Summary. V.V. Bondarenko, Ya.Yu. Osypenko, M.O. Pasichnyy, T.V. Zaporozhets. The investigation of nanowires instability at the contact connection using atomic Monte-Carlo simulation. The instability of isolated wires during annealing, as well as instability of wires in their contact during sintering are investigated. Spontaneous fragmentation of isolated nanowires caused by instability of the Plateau-Rayleigh is obtained. It is shown that the cause of discontinuities can also be a place of wires contact.

Keywords: nanowires, sintering, fragmentation, instability Plateau-Rayleigh, Monte-Carlo, atomic simulation.

Одержано редакцією 28/09/2012

Прийнято до друку 01/11/2012

УДК 539.219.3

PACS 66.30.-h

Ю.О. Ляшенко, Л.І. Гладка, О.А. Шматко

ПОРІВНЯННЯ МЕТОДИК РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ОБЕРНЕНОЇ ЗАДАЧІ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ

При описанні коміркового розпаду пересичених бінарних сплавів значення міжплатівкової відстані та швидкості руху міжфазної межі входять в розв'язок задачі масоперенесення в певній комбінації. Для їх роздільного визначення використовуються додаткові модельні наближення з використанням принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. В роботі проведено порівняння двох методик роздільного розрахунку міжплатівкової відстані та швидкості руху міжфазної межі в результаті коміркового розпаду на основі експериментального дослідження системи Pb-Sn за різних пересичень.

Ключові слова: дифузія, міграція меж зерен, комірковий розпад, максимальність виробництва ентропії.

Вступ

Для матеріалознавства залишається актуальним розв'язання задачі вибору шляху дифузійної еволюції нерівноважних металевих систем за фазових перетворень в умовах неоднозначності, коли можливі різні режими для одних і тих же початкових і граничних умов. Однією з таких задач, яка має в своєму розв'язку інваріант, рівний добуткові квадрата періоду утворюваної структури та швидкості її росту, є задача коміркового розпаду пересиченого бінарного сплаву. Докладніше огляди теоретичного і експериментального опису коміркового розпаду подано в [1-6]. Особливістю процесу є необхідність розгляду потоків речовини в двох вимірах: дифузійні зерномежеві

потоки, що спричиняють вичерпання початкового пересичення бінарного твердого розчину і утворення комірок, що відбувається в напрямі перпендикулярному руху фронту перетворення [4].

Порівняємо моделі коміркового розпаду бінарних полікристалічних переохолоджених твердих розчинів за понижених температур в результаті дифузійно– індукованої міґрації межі зерна Солорцано-Парді (СП) [5], яка узагальнює методи Кана [4] і Богеля-Густа [6], та метод, який розроблено в роботах [7-10].

Основна ідея підходу [7-10] полягає у детальному врахуванні джерел виникнення і вивільнення вільної енергії на фронті перетворення, що рухається з постійною швидкістю. Вважатимемо, що загальне пониження вільної енергії має балансувати зі всіма способами вивільнення енергії, як за рахунок дифузії вздовж області перетворення, так і за рахунок кінетики міжфазних $\alpha_0 - \alpha$ перескоків атомів, що визначає рухливість межі. Для незалежного визначення основних кінетичних параметрів перетворення скористаємося принципом максимальності швидкості вивільнення вільної енергії, рівняннями балансу потоків ентропії та розв'язком Кана для рівняння масоперенесення.

При розв'язанні задачі різними методами порівняємо розраховані значення міжплатівкових відстаней та швидкостей руху границі фазового перетворення з експериментальними даними для системи Pb-Sn за різних пересичень.

1. Постановка оберненої задачі коміркового розпаду та методи її розв'язання.

За коміркового розпаду в зернах пересиченого за температури старіння бінарного сплаву α_0 з концентрацією c_0 відбувається утворення збідненого твердого розчину та β -фази випадання в результаті руху висококутової міжфазної межі. Для описання використовуються концентрації: $c^{\alpha/\beta}$ - рівноважна концентрація на стику α і β фаз в α фазі; c^{β} - рівноважна концентрація в пластині β - фази; c_1^{\max} - максимальна концентрація в α - фазі, яка досягається в центрі (по осі z) α - пластини збідненого твердого розчину. Область перетворення R збігається з межею зерен між α_0 - і α фазами і має розміри: за висотою b, за товщиною h і за довжиною Δz .

