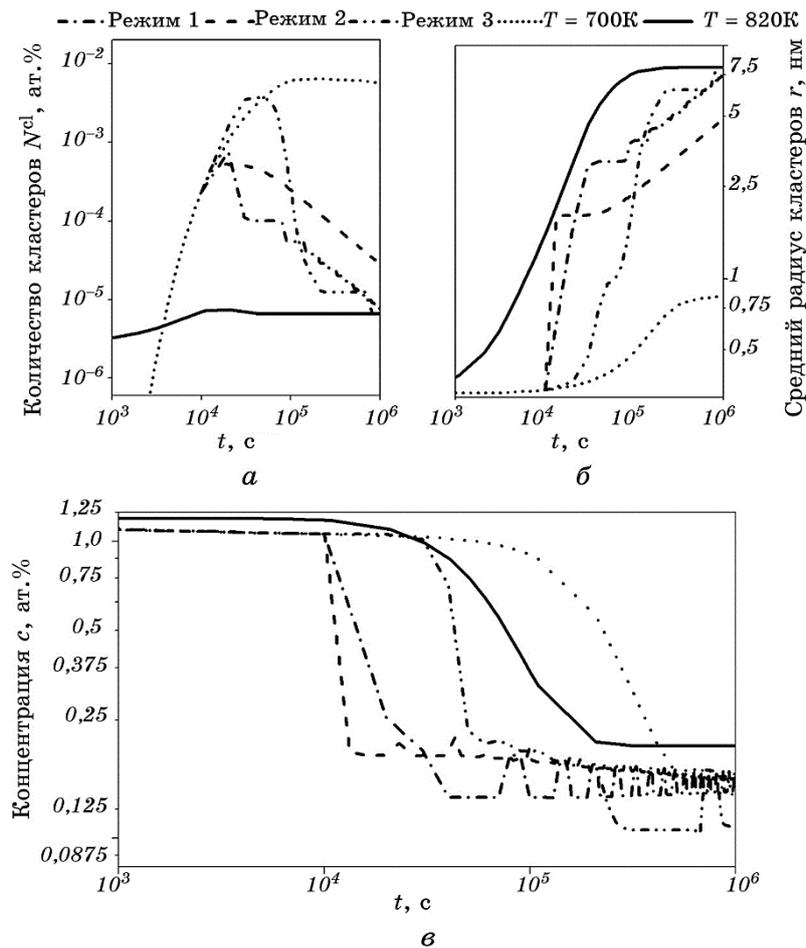
Результаты расчёта эволюции сплава при этих режимах ТЦ представлены на рис. 4, *a–в* и рис. 5.

Чувствительность концентрации мономеров к изменению температуры (рис. 4, *в*), обратно пропорционально скорости изменения температуры. Кривая, соответствующая самому быстрому по скорости изменения температуры режиму, имеет наименьшую амплитуду. На рисунках 4, *a, б* видно, что интегральные характеристики распределения кластеров близки для двух режимов 1 и 3 с большой выдержкой при максимальной температуре. Эта закономерность была подтверждена численными расчётами при разных скоростях нагрева и охлаждения. Достаточно неожиданным представляется

**ТАБЛИЦА 1.** Медленные режимы термоциклирования.

**TABLE 1.** Slow modes of thermal cycling (TC).

| № | $T_0$ , К | $\tau_0$ , с | $V_{\text{heat}}$ , К/с | $T_{\text{max}}$ , К | $\tau_{\text{max}}$ , с | $V_{\text{cool}}$ , К/с | $T_{\text{min}}$ , К | $\tau_{\text{min}}$ , с |
|---|-----------|--------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| 1 | 700       | $10^4$       | 0,01                    | 800                  | $10^4$                  | -0,01                   | 600                  | $10^4$                  |
| 2 | 700       | $10^4$       | 0,1                     | 800                  | 0                       | -0,1                    | 600                  | 0                       |
| 3 | 700       | $10^4$       | 0,001                   | 800                  | $10^5$                  | -0,001                  | 600                  | $10^5$                  |

