

О.М. Подолян, А.М. Гусак

**КІНЕТИКА ФАЗОУТВОРЕННЯ З ВРАХУВАННЯМ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТА ДИФУЗІЇ ТА БАР'ЄРУ ДЛЯ НАНООБОЛОНОК**

*Проаналізована кінетика росту проміжної фази з одночасним врахуванням бар'єрів на міжфазних межах, кривизни та концентраційної залежності середнього коефіцієнта дифузії для сферичних наноболонок. Показано, що повна пропускна здатність межі може змінюватись немонотонно, внаслідок чого ширина концентраційного інтервалу також змінюється немонотонно і не прямує до рівноважного значення, як у випадку плоского інтерфейсу. Середній коефіцієнт дифузії концентраційно залежить від ширини фазового прошарку, що росте.*

**Ключові слова:** дифузія, гранична кінетика, пропускна здатність межі, радіальна симетрія, інтерметаліди, лінійно-параболічний закон росту.

**Вступ**

Проблема непараболічного закону росту фаз у твердотільних реакціях, проблема початкової стадії росту проміжної фази є і нині актуальними для дослідників. Ще в 1982 році Гьозеле і Ту був запропонований метод вирішення даних проблем [1], що передбачав добре відомий лінійно-параболічний закон росту фази; встановлював критерій пригнічення/росту фаз; а також пропонував шляхи обчислення інкубаційних часів пригнічення фази для випадку двох проміжних фаз (див. також [2 Ch.3]). Однак даний підхід містив в собі два неявних припущення, а саме:

1. Квазістаціонарність (дивергенція потоку всередині фази рівна нулю), тобто однаковий потік повинен проходити через фазовий прошарок і через її праву і ліву межі. Всі потоки визначені в лабораторній системі відліку.

2. Потік через фазовий прошарок виражається відповідно до першого закону Фіка з припущенням, що коефіцієнт взаємної дифузії постійний (вздовж фази) і внаслідок цього (з урахуванням наближення квазістаціонарності) концентраційний профіль є лінійним. При цьому враховується можливість відхилення концентрацій на границях від рівноваги в процесі росту фази.

Але як було показано у [3] на початковій стадії фазоутворення коефіцієнт взаємної дифузії може суттєво залежати від відхилень від стехіометричного складу фази. Якщо ріст фазового прошарку контролюється реакціями на міжфазних межах, то ефективний коефіцієнт дифузії у проміжній фазі змінюється з ростом прошарку. Вигляд цієї залежності визначається співвідношенням швидкостей реакцій на двох міжфазних межах і може бути як монотонно зростаючим, так і немонотонним.

Оскільки у багатьох реальних системах поверхня контакту між реагентами не є плоскою (порошкові суміші, композити, наноструктури типу «ядро|оболонка»), то у

даній роботі підхід [3] застосуємо для випадку реакційної дифузії у сферичній наносистемі типу «ядро|оболонка» (Рис. 1а).

У випадку викривленого інтерфейсу навіть на початковій стадії реакції товщина фазової прошарку може бути співрозмірною з радіусами кривизни. При цьому густини дифузійних потоків на внутрішній і зовнішній межах прошарку будуть істотно відрізнятися. Оскільки ми використовуємо квазістаціонарне наближення (рівність густин потоків на обох межах і всередині фази), то можна очікувати, що ефективні коефіцієнти швидкості реакції можуть виявитися залежними не тільки від матеріальних констант (властивостей міжфазної межі), але і від внутрішнього і зовнішнього радіусів прошарку  $r_i$  і  $r_e$ , які змінюються в часі.