Для аналізу методик використано розв'язок Кана [4] для концентраційного профілю всередині пластини збідненого твердого розчину в області перетворення

$$c(z) = c_0 - (c_0 - c^{\alpha/\beta}) \frac{ch(z/L)}{ch(\Delta z/L)},$$
(1)

де c_0 - концентрація пересиченого сплаву. Кінетичний коефіцієнт $L = \sqrt{\frac{s\widetilde{D}h}{\upsilon}}$ зв'язує два незалежні кінетичні параметри: швидкість руху фронту реакції υ та значення потрійного добутку $s\widetilde{D}h$.

Особливістю задачі є те, що кінетично можливим є розв'язок за будь-яких значень швидкості перетворення і, відповідно, значень параметра L, кожному з яких

відповідає певне значення міжплатівкової відстані Δz . При $\Delta z/L \rightarrow 0$ концентрація c_1^{\max} в центрі пластини α – фази (як і вздовж неї) прямує до рівноважної $c^{\alpha/\beta}$. За зростання відношення $\Delta z/L$ ступінь перерозподілу компонентів зменшується, швидкість фронту перетворення підвищується і система залишається доволі нерівноважною. Таким чином, одного розв'язку рівняння (1) недостатньо для однозначного описання кінетики коміркового розпаду і незалежного визначення Δz і L. Для усунення виниклої неоднозначності Кан використав принцип максимальності швидкості пониження вільної енергії ΔF в ході реакції коміркового розпаду. При цьому розглядається лінійний взаємозв'язок між ΔF і швидкістю фронту перетворення [4] і вводиться до розгляду другий кінетичний коефіцієнт – мобільність межі, хоча зазначений лінійний взаємозв'язок експериментально не завжди підтверджується [11].

Термодинамічне описання модельних систем будемо проводити з використанням потенціалів Ґіббса в α та α_0 фазах та в зернограничній фазі (в розрахунку на одиницю об'єму) в моделі регулярних розчинів:

$$G(c(z)) = g_0 + g_1 c(z) - g_2 c(z)^2 + \frac{RT}{V_m} [c(z) \ln(c(z)) + (1 - c(z)) \ln(1 - c(z))],$$
(2)

де
$$g_0 = \frac{G_{Pb}^0}{V_m}$$
, $g_1 = \frac{G_{Sn}^0 - G_{Pb}^0 + G^{xs}}{V_m}$, $g_2 = \frac{G^{xs}}{V_m}$, G_{Pb}^0, G_{Sn}^0 - енергія Ґіббса чистих

компонентів, G^{xs} - енергія змішування, $V_m = 1.92 * 10^{-5} \frac{M^3}{MOЛb}$ - мольний об'єм сплаву Pb-Sn.

Параметри моделі регулярного розчину для системи Pb-Sn [12] для ГЦК фази розчину Sn в Pb (в Дж/моль):

$$\begin{split} G^0_{Pb} &= -7650.085 + 101.715188\,T - 24.5242231\,T\ln(T) - 0.00365895\,T^2 - 2.4395*10^{-7}\,T^3\,; \\ G^0_{Sn} &= 4150 - 5.2\,T + G^{SER}_{Sn}\,, \\ \text{ge} \end{split}$$

$$G_{Sn}^{SER} = -5855.135 + 65.427891T - 15.961T\ln(T) - 0.0188702T^{2} - 3.121167*10^{-6}T^{3} - 61.96/T$$
$$G^{XS} = 1,27 \cdot (5132.4154 + 1.5631T);$$

для β -фази використовується значення G_{Sn}^{SER} . Коефіцієнт 1,27 у виразі для ентальпії змішування G^{XS} введений для співпадіння отриманої з побудови фазової рівноваги рівноважної концентрації $c^{\alpha/\beta}$ з експериментально визначеним значенням $c^{\alpha/\beta} = 2,043$ ат.% [9, 13].

1.1. Метод Солорцано-Парді (СП).

Для розрахунку міжплатівкових відстаней і швидкостей руху границі фазового перетворення для коміркового розпаду бінарного сплаву на прикладі модельної системи Pb-Sn методом СП використовується принцип максимальності швидкості вивільнення вільної енергії для визначення оптимуму Δz [5]. При застосуванні цього

методу спочатку з використанням експериментально визначених значень концентрації пересиченого сплаву c_0 , міжплатівкової відстані Δz , швидкості руху фронту реакції υ та фракції розпаду олова W розраховується значення потрійного добутку $s\widetilde{D}h$. Для цього розраховуємо значення параметра Кана С із виразу:

$$W = \frac{2}{\sqrt{C}} th\left(\frac{\sqrt{C}}{2}\right),\tag{3}$$

де W – експериментальне значення фракції розпаду олова.