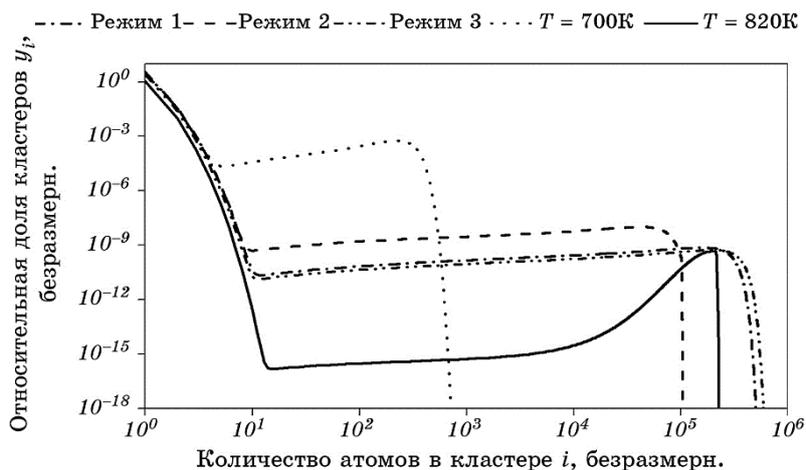


**Рис. 4.** Количество кластеров  $N^{cl}(t)$  (а) и их средний радиус  $\langle r \rangle(t)$  (б), а также концентрация мономеров  $c(t)$  (в) как функции времени  $t$ . Отображены результаты двух изотермических отжигов и трёх отжигов при медленном ТЦ. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

**Fig. 4.** The number of clusters  $N^{cl}(t)$  (а) and their mean radius  $\langle r \rangle(t)$  (б), and monomer concentration  $c(t)$  (в) as time functions. Results of two isothermal annealing and three annealing at low TC are given. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.

тот факт, что в третьем, самом медленном режиме ТЦ, раствор истощается сильнее, чем при любой постоянной температуре, попадающей в интервал цикла.

Количество кластеров новой фазы достигает в режиме 3 наименьшего значения. Как показывают расчёты, оно в 6,5 раз меньше, а



**Рис. 5.** Функции распределения кластеров по размерам к моменту окончания процесса отжига. Отображены результаты двух изотермических отжигов и трёх отжигов при медленном ТЦ. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

**Fig. 5.** Cluster size distribution functions at the end of the isothermal annealing process at different temperatures. Results of two isothermal annealing and three annealing at low TC are given. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.

средний радиус кластеров в 1,8 раза больше, чем при изотермическом отжиге с температурой 800 К. Эти показатели для третьего режима к концу отжига с точностью около 5% соответствуют результатам, полученным для  $T = 820$  К.

Графики функций распределения кластеров по окончании отжига (рис. 5) подтверждают, что циклическое изменение температуры ускоряет рост кластеров новой фазы. Видно, что для режимов с длительной выдержкой при максимальной температуре функция распределения кластеров простирается дальше, чем при  $T = 820$  К.

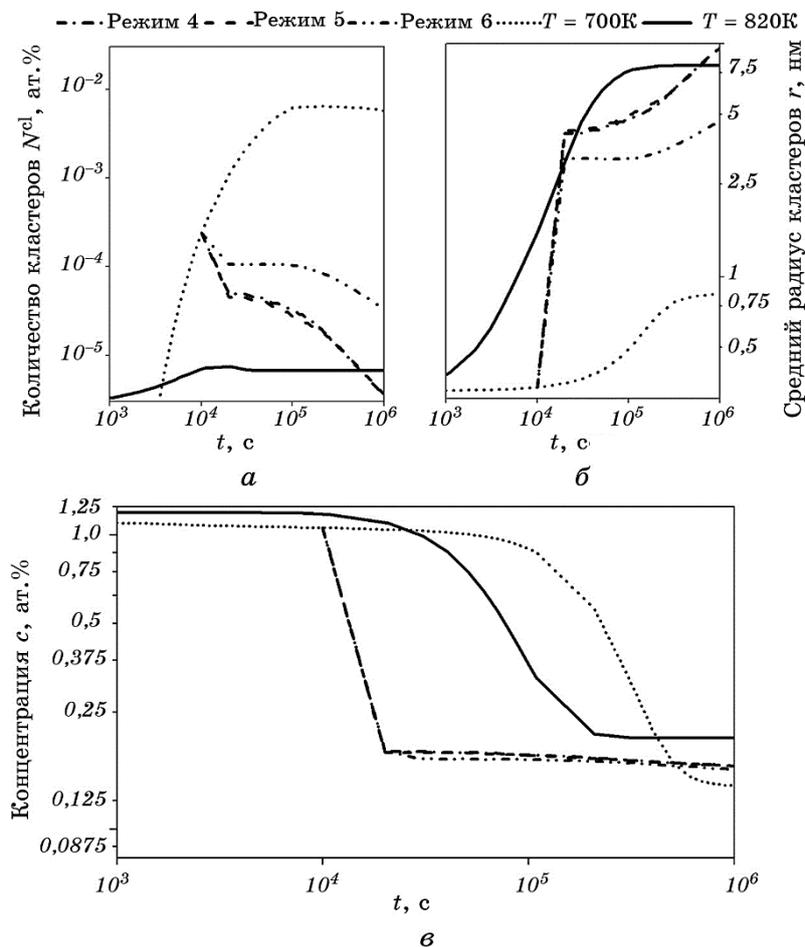
Следующие три режима условно названы «быстрыми». Их параметры приведены в табл. 2.

