

А. С. Ширинян

Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого
Украина, 18017 Черкассы 17, бульв. Шевченка 81

МЕЗОЭНТРОПИЯ. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД В НАНОСПЛАВАХ

Рассматривается термодинамика образования новой фазы в пересыщенном бинарном сплаве с учетом истощения раствора и пространственного распределения зародышей новой фазы, дающее энтропийный вклад в энергию системы, что существенно при высоких температурах превращения. Демонстрируются зависимости энергии превращения от размера зародыша новой фазы, построенные для различных размеров системы. Показана принципиальная возможность получения функции распределения зародышей по размерам в рамках общей вариационной задачи на нахождение оптимальной точки фазового превращения первого рода, определяющего функционал Гиббса превращения. Обсуждается понятие мезоэнтропии

Розглянуто термодинаміку утворення нової фази в пересиченому твердому розчині з врахуванням збіднення розчину та просторового розподілу зародків нової фази, який дає ентропійну складову до енергії системи, що стає суттєвим при високих температурах перетворення. Демонструються залежності енергії перетворення від розміру зародка нової фази, що побудовані для різних розмірів системи. Показано принципову можливість отримання функції розподілу зародків нової фази за розмірами у рамках загальної варіаційної задачі знаходження оптимальної точки фазового перетворення першого роду, що визначає функціонал Гіббса перетворення. Обговорюється поняття мезоентропії.

A thermodynamics of a new phase formation in the supersaturated binary solid solution, taking into account the depletion of the solution and the space distribution of new phase nuclei, is considered. The system energy dependences on radius of nucleus for different sizes of the system are demonstrated. It is shown the principal possibility of obtaining of the size distribution function for the new phase nuclei in the framework of a general variation procedure of the optimal crossover point determination for the first order phase transition, assigning the Gibbs free energy functional. The notion 'mesoentropy' is discussed.

Ключевые слова: новая фаза, потенциал Гиббса, истощение, мезоэнтропия, центры нуклеации, функция распределения.

1. Введение. Очень часто процесс превращения в кристалл объемных металлических стекол (аморфных сплавов) в процессе изотермического отжига сопровождается образованием наноструктурных материалов [1]. Кристаллы, образующиеся в процессе превращения металлического стекла, в основном содержат меньшее число компонентов, чем родительская фаза и являются интерметаллидами. Экспериментальные данные показывают возрастание скорости образования новой фазы для малых времен и малую скорость

последующего роста. Например, быстро насыщенные Al - редкоземельные стекла, такие как $Al_{88}Y_7Fe_5$, $Al_{92}Sm_8$, $Al_{85}Ni_5Y_{10}$, $Al_{90}Ni_6Nd_4$ частично кристаллизуются в наноструктуры, представляющие в основном α -Al. В экспериментах наблюдается явление спонтанной витрификации [2-3], примером которого может служить пересыщенный сплав $Cr_{40}Ti_{60}$. Эксперименты показывают существование в аморфных сплавах неоднородностей по составу с корреляционной длиной в диапазоне единиц нанометров [4-6] и свидетельствуют о плохой различимости аморфных и нанокристаллических сплавов дифракционными методами [7-9].

Приведенные выше представления и экспериментальные факты указывают на необходимость детального анализа возможности образования энергетически метастабильных состояний системы на начальной стадии распада – на стадии образования новой фазы иного состава. Целью данной работы является применение обобщенного термодинамического подхода к проблеме феноменологического описания фазового превращения первого рода в бинарном растворе с учетом одновременной коллективной нуклеации новой фазы, истощения раствора в результате образования новой фазы и пространственного распределения частиц новой фазы, влияющие на энергию превращения.

Работа состоит из таких основных пунктов. В параграфе 2 даются вводные замечания по эффекту истощения. Параграф 3 описывает модель сильнодефектного сплава с точки зрения геометрического представления и термодинамической движущей силы превращения. Параграф 4 посвящен простейшей модели появления новой фазы в изолированной бинарной наночастице. В пятом параграфе построена феноменологическая модель, описывающая одновременную нуклеацию ансамбля зародышей, вводится понятие мезоэнтропии для описания энергетического вклада пространственного распределения зародышей при высоких температурах превращения. Последний пункт посвящен основным выводам работы.