٦

Після цього розраховується значення потрійного добутку $s\widetilde{D}h$ на основі співвідношення:

$$s\widetilde{D}h = \frac{\Delta z^2 \cdot \upsilon}{C} \tag{4}$$

де s - значення коефіцієнта сегрегації, \tilde{D} - латеральний коефіцієнт дифузії в середині рухомої межі h - товщина межі зерна.

В методі СП для різних значень міжплатівкової відстані Δz будуються залежності $\Delta G^{friction} \cdot v$ з використанням виразу [5]:

$$\Delta G^{friction} = \Delta G - \frac{2\gamma}{\Delta z},\tag{5}$$

де $\Delta G^{friction}$ - сумарна зміна хімічної вільної енергії на одиницю мольного об'єму; ΔG - сумарна зміна вільної енергії на одиницю мольного об'єму (рис. 1); $\frac{2\gamma}{\Delta z}$ - сумарна зміна вільної поверхневої енергії на одиницю мольного об'єму.



Рис. 1. Графічне зображення методу розрахунку зміни вільної енергії

Реальна зміна потенціалу Ґіббса в концентраційній точці c(z) рівна різниці значення потенціалу Ґіббса в точці c_0 та значення $G_d(c(z))$ (див. рис.1), де $G_d(c(z))$ розраховуємо з виразу для рівняння дотичної до G(c(z)) та чистого олова:

$$G_d(c(z)) = g_0 + g_1c(z) - g_2c(z)^2 + (g_1 - 2g_2)(c(z) - c_0) + RT \left[\ln(1 - c_0) + c(z)\ln\frac{c_0}{1 - c_0} \right].$$

Повна можлива зміна вільної енергії на одиницю мольного об'єму в точці c(z) розраховується за виразом:

$$\Delta G^{c}(c(z)) = -RT \left[c_{0} \ln \frac{c_{0}}{c(z)} + (1 - c_{0}) \ln \frac{1 - c_{0}}{1 - c(z)} \right] + g_{2}(c_{0} - c(z))^{2}.$$

Тоді, для розрахунку реальної зміни вільної енергії на одиницю мольного об'єму використовуємо вираз:

$$\Delta G = P \cdot \frac{\int_{0}^{dz} \Delta G^{c}(c(z)) d(\Delta z)}{\Delta z}$$

де

$$P = 1 - \frac{1}{\Delta G^{e}} \cdot \frac{\int_{0}^{dz} \Delta G^{c}(c(z)) d(\Delta z)}{\Delta z}, \quad \Delta G^{e} = -RT \bigg[c_{0} \ln \frac{c_{0}}{c^{\alpha/\beta}} + (1 - c_{0}) \ln \frac{1 - c_{0}}{1 - c^{\alpha/\beta}} \bigg] + g_{2} (c_{0} - c^{\alpha/\beta})^{2}.$$

Для визначення оптимальних значень параметрів коміркового розчину потрібно будувати залежності $\Delta G^{friction} \cdot \upsilon$ в певному інтервалі швидкостей фронту перетворення υ для різних значень Δz . В методі СП крива з максимальним значенням $\Delta G^{friction} \cdot \upsilon$ відповідає оптимальному значенню Δz . При цьому, оптимальному значенню швидкості фронту перетворення υ відповідає точка положення максимуму залежності $\Delta G^{friction} \cdot \upsilon$ при визначеному оптимальному значенні Δz (рис. 2).

1.2. Визначення параметрів коміркового розпаду за допомогою оптимізаційної процедури [7-10].

Опишемо розв'язання задачі коміркового розпаду в бінарній системі Pb-Sn з використанням термодинамічного опису на основі моделі регулярних розчинів [7-10]. Для цього скористаємося рівняннями для:

 – описання дифузійного масоперенесення в рухомій міжфазній межі [4] (що є фронтом перетворення), яке містить потрійний добуток коефіцієнта взаємної дифузії в міжфазній межі, коефіцієнт сегрегації і товщину міжфазної межі;

- балансу потоків ентропії в фронті фазового перетворення;

- максимальності швидкості вивільнення вільної енергії.



Рис. 2. Залежність $\Delta G^{friction} \cdot \upsilon$ від швидкості фронту перетворення υ для $c_0 =$ 12.38 ат.% в системі Pb-Sn при 293 К: 1 - $\Delta z = 10^{-7}$ м, 2 - $\Delta z = 1.17 \cdot 10^{-7}$ м, 2 - $\Delta z = 1.33 \cdot 10^{-7}$ м, 4 - $\Delta z = 1.50 \cdot 10^{-7}$ м, 5 - $\Delta z = 2 \cdot 10^{-7}$ м.