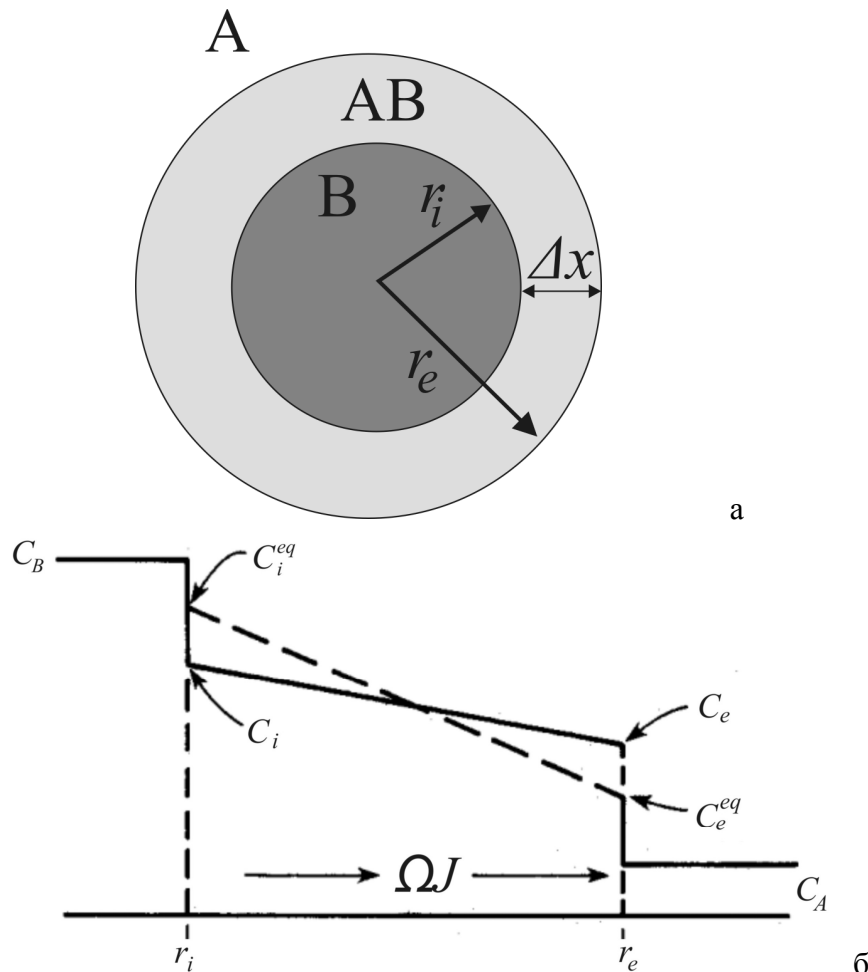


Рис. 1. Схема росту прошарку сполуки (а) та потоків і концентрацій на границях (б) наночастинки сферичної симетрії

Найчастіше коефіцієнт дифузії має різкий мінімум при стехіометричній концентрації. Тому усереднений по концентраційного інтервалу коефіцієнт дифузії всередині фази буде непостійним. Саме така зміна концентраційного інтервалу відбувається у випадку затримки атомів на міжфазній межі. Тобто, відразу після утворення проміжної фази концентрація всередині неї, швидше за все, всюди однакова, але в міру розширення фази граничні концентрації прагнуть до рівноважних значень, які визначаються правилом спільної дотичної. Відповідно, концентраційний інтервал

розширюється, прагнучи до рівноважного (Рис. 1б).

### Опис моделі

Використовуючи наближення квазістаціонарності у підході граничної кінетики, прирівнюємо потоки через фазу та через обидві міжфазні межі:

$$k_i(c_i^{eq} - c_i)4\pi r_i^2 = \tilde{D} \frac{c_i - c_e}{r_e - r_i} 4\pi r_i r_e, \quad (1)$$

$$k_e(c_e - c_e^{eq})4\pi r_e^2 = \tilde{D} \frac{c_i - c_e}{r_e - r_i} 4\pi r_i r_e. \quad (2)$$

Рівняння (1), (2) можна розглядати як алгебраїчну систему рівнянь з невідомими  $c_i$  і  $c_e$ . Оскільки у розрахунках зручніше оперувати з відхиленнями концентрацій від рівноважних значень, то надалі використаємо заміну:

$$c_i = c_i^{eq} - \delta c_i, \quad c_e = c_e^{eq} + \delta c_e. \quad (3)$$

Відхилення концентрацій від рівноважних значень визначимо з (1) і (2):

$$\begin{cases} \delta c_i = \frac{\tilde{D} \Delta c^{eq} r_e}{k_i r_i [(r_e - r_i) + \tilde{D}/k^{eff}]} \\ \delta c_e = \frac{\tilde{D} \Delta c^{eq} r_i}{k_e r_e [(r_e - r_i) + \tilde{D}/k^{eff}]} \end{cases}, \quad (4)$$