**ТАБЛИЦА 2.** Быстрые режимы термоциклирования.

**TABLE 2.** Fast modes of thermal cycling.

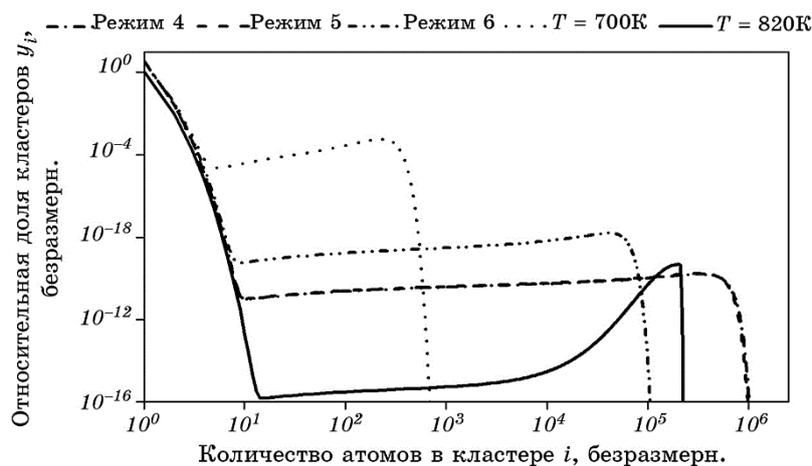
| № | $T_0$ , К | $\tau_0$ , с | $V_{\text{heat}}$ , К/с | $T_{\text{max}}$ , К | $\tau_{\text{max}}$ , с | $V_{\text{cool}}$ , К/с | $T_{\text{min}}$ , К | $\tau_{\text{min}}$ , с |
|---|-----------|--------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| 4 | 700       | $10^4$       | 10                      | 800                  | $10^4$                  | -10                     | 600                  | $10^4$                  |
| 5 | 700       | $10^4$       | 100                     | 800                  | $10^4$                  | -10                     | 600                  | $10^4$                  |
| 6 | 700       | $10^4$       | 100                     | 800                  | 0                       | -10                     | 600                  | 0                       |

Результаты соответствующих расчётов приведены на рис. 6, а–в и рис. 7. Сразу же следует сказать, что результаты, полученные для режимов 4 и 5 ТЦ, практически не различаются, несмотря на 10-кратное отличие в скорости нагрева. Рисунок 6, в подтверждает предположение, что концентрация мономеров прекращает «заме-



**Рис. 6.** Количество кластеров  $N^{cl}(t)$  (а) и их средний радиус  $\langle r \rangle(t)$  (б), а также концентрация мономеров  $c(t)$  (в) как функции времени  $t$ . Отображены результаты двух изотермических отжигов и трёх отжигов при быстром ТЦ. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

**Fig. 6.** The number of clusters  $N^{cl}(t)$  (a) and their mean radius  $\langle r \rangle(t)$  (б), and monomer concentration  $c(t)$  (в) as time functions. Results of two isothermal annealing and three annealing at fast TC are given. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.



**Рис. 7.** Функции распределения кластеров по размерам к моменту окончания процесса отжига. Отображены результаты двух изотермических отжигов и трёх отжигов при быстром ТЦ. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

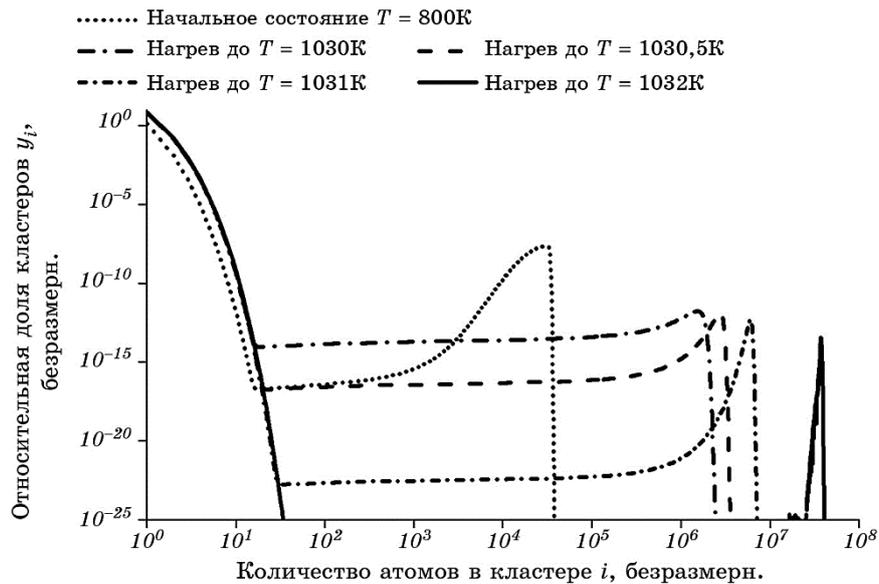
**Fig. 7.** Cluster size distribution functions at the end of the isothermal annealing process at different temperatures. Results of two isothermal annealing and three annealing at fast TC are given. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.