Баланс потоків ентропії записується в вигляді:

$$\Psi = \Psi_{release} \equiv \Psi_{DZ}(\Delta z, L) + \Psi_{D\sigma}(\Delta z, L) + \Psi_{D\alpha\beta}(\Delta z, L) + \Psi_{DBCT}(\Delta z, L).$$
(6)

Опишемо кожну із складових. Для швидкості виробництва вільної енергії внаслідок фазового перетворення в об'ємі *R* (термодинамічного стимулу реакції) використаємо вираз:

$$\Psi_{release} = \frac{d_e G}{dt} = -\frac{\upsilon}{\Delta z} \int_{0}^{\Delta z} \Delta G(c(z)) dz - g^{\alpha/\beta} \upsilon, \qquad (7)$$

де перший доданок в правій частині відповідає виграшу у вільній енергії на одиницю об'єму внаслідок фазового перетворення ділянки міжфазної межі довжиною Δz з утворенням смужок α - і β - фаз:

$$\Delta G(z) = \left[g(c(z)) + g^{\beta} \frac{c_0 - c(z)}{c^{\beta} - c_0} - g(c_0) \frac{c^{\beta} - c(z)}{c^{\beta} - c_0} \right] dz \quad .$$
(8)

Інтегрування в виразі (7) проводиться тільки вздовж ділянки межі між α і α_0 фазами. Другий доданок в (7) відповідає програшу в зміні загальної вільної енергії і відповідає утворенню нової ділянки межі між α і β фазами довжиною h. При цьому,

в розрахунку на одиницю об'єму отримуємо $g^{\alpha/\beta} = \frac{2\gamma}{\Delta z}$, де γ - вільна енергія на одиницю площі $\alpha - \beta$ межі.

Для розрахунку продукування ентропії внаслідок дифузійного перерозподілу компонентів в області *R* можемо записати [14, 15]:

$$\Psi_{DZ} = \frac{hb}{\Delta z} \int_{0}^{\Delta z} IX \, dz = \frac{hb}{\Delta z} \int_{0}^{\Delta z} (-s\widetilde{D}) \frac{\partial c(z)}{\partial z} \left(-\frac{\partial \widetilde{\mu}(z)}{\partial z} \right) dz, \tag{9}$$

де I – узагальнений потік вздовж осі z і, відповідно, фронту перетворення R, X - рушійна сила, що викликає дифузійний потік вздовж осі z, Δz - половина розміру комірки α - фази вздовж області R, $\tilde{\mu}(z)$ - узагальнений хімічний потенціал в точці z області R, незмінний по ширині межі h.

Рушійна сила при цьому може бути вирахувана як сума градієнта об'ємного хімічного потенціалу X_b і градієнта енергії міжфазної межі X_{σ} . Перший вид рушійної сили відповідає потокам компонентів уздовж рухомої межі зерна і рівний в наших припущеннях градієнту узагальненого хімічного потенціалу. В цьому випадку швидкість вивільнення вільної енергії в результаті зернограничної дифузії може бути записана в вигляді:

$$\Psi_{DZ} = -\frac{d_i G}{dt} = \frac{hbs\widetilde{D}}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \left[-2g_2 + \frac{RT}{V_m} \frac{1}{c(z)(1-c(z))} \right] \left(\frac{\partial c(z)}{\partial z} \right)^2 dz =$$
(10)

$$= \frac{L\upsilon}{\Delta z} \left[-g_2 A \left(sh\left(\frac{\Delta z}{L}\right) ch\left(\frac{\Delta z}{L}\right) - \frac{\Delta z}{L} \right) + \frac{RT}{V_m} \left(-\frac{\Delta z}{L} + 2B \operatorname{ath}(\operatorname{arg}_1) + 2C \operatorname{ath}(\operatorname{arg}_2) \right) \right],$$

$$\operatorname{He} A = \frac{\left(c_0 - c^{\alpha/\beta} \right)^2}{ch^2 \left(\Delta z/L \right)}, \ A_1 = c_0 - A, \ A_2 = c_0 + A, \ B = \sqrt{\frac{A_1}{A_2}}, \ C = \sqrt{\frac{1 - A_1}{1 - A_2}},$$

$$\operatorname{arg}_1 = \sqrt{\frac{A_2}{A_1}} th \left(\frac{\Delta z}{2L} \right), \ \operatorname{arg}_2 = \sqrt{\frac{1 - A_2}{1 - A_1}} th \left(\frac{\Delta z}{2L} \right).$$