де  $\Delta c^{eq} = c_i^{eq} - c_e^{eq}$ , а ефективний коефіцієнт швидкості реакції на міжфазних межах з урахуванням радіальної симетрії буде мати вигляд:

$$k^{eff} = \frac{k_i r_i k_e r_e}{k_i r_i^2 + k_e r_e^2}. \quad (5)$$

Для визначення кінетики росту фази використаємо рівняння балансу потоків на рухомих межах, врахувавши відсутність потоків у батьківських фазах:

$$\frac{dr_i}{dt} = -\frac{1}{c_i} \frac{r_e}{r_i} \frac{\tilde{D} \Delta c^{eq}}{(r_e - r_i) + \tilde{D}/k^{eff}}, \quad (6)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = \frac{1}{(1-c_e)} \frac{r_i}{r_e} \frac{\tilde{D} \Delta c^{eq}}{(r_e - r_i) + \tilde{D}/k^{eff}}. \quad (7)$$

При цьому товщина фазового прошарку ( $\Delta x = r_e - r_i$ ) змінюється відповідно до рівняння:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \left( \frac{r_e}{c_i r_i} + \frac{r_i}{(1-c_e) r_e} \right) \frac{\tilde{D} \Delta c^{eq}}{\Delta x + \tilde{D}/k^{eff}}. \quad (8)$$

Для аналізу концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії під час початкового росту фазового прошарку на викривленому інтерфейсі використаємо основні припущення моделі концентраційної залежності коефіцієнта дифузії для плоского інтерфейсу [3]. Апроксимуємо залежність  $\tilde{D}(c)$  параболою відповідно до рівняння

$$\tilde{D}(c) = D_{\min} + p(c - c_s)^2, \quad (9)$$

де  $c_s$  – стехіометричний склад фази. Середнє значення коефіцієнта дифузії отримуємо інтегруванням в межах від лівої до правої межевої концентрацій, тобто

$$\bar{D} = \frac{1}{c_e - c_i} \int_{c_i}^{c_e} \tilde{D}(c) dc. \quad (10)$$

Після інтегрування отримаємо наступний вираз для середнього значення коефіцієнта дифузії:

$$\bar{D} = D_{\min} + \frac{p}{3} \left[ (c_e - c_s)^2 + (c_e - c_s)(c_i - c_s) + (c_i - c_s)^2 \right]. \quad (11)$$

Виконавши всі необхідні математичні перетворення та розв'язавши кубічне рівняння відносно  $\bar{D}$ , прийдемо до рівняння зміни товщини фазового прошарку (8), але вже зі змінним коефіцієнтом дифузії:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \left( \frac{r_e}{c_i r_i} + \frac{r_i}{(1 - c_e) r_e} \right) \frac{\bar{D}(r_i, r_e) \Delta c^{eq}}{\Delta x + \bar{D}(r_i, r_e) / k^{eff}}. \quad (12)$$

### Результати і обговорення

При ініціалізації стадія зародкоутворення не враховується, а наявність скінченної швидкості реакції на границях дозволяла починати розрахунки формально з нульової товщини фази:  $r_i|_{t=0} = r_e|_{t=0} = r_0$ . Умовою зупинки розрахунків для моделей з викривленим інтерфейсом було повне вичерпання матеріалу ядра, а для моделі з плоским інтерфейсом – досягнення шириною фази (12) остаточної ширини фази у сферичному зразку ( $\Delta x^{plate} = \Delta x_\beta$ ). Значення параметрів моделювання були обрані наступні:  $r_0 = 10^{-8}$  м;  $c_i^{eq} = 0.55$ ;  $c_e^{eq} = 0.45$ ;  $\tilde{D} = \bar{D}^{eq} = 10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с;  $p = 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с;  $k_e = 10^{-9}$  м/с;  $k_i / k_e = 0.1; 1; 10$ .