чать» изменение температуры по достижении некоторой предельной скорости нагрева/охлаждения.

Наличие выдержки, здесь сказывается мало, что иллюстрируют режимы 4 и 5. Интегральные показатели, рис. 6, *a*, *b*, чувствительны к выдержке и при высоких скоростях. Вероятно, что здесь также имеется эффект предельной скорости, т.е. по достижении некоторого порога скорости нагрева/охлаждения средний радиус и число кластеров как функции времени перестают зависеть от этого параметра. Сравнение интегральных показателей для быстрых и медленных режимов ТЦ позволяет сделать предварительный вывод о том, что этот эффект наступает быстрее в отсутствие плато на кривой  $T(t)$ , т.е. если на рис. 3  $t_{\max} = 0$ . Предположение об эффекте предельной скорости изменения температуры подтверждается данными, приведёнными на рис. 7.

В заключение рассмотрим эффект мгновенного повышения температур (рис. 8).

Изучена следующая ситуация. Начальное состояние достигается отжигом при температуре  $T = 800$  К в течение  $10^5$  с. После этого температуру мгновенно повышают до некоторой величины и выдерживают в течение десяти секунд. Результаты очень сильно зависят от температуры, до которой сплав нагревается. При мгновенном



**Рис. 8.** Изменение распределения кластеров по размерам в результате кратковременного повышения температуры. Для координатных осей использован логарифмический масштаб.

**Fig. 8.** Change of cluster size distribution because of short-term rise in temperature. Both coordinate axes are given in a logarithmic scale.

повышении температуры до 1030–1032 К функция распределения предсказуемо сдвигается в сторону кластеров большего размера. Чем выше температура в этом интервале, тем меньше кластеров промежуточного размера, хотя ширина пика меняется незначительно (график дан в логарифмическом масштабе).

Дальнейшая эволюция кластеров происходит обычным образом с формированием асимптотического распределения. При температуре 1035 К и выше процесс протекает иначе. За 10 секунд отжига успевают раствориться практически все кластеры, состоящие более чем из 100 атомов. Поскольку раствор остаётся пересыщенным до  $\cong 1070$  К, то в дальнейшем система снова проходит все стадии процесса образования и роста кластеров новой фазы, однако характерные времена этих процессов — десятки и сотни лет.

## 7. ВЫВОДЫ

Предложен метод исследования процесса образования и роста зародышей новой фазы в условиях периодического изменения температуры системы. Разработано программное обеспечение, реализующее

щее предложенный метод.

Найдено, что при медленных скоростях нагрева/охлаждения раствор истощается сильнее, чем при любой постоянной температуре, которая попадает в интервал цикла. Показано, что циклы с выдержкой при максимальной и минимальной температуре обеспечивают средний размер зародыша больший, чем при любой постоянной температуре, которая попадает в интервал цикла. Установлено, что существует предел скорости нагрева/охлаждения, по достижении которого, при прочих равных условиях, система не реагирует на увеличение этой скорости.

Получено, что интегральные характеристики функции распределения при циклическом изменении температуры в интервале 600–800 К соответствуют отжигу при температуре 820 К. Показано, что в условиях термоциклирования функция распределения кластеров меди имеет спектр, который заметно шире, чем тот, который получается в результате изотермического отжига. Найдено, что путём мгновенного повышения температуры сплава FeCu<sub>1,34%</sub> после предварительного изотермического отжига можно достичь относительного сужения спектра кластеров меди. Отмечена высокая вариабельность функции распределения в зависимости от температуры нагрева.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ А. ОБОБЩЁННАЯ ФОРМА КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Найдём общую форму кинетических коэффициентов в предположении справедливости трёх условий. Во-первых, будем считать, что термодинамика бинарного сплава удовлетворительно описывается приближением слабого идеального раствора. Во-вторых, считаем, что концентрация примеси  $c(\rho)$  (где  $\rho$  это расстояние от центра сферического кластера) вблизи кластера описывается стационарным уравнением диффузии  $\Delta c = 0$ . В-третьих, на границе раздела кластер/раствор справедливо граничное условие третьего рода

$$D \left. \frac{\partial c}{\partial \rho} \right|_{\rho=r} = k(c|_{\rho=r} - c_i^e). \quad (\text{A1})$$