Другий вид рушійної сили - X_{σ} зв'язаний зі зміною зернограничної енергії вздовж фронту реакції. При цьому вважається, що енергія міжфазних меж залежить від концентраційного стрибка через межу перетворення. Спочатку розрахуємо зернограничну енергію між двома зернами однієї фази але з різними концентраціями, тобто на α_0/α інтерфейсі, згідно підходу [16]:

$$\sigma(c(z)) = \sigma_0 \cdot (c(z) - c_0)^2 + const, \qquad (11)$$

де $\sigma_0 = n_s z_s \frac{g_2 V_m}{z N_A}$, n_s - число атомів на одиницю площі інтерфейсу,

 $z_s = 3$ - координаційне число число атомів в границі зерен,

z = 12 - координаційне число в об'ємі зерна, N_A - число Авогадро.

Для оцінки параметра n_s можемо використати або вираз $n_s = \frac{4}{\sqrt{3} \cdot a^2}$, розрахований в наближенні ГЦК структури межі зерен або вираз $n_s = \frac{4}{\sqrt{2} \cdot a^2}$, розрахований на основі підходу [17], де a - міжатомна відстань. При цьому $n_s z_s$ розглядається як число розірваних міжатомних зв'язків в межі зерен в порівнянні з структурою зв'язків в об'ємі зерна. Кожному такому зв'язку відповідає енергія змішування $\frac{g_2 V_m}{z N_A}$ в розрахунку на один атом, де $v_{at} = \frac{V_m}{N_A}$ - атомний об'єм і g_2 береться в розмірності [Дж m^{-3}].

Тоді додаткову рушійну силу можемо записати у формі:

$$X_{\sigma} = -\frac{1}{h}\frac{\partial\sigma}{\partial z} = -\frac{1}{h}\frac{\partial\sigma}{\partial c(z)}\frac{\partial c(z)}{\partial z} = -\frac{2\sigma_0}{h}(c(z) - c_0)\frac{\partial c(z)}{\partial z}$$
(12)

Додаткову частину швидкості вивільнення вільної енергії внаслідок стрибків атомів через межу перетворення між α_0 і α фазами запишемо у вигляді:

$$\Psi_{D\sigma} = \frac{bs\widetilde{D}2\sigma_0}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} (c(z) - c_0) \left(\frac{\partial c(z)}{\partial z}\right)^2 dz = \frac{L \upsilon g_2 B B^2}{8\Delta z} \sinh^3 \left(\frac{\Delta z}{L}\right).$$
(13)

Дисипаційні процеси на іншій частині рухомого інтерфейсу, тобто на інтерфейсі між α_0 і β фазами можуть бути суттєвими та повинні враховуватися в загальному балансі вивільнення вільної енергії. В цьому випадку можливо описати два додаткові доданки в виразі для загальної швидкості вивільнення вільної енергії. Ці доданки зв'язані з зернограничною енергією на межі зерен між α_0 і β фазами з різними структурами і концентраційними складами сусідніх зерен. Врахуємо енергію меж зерен між α_0 і β фазами згідно співвідношення:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{n_s z_s}{2} (1 - c_0) \left[G_{Sn}^{BCT} - 2(1 - c_0) g_2 \right] \frac{V_m}{z N_A}.$$
 (14)

Тут перший доданок в квадратній дужці відповідає відмінностям в структурі зерна і межі зерна Sn. Фізично врахування вказаних двох доданків означає, що утворення β - фази включає як утворення нового концентраційного складу (другий доданок) так і перетворення структури гратки (перший доданок).

При розрахунку відповідних доданків вивільнення енергії необхідно також взяти до уваги, що кожний елементарний об'єм починає перетворюватися в α_0 - фазі і завершує перетворення в β - фазі. Протягом відповідного часу перетворення $t_{tr} = h/\upsilon$ кожна зміна енергії починається з нуля і закінчується максимальним значенням (які вираховуються згідно виразів (11), (14)). Найпростіша усереднена оцінка відповідає половині максимального значення. Таким чином, описані в виразах (11) і (14) доданки Ψ будемо враховувати як $\upsilon \cdot 1/2 \cdot \sigma \cdot 1/h$. Тоді два додаткових доданки можуть бути записані в формі:

$$\Psi_{D\alpha\beta} = \frac{\upsilon}{2h} (1 - c_0)^2 \frac{1}{a^2 \sqrt{3}} \frac{g_2 V_m}{N_A} \frac{\Delta z^{\beta}}{\Delta z^{tot}},$$
(15)

$$\Psi_{DBCT} = \frac{\upsilon}{2h} (1 - c_0) \frac{1}{a^2 \sqrt{3}} \frac{G_{Sn}^{BCT} V_m}{N_A} \frac{\Delta z^{\beta}}{\Delta z^{tot}},$$
(16)

де $\Delta z^{tot} = \Delta z + \Delta z^{\beta}$ - повна міжплатівкова відстань.