2. Эффект истощения. Общие замечания. С одной стороны, появление и рост (или уменьшение) критического зародыша связан со случайными обменами мономерами с окружающей средой (диффузионный фактор). С другой стороны, при этом существенны также и такие детерминистические факторы как термодинамическая выгодность, истощение среды.

Предположим, что нет никаких ограничений на перестройку решетки. Тогда процесс рождения новой фазы в изначально однородной бинарной системе будет связан с флуктуацией состава. Кристаллизация (или фазовый переход первого рода типа твердотельной реакции) приводит к истощению в окрестности появившегося и растущего кристалла [10]. Даже если зародыш новой фазы пространственно мал, для его последующего существования ему будет необходима область родительской фазы (в сферическом случае – радиуса R), откуда он может черпать вещество (например, компонент A). Простой анализ показывает, что это существенно при большом поверхностном натяжении и сильно отличающейся от родительской стехиометрии новой фазы.

Рассмотрим эффект истощения на примере бинарной системы состава C_0 , в которой рождается новая фаза иного состава C_1 . Понятно, что число атомов A в области подвода вещества радиуса R должно быть намного больше, чем

число атомов сорта А в критическом зародыше. Условие, необходимое для существования нуклеации дает оценку для R [11]: $R > (C_1 n_1 / C_0 n)^{1/3} \cdot (2\sigma / \Delta g)$, где σ – поверхностное натяжение, Δg – объемная движущая сила превращения (изменение потенциала Гиббса в единице объема), C_1 – концентрация атомов А в зародыше, C_0 – атомная доля компонента А в невозмущенной родительской фазе, n_1 – плотность числа атомов вещества зародыша, n – плотность числа атомов в материнской фазе, $2\sigma / \Delta g$ – это критический радиус зародыша. Взяв, например, характерные значения для металлов: $\sigma = 0.4 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, $\Delta g = 5 \cdot 10^8 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$, $C_0 = 0.1$, $n/n_1 = 1$, $C_1 = 0.8$ получаем, что радиус сферы подвода должен удовлетворять условию $R > 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Для $R < 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ образование новой фазы абсолютно невозможно. Таким образом, нельзя пренебрегать истощением на стадии нуклеации новой фазы.

3. Геометрическое представление нуклеации. Рассмотрим сначала упрощенную модель одновременного образования многих зародышей новой фазы в аморфном сплаве, принимая центры зародышеобразования равномерно распределенными в объеме, так что на каждый зародыш приходится "сфера подвода" вещества радиуса R (рис. 1б). Величину радиуса

сферы подвода можно оценить из соотношения: $R \cong \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi N_{ц}}}$, где V_{tot} – объём образца, $N_{ц} \geq 1$ - число центров зародышеобразования в сплаве (рисунок 1).

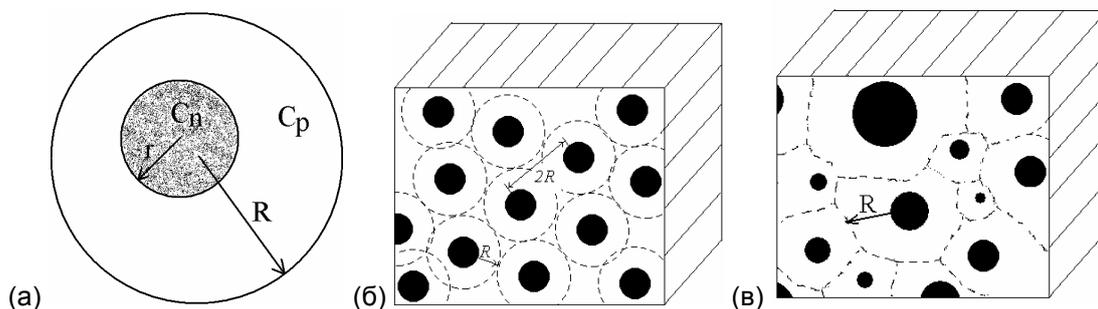


Рис.1. Модель сильнодефектного сплава для разных $N_{ц}$: (а) появление новой фазы радиуса r в изолированной наночастице $N_{ц}=1$, (б) монодисперсная среда, (в) полидисперсное превращение. «Сфера подвода» радиуса R по порядку величины равна половине среднего расстояния между центрами зародышеобразования. Пунктирной линией показана сфера подвода вещества, круги - растущие зародыши.