Здесь  $c_i^e = c^e \exp[\beta[(i+1)^{2/3} - i^{2/3}]]$  — равновесная концентрация примеси вблизи поверхности кластера, состоящего из  $i$  атомов, где  $i = r/a$ ,  $a$  — среднее межатомное расстояние,  $k$  — коэффициент, определяющий граничную кинетику — скорость встраивания атома примеси в кластер,  $D$  — коэффициент диффузии примеси в исходной фазе. Решение уравнения Лапласа с этим условием дает значение концентрации примеси как функции расстояния  $\rho$  от центра сферического кластера

$$c(\rho) = \frac{c_i^e - f_1}{kr + D} \frac{r^2}{\rho} + f_1, \quad (\text{A2})$$

где  $f_1$  — концентрация примеси вдали от кластера. Она считается экспериментально измеримым параметром. Скорость изменения объёма  $V$  кластера определяется поверхностным интегралом диффузионного потока  $\mathbf{j}$ :

$$\frac{dV}{dt} = -\oint \mathbf{j} \times d\mathbf{S}. \quad (\text{A3})$$

Поток, в свою очередь, связан с концентрацией примеси первым законом Фика, следовательно

$$\frac{dV}{dt} = D \oint \text{grad } c \times d\mathbf{S}. \quad (\text{A4})$$

Объём кластера предполагаем прямо пропорциональным количеству атомов его составляющих,  $V = n\omega$ , где  $\omega = 4\pi a^3/3$  — объём, приходящийся на атом, который предполагается не зависящим от того, рассматриваем мы исходный сплав, или кластер новой фазы. Выражение для скорости роста кластера получим, подставляя в соотношении (A4) формулу (A2). Приведём его здесь в двух эквивалентных формах — для количества  $i$  атомов в кластере и для размера  $r$  кластера

$$\begin{aligned} \frac{di}{dt} &= \frac{3D}{a^2} \frac{i^{1/3}}{\frac{D}{ka} i^{-1/3} + 1} (f_1 - c_i^e), \\ \frac{dr}{dt} &= \frac{D}{r} \frac{1}{\frac{D}{kr} + 1} (f_1 - c_i^e). \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

Следуя методу, изложенному в работе [3], получим, исходя из (A5), выражение для кинетических коэффициентов

$$\begin{aligned} W_i^+ &= \frac{3D}{a^2} \frac{i^{1/3}}{\frac{D}{ka} i^{-1/3} + 1} f_1, \\ W_{i+1}^- &= \frac{3Dc^e}{a^2} \frac{i^{1/3}}{\frac{D}{ka} i^{-1/3} + 1} \exp[\beta[(i+1)^{2/3} - i^{2/3}]]. \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Совершенно очевидно, что для достаточно больших кластеров  $i \gg$

$\gg 1$  всегда будет справедливо неравенство

$$\frac{D}{ka} i^{-1/3} \ll 1. \quad (\text{A7})$$

Для кластеров небольшого размера  $i \sim 1$  это условие справедливо в том случае, когда встраивание примеси в кластер происходит существенно быстрее, чем его подвод

$$D \ll ka. \quad (\text{A8})$$

В этом случае соотношения (A6) переходят в использованные в работе соотношения (5). Исследование кинетики общего вида предполагается выполнить в ходе дальнейшей работы. На данном этапе, однако, имеются некоторые препятствия технического характера: данных по коэффициенту  $k$ , позволяющих найти его зависимость от температуры, в нашем распоряжении не имеется. При этом зависимость коэффициента диффузии  $D$  от температуры хорошо изучена и приведена в соответствующей литературе. По этой причине данную работу следует рассматривать скорее как модельную, нежели как ту, что описывает реальный сплав  $\text{FeCu}_{1,34\%}$ , материалы параметры которого мы использовали при расчёте просто по причине их доступности из многочисленных публикаций (исключая коэффициент  $k$ ).