Середній коефіцієнт дифузії по змінному концентраційному інтервалу виявився суттєво залежним від ширини фазового прошарку як для плоского, так і для викривленого інтерфейсів і визначається співвідношенням скінченних швидкостей реакції на межах. На викривленому інтерфейсі середній коефіцієнт дифузії є не просто змінним, а ще й змінюється немонотонно. Так при  $k_i = k_e$  залежність  $\bar{D}$  є монотонно зростаючою, а при відмінності  $k_i$  і  $k_e$  в процесі розширення концентраційного інтервалу середній коефіцієнт дифузії буде спочатку зменшуватися. На останній стадії у результаті зсуву концентраційного інтервалу до однієї з рівноважних концентрацій  $\bar{D}$  знову збільшується і стає максимальним (Рис. 2а), на відміну від плоского інтерфейсу, де спостерігається вихід на асимптотичне значення (Рис. 2б).

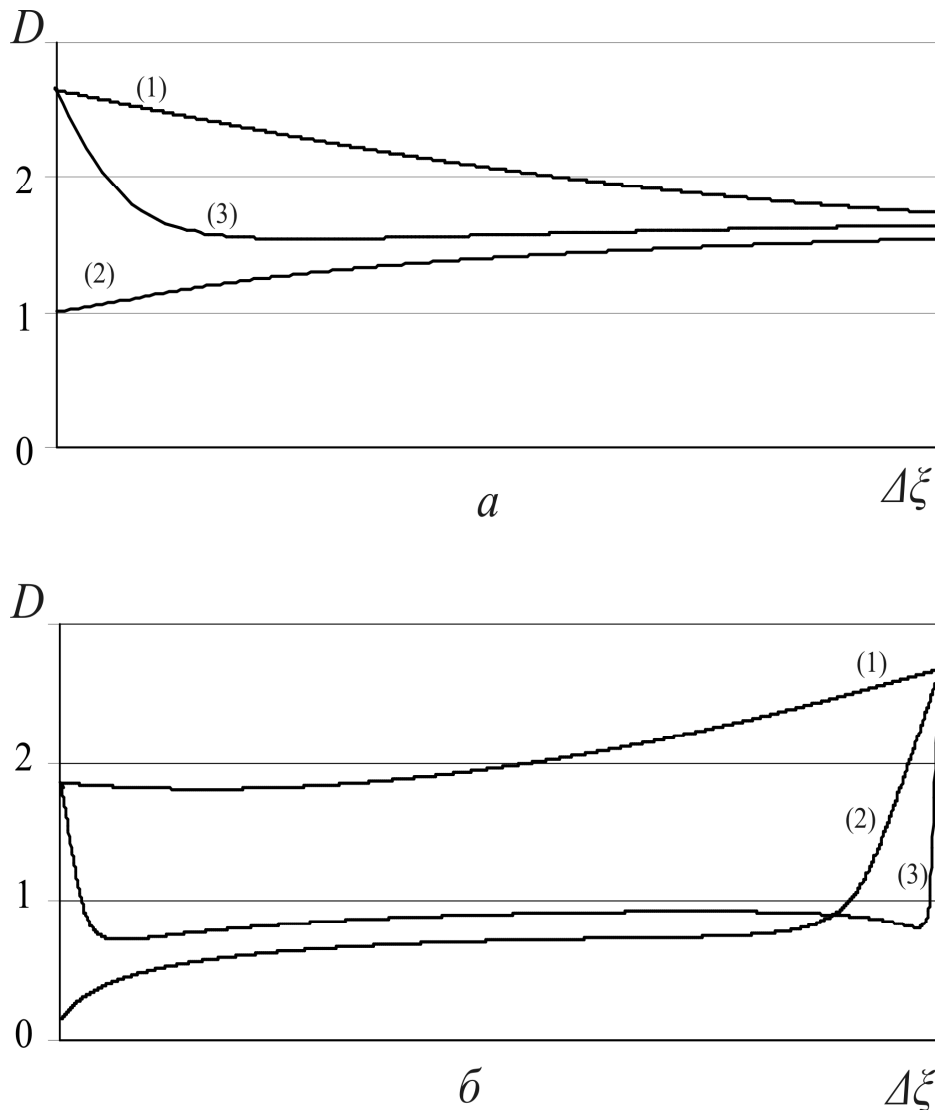


Рис. 2. Залежність безрозмірного середнього коефіцієнта дифузії  $D = \bar{D}/\tilde{D}$  по змінному концентраційному інтервалу від безрозмірної ширини фазового прошарку  $\Delta\xi$  : а – для плоского інтерфейсу; б – для викривленого інтерфейсу.

$$k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 0.1 - (1); k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 1 - (2); k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 10 - (3).$$

Незалежно від співвідношення швидкостей реакції на міжфазних межах, зміна ширини концентраційного інтервалу фази  $\Delta c$  у процесі росту прошарку має загальну тенденцію: спочатку зростає, починаючи з нульового значення, а потім знову прямує до нуля. Іншими словами, відносна ширина концентраційного інтервалу  $\eta = \Delta c / \Delta c^{eq}$  спочатку зростає, а потім по мірі вичерпання матеріалу ядра (зменшення внутрішнього радіуса) знову зменшується до нуля (Рис. 3б).