Позаяк один зі зв'язків між Δz і L встановлено з залежності (6), далі застосуємо принцип максимальності вивільнення вільної енергії для визначення оптимуму Δz $d \Psi$

згідно умови $rac{d \ \Psi}{d(\Delta z)} = 0$.

Для знаходження оптимальних значень Δz і L використаємо розроблену у роботах [7-10] чисельну процедуру. Визначивши оптимальне значення L, розраховуємо значення швидкості росту комірки, якщо використати значення потрійного добутку $s \widetilde{D}h$.

2. Опис експериментальних даних.

Проведемо порівняння параметрів коміркового розпаду в системі Pb-Sn при температурі 293 К, отриманих в [13, 18] і визначених з модельних розрахунків. В [13, 18] описано результати рентгенографічних досліджень старіння сплавів Pb-Sn при значних (до 29 ат. %) концентраціях Sn. У таблиці 1 наведено експериментальні дані кінетичних та термодинамічних параметрів розпаду пересичених твердих розчинів Pb-Sn, зістарених за 293 К [13, 18]: концентрації Sn, міжплатівкової відстані Δz , швидкості руху фронту реакції υ та фракції розпаду олова W, що випадає на першій стадії старіння, від концентрації олова c_0 в пересиченій α -фазі.

Таблиця 1

Експериментальні значення кінетичних та термодинамічних параметрів розпаду пересичених твердих розчинів Pb-Sn [13, 18]

N⁰	Концентрація	Міжплатівкова	Швидкість руху фронту	W, % розпаду
3/П	Sn, c ₀ , ат.%	відстань $\Delta z \times 10^7$, м	реакції <i>v</i> ×10 ⁷ ,м/с	
1.	5,05	16,7	0,002	85,71
2.	7,6	14,0	0,009	55,39
3.	10,03	4,55	0,19	55,35
4.	12,38	3,57	1,00	65,5
5.	14,73	2,55	3,06	56,81
6.	19,22	2,00	20,90	76,09
7.	23,55	1,60	103	87,55
8.	30	1,25	490	-

			Таблиця 2
No	Експериментальні	Розраховані значення	Розраховані значення
3/П	значення с ₀ , ат.%	параметра Кана С	$s\widetilde{D}h*10^{21}$, м ³ /с
1.	0,0505	2,068	0,4853
2.	0,076	11,362	0,4081
3.	0,1003	11,384	0,3455
4.	0,1238	7,026	1,810
5.	0,1473	10,629	1,532
6.	0,1922	4,016	20,78
7.	0,2355	1,755	150,6
8	0.3	1 681	456.9

На основі експериментальних даних [13, 18], які приведені в таблиці 1, розраховано значення параметра Кана С (3) та значення потрійного добутку $s\tilde{D}h$ (табл. 2).

3. Результати розрахунків та обговорення.

Для аналізу розв'язків на основі розробленої моделі використано наступні параметри для системи Pb–Sn: $\gamma = 0,1437 \ \mathcal{A}\mathcal{H}^{\prime}/\mathcal{M}^2$, $c^{\alpha\beta} = 2,043$ ат. %, $c^{\beta} = 100$ ат. %.

Проведемо порівняння концентраційної залежності експериментальних і модельних значень міжплатівкової відстані (див. рис. За) і швидкості руху фронту перетворення (див. рис. Зб), які розраховані за методиками [5] та [7-10]. При цьому використані різні підходи до розрахунку значень потрійного добутку $s\tilde{D}h$. Значення потрійного добутку $s\tilde{D}h$ в одному випадку взято з експериментальних досліджень дифузії в нерухомих межах [19] ($s\tilde{D}h = 2,1 \times 10^{-20} \exp(-4760/RT) \ m^3/c$) і в іншому розраховані для різних пересичень (див. табл. 2) за виразом (4). Значення параметра L розраховувались на основі експериментальних значень υ (див. табл. 1) та значень $s\tilde{D}h$.