Относительно самого коэффициента  $k$  можно, как нам представляется, сделать из общих соображений следующее замечание: подобно коэффициенту диффузии, его зависимость от температуры должна носить аррениусовский характер

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Psi_k}{k_B T}\right). \quad (\text{A9})$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ В. НЕКОТОРЫЕ ОТЛИЧИЯ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ОТ ТЕОРИИ ЛСВ И ПРОБЛЕМА ВЫБОРА НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Из соотношений (A5) следует, что при условии  $f_1 < c_i^e$  скорость роста кластера, состоящего из  $i$  атомов, отрицательна. Поскольку в области  $1 \leq i < +\infty$  функция  $c_i^e$  монотонно убывает, то в теории ЛСВ (см. Приложение С) принята следующая точка зрения: маленькие кластеры всегда растворяются, а большие, т.е. кластеры, размер которых превышает некоторое критическое значение, растут. В системе уравнение (С9), приведённых в Приложении С, при условии  $r < \tilde{\alpha}/\tilde{\Delta}$  функция распределения  $g(r)$  убывает со временем, т.е. ко-

личество кластеров данного размера уменьшается. Отсюда следует, что теория ЛСВ формально допускает ограниченное стационарное решение для любой начальной пересыщенности: решение  $g(r) = 0$  и  $\Delta = Q$  удовлетворяет системе уравнений ЛСВ, (С9), для всех значений  $Q$ , как положительных, так и отрицательных. Физически это означает, что вся примесь растворена и кластеров не образует.

Также несложно видеть, что при условии  $Q < 0$  это решение будет единственной асимптотой. Действительно, второе слагаемое левой части закона сохранения всегда неотрицательно:  $\int_0^{+\infty} g(r)dr \geq 0$ ; по-

этому  $Q < 0$  влечёт за собой  $\tilde{\Delta} < 0$  для всех моментов времени, следовательно, справедливо условие  $\partial g(r)/\partial t < 0$  для любого размера кластера  $r$  в любой момент времени. Поскольку условие  $Q \leq 0$  соответствует тому, что количество примеси  $q$  будет меньше некоторой величины, которую можно назвать пределом растворимости, то с точки зрения здравого смысла мы имеем кажущийся очевидным факт: кластеры образуются только в пересыщенном растворе. Несмотря на то, что при условии  $Q > 0$  существует и иное, нестационарное решение, асимптота которого как раз и получена в теории ЛСВ, сама система уравнений (С9) не позволяет получить его при произвольных начальных условиях. Примером служит начальное условие  $g(r, t = 0) = 0$  и  $\tilde{\Delta}(t = 0) = Q$ . По этой причине любое численное моделирование в рамках теории ЛСВ должно сопровождаться выбором начальных условий с некоторым количеством кластеров закрытического размера. Теория нуклеации, основанная на уравнениях Фаркаша–Беккера–Дёринга свободна от этого ограничения.

Прежде чем перейти к формальному доказательству, поясним, в чем разница между двумя теориями. Несмотря на то, что в обоих случаях описание процесса носит строго детерминистический характер, поскольку описывается системой интегро-дифференциальных уравнений, физический смысл понятия «функция распределения кластеров новой фазы по размерам», фундаментального для обеих теорий, принципиально отличается. В теории ЛСВ это просто нормированное подходящим образом количество кластеров данного размера, тогда как в теории нуклеации величина  $y_i/q$ , т.е. функция распределения кластеров, нормированная на долю примеси  $q$ , имеет смысл математического ожидания распределения кластеров в бесконечномерном пространстве размеров кластеров.

Теперь докажем, что система (8) уравнений ФБД не имеет ограниченного стационарного решения. Предположим иное — пусть существует некоторое  $i_{\max}$  такое, что для всех размеров  $i > i_{\max}$ , будет  $y_i(t) = 0$  начиная, по крайней мере, с некоторого момента време-

ни  $t_{st}$ . Для того, чтобы решение было стационарным, необходимо и достаточно, чтобы, начиная с некоторого момента времени  $t_{st}$ , выполнялось условие:  $\partial y_i / \partial t = 0$  для всех размеров  $i$ . Очевидно, что это невозможно. Действительно, по условию ограниченности  $y_{i_{max}+1} = y_{i_{max}+2} = 0$ , тогда как  $y_{i_{max}} > 0$ . Следовательно

$$\frac{\partial y_{i_{max}+1}}{\partial t} = w_i^+ y_{i_{max}} > 0. \quad (B1)$$

Таким образом, в отличие от теории ЛСВ, в теории нуклеации невозможно воспрепятствовать появлению кластеров в растворе. Отсюда же следует, что так называемый критический размер кластеров  $r_{crit} = \tilde{\alpha} / \Delta$  в этой теории не имеет того же смысла, который придаётся ему в теории ЛСВ. Действительно, рост и растворение кластеров вызваны диффузией атомов примеси, т.е. процессом, имеющим стохастическую природу. Поэтому величины  $w_i^+ dt$  и  $w_i^- dt$  можно считать вероятностями того, что за малое время  $dt$  кластер поглотит или испустит атом примеси. Оба коэффициента строго положительны на любом отрезке времени, за исключением, быть может, подмножества этого отрезка, имеющего мощность ноль, поэтому при любом распределении имеются растущие кластеры.