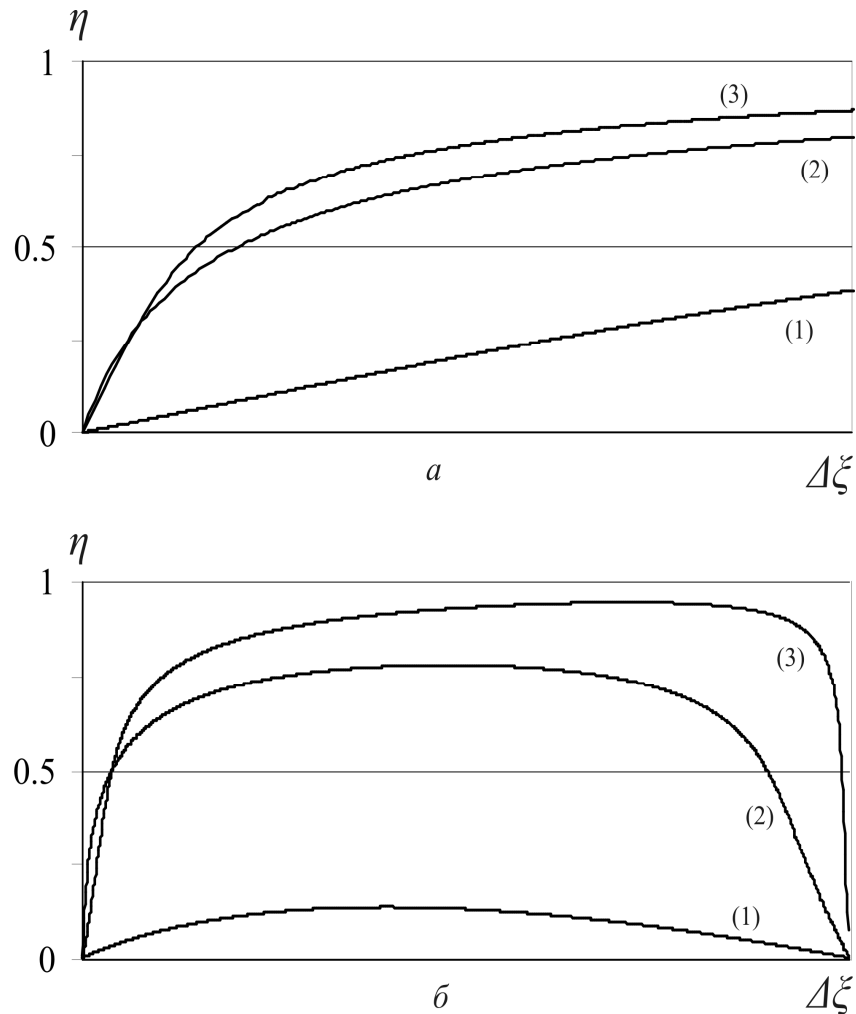


Рис. 3. Залежність безрозмірної ширини концентраційного інтервалу  $\eta$  від безрозмірної ширини фазового прошарку  $\Delta\xi$ : а – для плоского інтерфейсу; б – для викривленого інтерфейсу.  $k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 0.1$  – (1);  $k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 1$  – (2);  $k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 10$  – (3).

У процесі росту фази ширина інтервалу  $\Delta c = \Delta c^{eq} - \delta c_i - \delta c_e$  збільшується. Однак, на відміну від випадку плоскої дифузійної пари, де концентрації прямують до своїх рівноважних значень, а  $\Delta c \rightarrow \Delta c^{eq}$  (Рис. 3а), вплив кривизни інтерфейсу призводить до немонотонності ширини концентраційного інтервалу: спочатку збільшується, а потім зменшується до нуля. Така поведінка пояснюється залежністю ефективного коефіцієнта реакції (5) від обох радіусів, який у випадку плоского інтерфейсу є постійним (Рис. 4). Зокрема, при вичерпанні