З вигляду залежностей, які зображено на рис. За, видно, що розраховані значення міжплатівкової відстані в методі [7-10] проходять ближче до експериментальних, ніж розраховані за методом СП [5] при малих пересиченнях і навпаки. На оптимальне значення міплатівкової відстані не впливає значення потрійного добутку в кожному з методів. Врахування додаткових каналів вивільнення вільної енергії приводить до більшого співпадіння розрахованих та експериментальних значень міжплатівкової відстані в методі [7-10].



Рис. 3. Залежності міжплатівкової відстані Δz

(а) та швидкості фронту перетворення υ (б) від пересичення c_0 в системі Pb-Sn при 293 К в порівнянні з експериментальними даними (1), що розраховані за методом: (2) – [7-10] для $s\widetilde{D}h = 2,1 \times 10^{-20} \exp(-4760/RT) \ m^3/c$; (3) – для значень $s\widetilde{D}h$ з табл.2; (4) - [7-10] при врахуванні лише виразу (10) для вивільнення вільної енергії та значень $s\widetilde{D}h$ з табл.2; (5) – СП [5] для $s\widetilde{D}h = 2,1 \times 10^{-20} \exp(-4760/RT) \ m^3/c$; (6) - СП [5] для значень $s\widetilde{D}h$ з табл.2.

З рис. Зб видно, що розраховані значення швидкості руху фронту перетворення як в методі [7-10] так і вметоді СП [5] є на порядок меншими за експериментальні. При більш значних пересиченнях розраховані значення швидкості руху фронту перетворення в методі СП стають сильно залежними від значення потрійного добутку $s\tilde{D}h$. При використанні значення $s\tilde{D}h$, які визначено для нерухомих меж (див. [19]),

отримуємо занижені відносно експериментальних значення швидкості руху фронту перетворення. При використанні значень $s\tilde{D}h$, які визначені з виразу (4), швидкості руху фронту перетворення стають завищеними відносно експериментальних значень. При цьому врахування додаткових механізмів вивільнення вільної енергії в методі [7-10] істотно невпливає на оптимальне значення швидкості руху фронту перетворення.

Висновки

У роботі проведено порівняння двох методик ([5] та [7-10]) роздільного розрахунку як міжплатівкових відстаней так і швидкостей руху коміркового розпаду в залежності від концентрації c_0 бінарного сплаву на прикладі модельної системи Pb-Sn при 293 К. В результаті аналізу розрахованих залежностей для міжплатівкових відстаней та швидкостей руху фронту коміркового розпаду показано, що розраховані залежності при різних початкових пересиченнях мають подібну функціональну залежність з експериментально отриманими значеннями. Отримані різні відхилення експериментальних і розрахованих за методиками [5] та [7-10] значень швидкості руху фронту коміркового розпаду свідчать про відмінність використаних методик. Методика [7-10] дозволяє включати в розгляд додаткові джерела вивільнення вільної енергії в області фазового перетворення, що дає змогу отримати розв'язки оберненої задачі коміркового розпаду більш наближеними до експериментальних.

Подяки

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

Література

1. Лариков Л.Н. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов / Л.Н. Лариков, О.А. Шматко – Киев: Наукова думка, 1976. – 223 с.

2. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ – Москва : Машиностроение, 1991. – 445 с.

3. Diffusion-Controlled Solid State Reactions / [Gusak A.M., Lyashenko Yu.A., Kornienko S.V., Zaporozhets T.V., Pasichnyy M.O., Shirinyan S.V.]. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010. – 498 p.

4. Cahn J.W. The Kinetics of Cellular Segregation Reactions / J.W. Cahn // Acta Metallurgica. – 1959. – V.7. – P. 18.

5. Solorzano I.G. And Purdy G.R. Interlamellar Spacing in Discontinuous Precipitation / Metallurgical Transactions A. – V.15A. – P. 1984-1055.

6. Bogel A. Standardized Model and a Reaction Principle for Discontinuous Precipitation / A. Bogel, W. A. Gust // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1988. – V.79. – P. 296-306.

7. Ляшенко Ю.А. Модель ячеистого распада сплавов на основе баланса и максимума производства энтропии / Ю.А. Ляшенко // Письма в ЖТФ. – 2004. – Вып.33, №3. – С. 54-61.

Ляшенко Ю.О. Моделювання коміркового розпаду в системі Pb-Sn / Ю.О.
 Ляшенко, О.А. Шматко // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2003. – Вип.2,
 Ч., №6. – С. 97-104.

9. Ляшенко Ю.А. Самоорганизация ячеистого распада и экстремальность производства энтропии / Ю.А. Ляшенко, А.М. Гусак, О.А. Шматко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т.27, №7 – С. 873-894.