Очевидно, что на практике в растворах всегда имеется ограничение на максимальный размер кластера, связанное с конечностью системы. Однако, как правило, рассматриваемые системы достаточно велики для того, чтобы изложенное выше было применимо к ним в течение достаточно длительного времени. Кроме того, теория ЛСВ в своей классической форме также имеет дело с системой бесконечного размера.

Исходя из этого, в нашей работе был исследован случай изначально гомогенного раствора, в котором отсутствуют кластеры  $y_1(t=0) = q$  и  $y_{i>2}(t=0) = 0$ . Во-первых, это простейший способ задать начальное условие. Во-вторых, его, в принципе, можно реализовать, если достаточно быстро охладить гомогенный бинарный расплав. В-третьих, при необходимости, аналогичные расчёты можно провести для любого начального распределения кластеров по размерам.

## ПРИЛОЖЕНИЕ С. ТЕОРИЯ ЛСВ КАК ПРЕДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ

Кинетическое уравнение (12) является континуальным приближением системы ОДУ (8). Закон сохранения для количества атомов в континуальном приближении получается стандартным методом перехода от суммы  $\sum_{i=1}^{\infty} i y_i$  к интегралу Римана для больших кла-

стеров  $i \gg 1$  и продолжением по непрерывности до  $i = 0$ . Возникающей при этом ошибкой можно пренебречь на поздней стадии, когда основная масса примеси сосредоточена в больших кластерах. Следовательно, континуальная форма закона сохранения

$$y_1 + \int_0^{+\infty} y(x) dx = q. \quad (C1)$$

Преобразуем уравнение (12). Учтём, что для больших размеров кластеров  $x \gg 1$  справедливо соотношение

$$\exp(\beta[(x+1)^{2/3} - x^{2/3}]) \approx (1 + 2\beta x^{-1/3}/3). \quad (C2)$$

Следовательно

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} [(w^-(x) - w^+(x)) y(x)] \approx \\ & \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right) \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( y_1 x^{1/3} - \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right) \left( x^{1/3} + \frac{2}{3} \beta \right) \right) y(x) \right], \\ & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{1}{2} (w^-(x) + w^+(x)) y(x) \right] \approx \\ & \approx \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \left( y_1 x^{1/3} - \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right) \left( x^{1/3} + \frac{2}{3} \beta \right) \right) y(x) \right]. \end{aligned} \quad (C3)$$

Введём новую переменную — размер кластера, выраженный в единицах межатомного расстояния  $r = x^{1/3}$ . Поскольку новая переменная должна сохранять полное количество вещества, функция распределения  $g(r)$  по размерам  $r$  имеет следующий вид

$$g(r) = y(x) \frac{dx}{dr} = 3r^2 y(x). \quad (C4)$$

Закон сохранения (C1) инвариантен по отношению к замене переменной

$$y_1 + \int_0^{+\infty} r^3 g(r) dr = q. \quad (C5)$$

При замене переменной концентрация  $y_1$  атомов, в отличие от функции распределения  $y(x)$ , не меняет свою форму. Дифференциальные операторы имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{3} r^{-2} \frac{\partial}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{9} r^{-4} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{9} r^{-5} \frac{\partial}{\partial r}. \quad (C6)$$

Применив (C6) к (C3) и подставив результат в (12), получим ки-

нетическое уравнение для функции распределения  $g(r)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r)}{\partial t} = & \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right) \times \\ & \times \frac{\partial}{\partial r} \left[ \left( y_1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right) \left(1 + \frac{2}{3} r^{-1} \beta\right) \right) r^{-1} g(r) \right] + \\ & + \frac{1}{18} \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right) \times \\ & \times \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \left( y_1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right) \left(1 + \frac{2}{3} r^{-1} \beta\right) \right) r^{-1} g(r) \right] \right]. \end{aligned} \quad (C7)$$

Несложно заметить, что благодаря множителю  $r^{-2}$  и двойному дифференцированию по  $r$  можно пренебречь вторым слагаемым в случае  $r \gg 1$ . Введём обозначения

$$\begin{aligned} \tilde{D} = \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\varepsilon^m}{k_B T_0} \delta_T\right), \quad \tilde{\Delta} = y_1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right), \\ \tilde{\alpha} = \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right) \beta. \end{aligned} \quad (C8)$$