матеріалу початкового ядра, коли внутрішній радіус (і площа внутрішнього інтерфейсу) зменшується до нуля, ефективна швидкість реакції також прямує до нуля. При цьому, як випливає з формул (4), концентрації як на зовнішній, так і на внутрішній межах прямують до одного й того ж самого рівноважного значення на контактній проміжній фазі з оболонкою  $c_e^{eq}$  ( $c_e \rightarrow c_e^{eq} + 0 = c_e^{eq}$ ,  $c_i \rightarrow c_i^{eq} - \Delta c^{eq} = c_e^{eq}$ ). Відповідно, ширина інтервалу  $\Delta c = c_i - c_e$  прямує до нуля, а концентрація фази стає мінімально можливою і майже рівною  $c_e^{eq}$ .

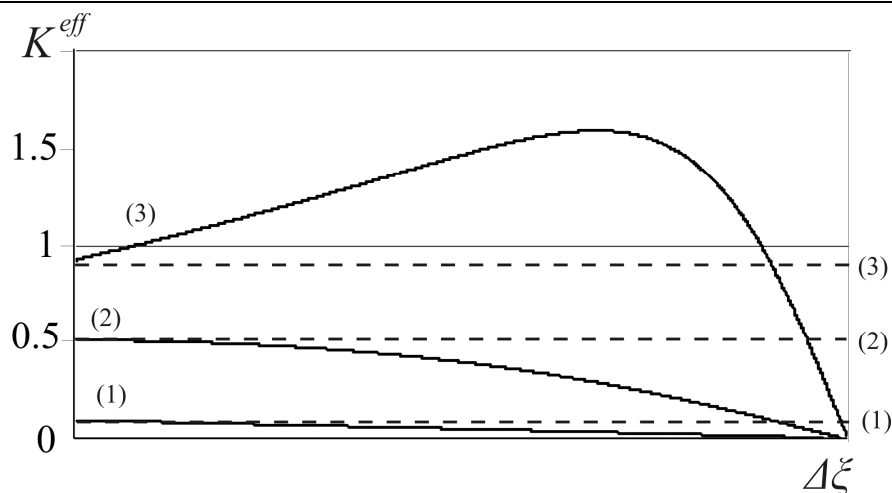


Рис. 4. Залежність ефективної швидкості реакції міжфазних границь  $k^{eff}$  від безрозмірної ширини фазового прошарку  $\Delta\xi$  (для плоского інтерфейсу  $k^{eff}$  зображено пунктиром)  $k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 0.1$  – (1);  $k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 1$  – (2);  $k_{\alpha\beta} / k_{\beta\gamma} = 10$  – (3).