Исходная идея нашего анализа очень проста и ранее была названа «эффектом пробки» по аналогии с потоком машин, стремящихся проехать узкую улицу или ворота [10]: машины могут проехать через ворота по-одному, но если все пытаются сделать это одновременно, то возникает пробка.

В нашем случае, если число центров образования зародышей $N_{ц}$ велико и все зародыши возникают одновременно, можно ожидать возникновения промежуточного энергетически метастабильного состояния системы. Более того, в данной работе (в добавление к ранее обсуждаемому «эффекту пробки») мы покажем, что в некоторых случаях энтропийный вклад в энергию системы может приводить к ситуации, когда системе выгодно иметь относительно большое число частиц различного размера новой фазы, раскиданных в

пространстве более или менее равномерно.

Не теряя общности полученных выводов, концентрационные зависимости потенциала Гиббса на один атом для обеих фаз приближаем параболой (рисунок 2):

$$\text{новая фаза: } g_n(C) = g_n(C_{n0}) + 0.5 \cdot \alpha_{\text{new}} \cdot (C - C_{n0})^2 \quad (1)$$

$$\text{старая фаза: } g_o(C) = g_o(C_{o0}) + 0.5 \cdot \alpha_{\text{old}} \cdot (C - C_{o0})^2 \quad (2)$$

Здесь и далее начальный пересыщенный сплав мы называем старой или родительской фазой и будем обозначать индексом 'old', 'o' или 'p', а новой фазе ставим в соответствие индекс 'n' или 'new'. Далее, C_{n0} , C_{o0} - концентрации, соответствующие минимумам параболических зависимостей потенциалов Гиббса (энергии на атом) новой и старой фаз, α_{new} , α_{old} - вторые производные по концентрациям для этих зависимостей. Апроксимация зависимостей $g_n(C)$ и $g_o(C)$ может быть выполнена и в других приближениях: модели регулярного раствора, модели идеального раствора для родительской фазы и строгой стехиометрии новой фазы [10-13].

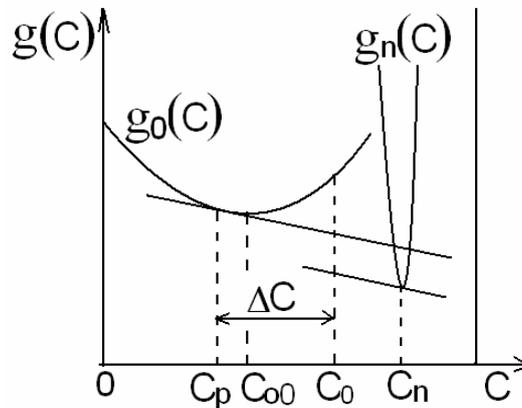


Рис. 2. Концентрационные зависимости плотности потенциала Гиббса $g(C)$ для метастабильного твердого раствора $g_o(C)$ (исходная концентрация C_o) и новой промежуточной фазы $g_n(C)$. Концентрация зародышей C_n и родительской фазы $C_p \equiv C_o + \Delta C$, обедненной компонентом А, связаны правилом параллельных касательных. ΔC - истощение.