Следовательно, в гидродинамическом приближении, т.е. без учёта второго слагаемого в правой части (C7), кинетическое уравнение принимает хорошо известную в теории ЛСВ форму, образуя вместе с законом сохранения замкнутую систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\tilde{D}}{r} \left( \tilde{\Delta} - \frac{\tilde{\alpha}}{r} \right) g(r) \right], \\ \tilde{\Delta} + \int_0^{+\infty} g(r) dr = Q. \end{aligned} \quad (C9)$$

Здесь  $Q = q - \exp\left(-\frac{\varepsilon^f}{k_B T_0} \delta_T\right)$ . Отметим, что численное решение системы уравнений (10) при условиях постоянной температуры с высокой точностью совпадают с хорошо известной асимптотической функцией распределения, полученной Лифшицем и Слёзовым.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. V. Slezov, *Kinetics of First-Order Phase Transitions* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009).

2. E. Clouet, *Modelling of Nucleation Processes*, arXiv:1001.4131v2 [cond-mat.mtrl-sci] (2010).
3. Р. В. Шаповалов, А. В. Пахомов, В. В. Слёзов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 3: 305 (2013).
4. M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *J. Nucl. Mater.*, **245**, Iss. 2–3: 224 (1997).
5. U. Birkenheuer, A. Ulbricht, F. Bergner, and A. Gokhman, *Journal of Physics: (Conference Series)*, **247**: 012011 (2010), (<http://iopscience.iop.org/1742-6596/247/1/012011>).
6. D. Kashchiev, *Nucleation Basic Theory with Applications* (Oxford: Butterworth Heinemann: 2000), p. 529.
7. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, **12**, вып. 11/12: 525 (1942).
8. D. B. Duncan and A. R. Soheili, *Appl. Numerical Mathematics*, **37**, Iss. 1–2: 1 (2001).
9. A. A. Turkin and A. S. Bakai, *J. Nuclear Materials*, **358**, No. 11: 10 (2006).
10. V. Dubinko and R. Shapovalov, *Localized Excitations in Nonlinear Complex Systems. Nonlinear Systems and Complexity* (Ed. R. Carretero-Gonzalez) (Switzerland: Springer International Publishing: 2014), p. 265.
11. F. Christien and A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **324**, Iss. 2–3: 90 (2004).
12. Э. Хайпер, Г. Ваннер, *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жёсткие и дифференциально-алгебраические задачи* (Москва: Мир: 1999).
13. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (New York: Cambridge University Press: 2007).

## REFERENCES

1. V. V. Slezov, *Kinetics of First-Order Phase Transitions* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009).
2. E. Clouet, *Modelling of Nucleation Processes*, arXiv:1001.4131v2 [cond-mat.mtrl-sci] (2010).
3. R. V. Shapovalov, A. V. Pakhomov, and V. V. Slyozov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3: 305 (2013) (in Russian).
4. M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *J. Nucl. Mater.*, **245**, Iss. 2–3: 224 (1997).
5. U. Birkenheuer, A. Ulbricht, F. Bergner, and A. Gokhman, *Journal of Physics: (Conference Series)*, **247**: 012011 (2010), (<http://iopscience.iop.org/1742-6596/247/1/012011>).
6. D. D. Kashchiev, *Nucleation Basic Theory with Applications* (Oxford: Butterworth Heinemann: 2000), p. 529.
7. Ya. B. Zel'dovich, *ZhETF*, **12**, Iss. 11/12: 525 (1942) (in Russian).
8. D. B. Duncan and A. R. Soheili, *Appl. Numerical Mathematics*, **37**, Iss. 1–2: 1 (2001).
9. A. A. Turkin, A. S. Bakai, *J. Nuclear Materials*, **358**, No. 11: 10 (2006).
10. V. Dubinko and R. Shapovalov, *Localized Excitations in Nonlinear Complex Systems. Nonlinear Systems and Complexity* (Ed. R. Carretero-Gonzalez) (Switzerland: Springer International Publishing: 2014), p. 265.

11. F. Christien and A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **324**, Iss. 2–3: 90 (2004).
12. E. Khayrer and G. Vanner, *Reshenie Obyknovennykh Differential'nykh Uravneniy. Zhestkie i Differential'no-Algebraicheskie Zadachi* [Solving of Ordinary Differential Equations. Stiff and Differential-Algebraic Problems] (Moscow: Mir: 1999) (in Russian).
13. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (New York: Cambridge University Press: 2007).