Відмінність площі внутрішнього та зовнішнього інтерфейсу впливає і на швидкість процесу фазоутворення: чим більша відносна швидкість на внутрішній межі, тим активніше прибуває матеріал ядра для реакції і тим швидший ріст фази. Очевидно, що при  $k_i \gg k_e$  настає насичення внутрішнім компонентом реакційної області й контролююча роль переходить до зовнішньої межі.

Безпосередній аналіз коефіцієнта швидкості реакції на міжфазних межах пояснює фізичний зміст немонотонної поведінки концентраційного інтервалу. У процесі зменшення внутрішнього радіуса зменшується і повна площа інтерфейсу, через який проходить дифузійний потік. Тому навіть при незмінній локальній пропускній здатності границі  $k_i$  її повна пропускна спроможність  $k^{eff}$  зменшується (Рис. 4). Це повинно призводити до додаткової затримки атомів на межі і, відповідно, підсилювати нерівноважність, збільшуючи відхилення концентрації від рівноважної і зменшуючи концентраційний інтервал  $\Delta c \rightarrow 0$ . У випадку плоского інтерфейсу повна пропускна спроможність границь  $k^{eff}$  не змінюється.

### Висновки

Уточнено підхід граничної кінетики для викривлених міжфазних границь з врахуванням сильної концентраційної залежності коефіцієнта дифузії.

Встановлено, що кривизна міжфазного інтерфейсу змінює кінетику росту проміжної фази, а саме, ефективний показник швидкості реакції на міжфазних межах змінюється немонотонно.

Середній коефіцієнт дифузії змінюється немонотонно і досягає максимального значення на останній стадії фазоутворення (із сильною концентраційною залежністю коефіцієнта взаємної дифузії) у випадку викривленого інтерфейсу або прямує до асимптотичного значення у випадку плоского.

Граничні концентрації не обов'язково прямують до своїх рівноважних значень як

у випадку плоского інтерфейсу, що призводить до немонотонності зміни ширини концентраційного інтервалу у процесі росту фази.

### Подяки

Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф40.7/040) та Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України.

### Література

1. Gösele U. and Tu K.N. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin film case" versus "bulk cases" // J. Appl. Phys. – 1982. – V.53, №4. – P. 3252-3260.
2. Gusak A. M, Zaporozhets T.V., Lyashenko Yu.O., Kornienko S.V., Pasichnyy M.O. and Shirinyan A.S. Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems. – Berlin: Wiley-VCH, 2010. – 476 p.
3. Гусак А.М., Подолян О.М. Модель початкової стадії росту проміжної фази з сильною концентраційною залежністю коефіцієнта дифузії // Металлофізика и новейшие технологии. – 2010. – Т.32, №5. – С. 1001-1009.

**Аннотация.** *О.Н. Подолян, А.М. Гусак. Кинетика фазообразования с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии и барьера для наннооболочек. Проанализирована кинетика роста промежуточной фазы с одновременным учетом барьеров на межфазных границах, кривизны и концентрационной зависимости усредненного коэффициента диффузии для сферических наннооболочек. Показано, что полная пропускная способность границы может изменяться не монотонно, вследствие чего ширина концентрационного интервала также изменяется не монотонно и не приближается к равновесному значению, как в случае плоского интерфейса. Усредненный по концентрационному интервалу коэффициент диффузии зависит от ширины растущей фазовой прослойки.*

**Ключевые слова:** диффузия, граничная кинетика, пропускная способность границы, радиальная симметрия, интерметаллиды, линейно-параболический закон роста.

**Summary.** *O.M. Podolyan, A.M. Gusak. Kinetics of phase growth with the barriers and concentration diffusivity dependence for nanoshells. Kinetics of intermediate phase growth is analyzed, with simultaneous account of interfacial barriers, curvature and concentration diffusivity dependence for spherical nanoshells. The effective rate of reaction on the interface is shown to non-monotonically change with growing layer thickness, so that the width of the concentration range also does not change monotonically and does not come close to its equilibrium value, as in the case of a planar interface.*

**Keywords:** diffusion, boundary kinetics, radial symmetry, intermetallic compounds, linear-parabolic growth law.