4. Нуклеация новой промежуточной фазы в изолированном сплаве конечного объема – возможность метастабильных состояний. Рассмотрим случай $N_c=1$, что соответствует рождению новой фазы в изолированной системе конечного (в частном случае нано-) размера. При постоянных внешнем давлении и температуре, изменение потенциала Гиббса системы при появлении сферического зародыша объемом V_n ($V_n=4\pi r^3/3$) в наносплаве с начальным составом C_o определяется формулой

$$\Delta G(V_n, C_n) = n_1 \cdot V_n \cdot g_n(C_n) + n \cdot (V' - V_n) \cdot g_o(C_o + \Delta C) - n \cdot V \cdot g_o(C_o) + 4\pi r^2 \cdot \sigma, \quad (3)$$

при выполнении условия сохранения вещества

$$n \cdot C_o \cdot V = n_1 \cdot C_n \cdot V_n + n \cdot (V' - V_n) \cdot (C_o + \Delta C). \quad (4)$$

Здесь σ - поверхностная энергия на единицу площади частиц новой фазы, C_n - концентрация внутри новой фазы, ΔC - изменение концентрации (истощение) в окружающей сфере подвода вследствие зародышеобразования, n , n_1 - числа атомов в единице объема в старой и новой фазах соответственно,

$V=4\pi R^3/3$, $V'=V+(n-n_1)V_n/n$ – объем системы до нуклеации и после соответственно, $C_0+\Delta C\equiv C_p$ – концентрация в родительской фазе после превращения.

Согласно (3) изменение потенциала Гиббса системы при выполнении условия (4) является функцией двух независимых переменных: C_n – концентрации в новой фазе и r – радиуса новой фазы. Поэтому для определения экстремумов $\Delta G(V_n, C_n)\equiv\Delta G(r, C_n)\equiv\Delta G$ необходимо решить систему:

$$\frac{\partial \Delta G(r, C_n)}{\partial C_n} = 0 \quad (5.a)$$

$$\frac{\partial \Delta G(r, C_n)}{\partial r} = 0 \quad (5.b)$$

Решение второго уравнения системы определяет радиусы фаз в равновесных состояниях. Решение первого из этих уравнений приводит к правилу определения границ фазового сосуществования.

Главная особенность зародышеобразования заключается в том, что зародыш новой фазы имеет другую концентрацию, которая не совпадает ни с концентрацией исходной фазы, ни с концентрацией новой фазы после полного распада. Последний факт часто не учитывают, ошибочно пользуясь правилом общих касательных для определения концентраций в малых частицах новой фазы. В работах [10-12] для различных приближений нами доказана теорема для экстремальных точек фазового превращения, согласно которой концентрационные границы в частице новой фазы и в обедненной окружающей материнской фазе определяются по равным наклонам двух кривых потенциала Гиббса (на атом), когда касательные к последним равны, но не образуют общую касательную.

Иными словами, равновесные концентрации в частице новой фазы C_n^{opt} и в обедненной материнской фазе C_p^{opt} определяются по правилу параллельных (не общих) касательных, проведенных к линиям концентрационных зависимостей плотностей потенциала Гиббса для новой и старой фаз.

$$\left. \frac{\partial g_n(C)}{\partial C} \right|_{C_n^{opt}} = \left. \frac{\partial g_o(C)}{\partial C} \right|_{C_p^{opt}} \quad (6)$$

Из (6) в параболическом приближении (1,2) для $g_n(C)$ и $g_o(C)$ следует выражение для оптимальной концентрации C_n^{opt} (и C_p^{opt}) как функции размеров r при фиксированном R :

$$C_n^{opt}(r|R) = \frac{C_{n0} + K \left[C_0 \frac{R^3}{R^3 - \gamma r^3} - C_{o0} \right]}{1 + K \frac{r^3}{R^3 - \gamma r^3} \cdot \gamma}, \quad C_p^{opt} = \frac{C_o V - C_n^{opt} \gamma V_n}{V - \gamma V_n} \quad (7)$$

Здесь $K = \alpha_{old} / \alpha_{new}$, $\gamma = n_1 / n$.

Для зародышеобразования в бесконечной среде, $r/R \rightarrow 0$, получаем $C_p \rightarrow C_0$, $C_n^{opt} \rightarrow C_n^o + K \cdot (C_o - C_o^o)$. Последнее соответствует правилу параллельных касательных для принятых тут параболических аппроксимаций. Иными словами, в предельном случае для критического зародыша и бесконечной матрицы правило параллельных касательных позволяет сразу определять

концентрации в них соответственно и показывать на диаграмме $g(C)$ - C .