10. Lyashenko Yu.A. Peculiarities of Discontinuous Precipitation in the Pb-Sn Alloy / Yu.O. Lyashenko, O.A. Shmatko, N.V. Zaitzeva // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – Вип. 261–262. – Р. 61-75.

11. Speich G.R. Cellular Precipitation in Fe-Zn alloys / G.R. Speich // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1968. – V.242. – P. 1359-1368.

12. Ghosh G. Thermodynamic Modeling of the Nickel-Lead-Tin System / G. Ghosh // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1999. – V.30A. – P. 1481-1494.

13. Структура і стадійність старіння сплавів свинець-олово / Ю.М. Коваль, А.М. Безуглий, М.І. Дідик, Н.В. Зайцева, О.А. Шматко // Доповіді НАНУ. – 2004. – №2. – С. 102-104.

14. Kirkaldy J.S. Diffusion in the Condensed State / J.S. Kirkaldy, D.J. Young. – London : The Institute of Metals, 1987. – 527 p.

15. Де Гроот С. Неравновесная термодинамика / С. Де Гроот, П. Мазур – Москва : Мир, 1964. – 456 с.

16. Пинес Б.Я. Этюды по металлофизике / Б.Я. Пинес – Харьков: Харьковский университет, 1961.

17. Lucke K.A. Quantitative Theory of Grain-Boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities / K. Lucke, K. Detert // Acta Metallurgica. -1957. - V.5. - C. 628-637.

18. Кінетичні та термодинамічні параметри розпаду твердих розчинів Pb-Sn / Ю.О. Бондаренко, Н.Ф. Вороніна, О.А. Шматко, Ю.О. Ляшенко // Науковий вісник Ужгородського університету, Серія Фізика. – Ужгород, 2007. – Вип.21. – С. 17-24.

19. Oberschmidt J.M. Grain-Boundary Diffusion in Some Pb-Sn Alloys / J.M. Oberschmidt, K.K. Kim, D. Gupta // Journal of Applied Physics. – 1982. – V.53. – P. 5672-5677.

Аннотация. Ю.А. Ляшенко, Л.И. Гладка, О.А. Шматко. Сравнение методик решения обратной задачи ячеистого распада. При описании ячеистого распада пересыщенных бинарных сплавов значение межячеечного расстояния и скорости движения границы фаз входят в решение задачи массопереноса в определенной комбинации. Для их раздельного определения используются дополнительные модельные приближения с использованием принципа максимальности скорости диссипации свободной энергии. В работе проведено сравнение двух методик раздельного расчета

Серія «Фізико-математичні науки», 2012

межячеечного расстояния и скорости движения границы фаз в результате ячеистого распада на основании экспериментального исследования системы Pb-Sn при различных пересыщениях.

Ключевые слова: диффузия, миграция границ зерен, ячеистый распад, максимальность производства энтропии.

Summary. Yu.O. Lyashenko, L.I. Gladka, O.A. Shmatko. Comparison of the different approaches to solution of the cellular precipitation inverse problem. For the description of the cellular precipitation of the supersaturated binary alloys the values of the interlayer distance and interface velocity are included as some combination in the solution of the mass transport problem. The additional model assumptions, which include the principle of the maximal rate of the free energy dissipation, are used for the separate determination of these parameters. In our work we present the comparison of the two approaches for the separate calculation of the interlayer distance and interface velocity, which are made on the basis of the experimental investigation of the lead-tin system at different levels of the supersaturation.

Keywords: diffusion, grain boundary migration, cellular precipitation, maximum entropy production.

Одержано редакцією 24/09/2012

Прийнято до друку 30/10/2012

УДК 539.219.3

PACS 68.08.Bc, 81.10.Fq, 64.70.Dv

A. M. Gusak, K. N. Tu

OSTWALD RIPENING REVISITED

Standard theory of coarsening (Ostwald ripening) assumes a very small volume fraction of the precipitated phase. Yet, most experiments have been conducted under the condition of volume fractions f of at least several %. We call volume fraction "large" if a diffusive screening length is not more than an average interparticle distance (f larger than about 1%). In this case large compositional noise and short-range diffusive interaction invalids the LSW-type approach. To circumvent this crucial problem, we first reformulate the LSW basic growth/shrinkage equation in terms of "velocity = mobility x driving force". Then we apply the "normalized space approach", developed recently for grain growth, to ripening with the mobility taken to be inversely proportional to particle size.

Keywords: coarsening, diffusion, precipitation, size distribution, mean field analysis

Introduction