В общем случае перед тем, как провести параллельные касательные для критического зародыша и матрицы или для равновесного двухфазного состояния (новая фаза + родительская фаза) на диаграмме $g(C)$ - C необходимо сначала решить (5.б).

Далее всюду для упрощения записей вместо C_n^{opt} и C_p^{opt} будем писать C_n и C_p соответственно, подразумевая при этом равновесные концентрации (найденные согласно правилу параллельных касательных).

Подстановка (6) и (7) в выражение (3) дает зависимость $\Delta G(r|R)$ для оптимизованных C_n и C_p при каждом значении R . То есть $\Delta G(r|R)$ является функцией одного параметра r – радиуса зародыша. В этом случае выражение (3) позволяет определить критический размер зародыша и другие критические параметры системы. Условие (5.а) для (3) переписывается:

$$n4\pi r^2 \left\{ \gamma g_n(C_n) - g_o(C_p) \right\} + \frac{4\pi}{3} n \left((R')^3 - r^3 \right) \frac{\partial g_o(C)}{\partial C} \Bigg|_{C_p} \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r} + 8\pi r \sigma = 0$$

Это уравнение и закон сохранения числа частиц (4,7) определяют радиус r_0 критического зародыша или радиус r_0 равновесной (метастабильной или стабильной) новой фазы:

$$r_0 = \frac{2\sigma}{n \left\{ \gamma g_n(C_n) - g_o(C_p) - (C_n - C_o) \frac{\partial g_o(C)}{\partial C} \Bigg|_{C_p} \cdot \frac{\gamma R^3}{R^3 - \gamma r_0^3} \right\}} \quad (8)$$

В общем случае выражение (8) для критического зародыша (уравнение четвертой степени относительно r при фиксированном R) не позволяет получить удобного аналитического решения, однако, в предельном случае бесконечной среды оно сводится к хорошо известному классическому приближению (см. далее).

Запишем еще раз изменение концентрации в материнской фазе ΔC при появлении новой фазы (4,7) через объемную долю ρ новой фазы: $\Delta C \equiv \Delta C(\rho) = (C_o - C_n)(1 - \rho)$, $\rho \equiv \rho(r_0) = r_0^3/R^3$ (тут и далее для простоты $\gamma=1$). В этом случае выражение (8) для экстремального значения $r_0 \neq 0$ переписывается:

$$\frac{4\pi r_0^3}{3} n \Delta g_{ef}(\rho) + \frac{8\pi r_0^2}{3} \sigma \equiv \Delta G_{ef}(r_0) = 0, \quad (9)$$

где величина $\Delta g_{ef}(\rho) = g_n(C_n(\rho)) - g_o(C_p(\rho)) + \frac{\partial g_o(C)}{\partial C} \Bigg|_{C_p} \cdot \Delta C(\rho)$ является

эффективным потенциалом Гиббса (на атом) и характеризует объемную движущую силу превращения.

Покажем, что функция $\Delta G_{ef}(r_0)$, как функция переменного параметра r_0 , может принимать нулевые значения по крайней мере в двух точках. Заметим,

что второй член в сумме (9) может быть только положительным. Поэтому, чтобы уравнение (9) выполнялось, необходимо, чтобы первое слагаемое было отрицательным $\Delta g_{эф}(\rho) < 0$.

Рассмотрим случай большой среды $R \gg r_0$ и малой объемной доли новой фазы (когда $\rho \approx 0$), и строгой стехиометрии новой фазы $K=0$ (рисунок 3а). В этом случае получаем, что $C_p \rightarrow C_0$, $C_n \rightarrow C_n^\circ$,

$$\Delta g_{эф}(\rho) \rightarrow \Delta g_{эф}(0) = g_n(C_n) - g_0(C_0) + \left. \frac{\partial g_0(C)}{\partial C} \right|_{C_0} \cdot (C_0 - C_n). \quad \text{Последнее соответствует}$$

максимальному стимулу и правилу параллельных касательных для критического зародыша и бесконечной матрицы, обсуждаемых ранее. С другой стороны, график функции $\Delta G_{эф}(r_0)$ для $r_0 \neq 0$ ($r_0 \ll R$ таких, что $\rho \approx 0$) формально идентичен зависимости энергии превращения согласно классической теории нуклеации, и следовательно, должен быть с положительным максимумом и убывать, проходя через нуль. Нуль функции $\Delta G_{эф}(r_0)$ определяет первое решение уравнения (8,9), которое соответствует критическому зародышу.

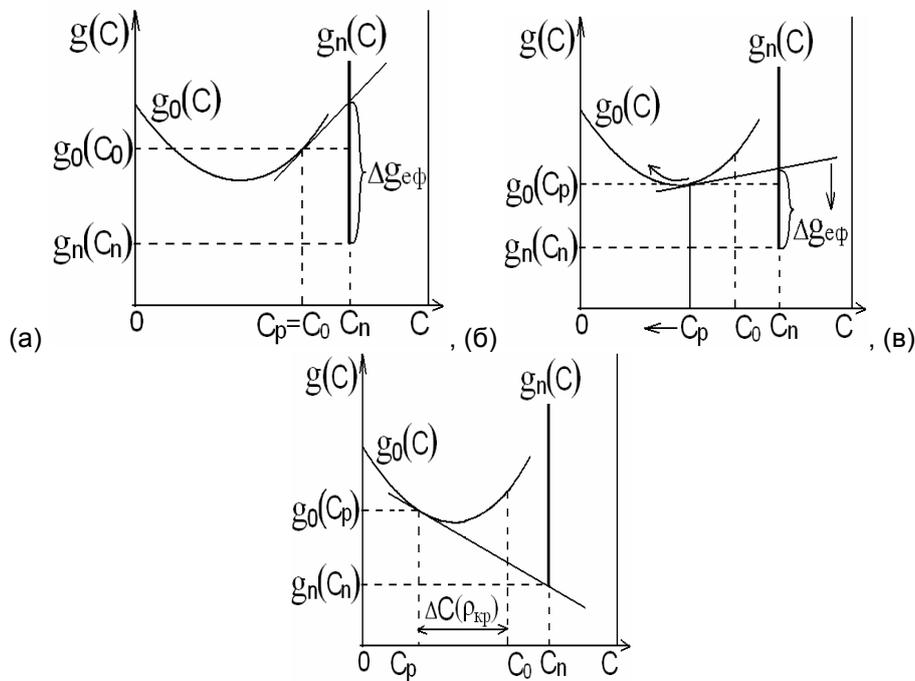


Рис 3. Изменение эффективной движущей силы $\Delta g_{эф}(\rho)$ с размером: (а) для $\rho \approx 0$, $\Delta g_{эф}(\rho) \rightarrow \Delta g_{эф}(0)$ максимальный стимул, (б) уменьшение стимула с ростом объемной доли новой фазы ρ , (в) предельный случай отсутствия стимула превращения для больших значений $\rho \geq \rho_{кр}$, где $\rho_{кр}$ определяется из условия $\Delta g_{эф}(\rho_{кр}) = 0$.

Рассмотрим теперь, что происходит по мере роста значений r_0 . С ростом r_0 (ростом ρ) уменьшается эффективная движущая сила $\Delta g_{эф}(\rho)$ в выражении (9). Соответствующее уменьшение показано на рисунках 3а→3в. Поэтому для больших $r_0 \approx R$ и большой объемной доли $\rho > \rho_{кр}$ стимул отсутствует, так величина $\Delta g_{эф}(\rho)$ становится положительной. Величина $\rho_{кр}$ определяет предельное условие, когда $\Delta g_{эф}(\rho)$ меняет знак: $\Delta g_{эф}(\rho_{кр}) = 0$. Это достигается при общей касательной между линиями $g_n(C)$ и $g_0(C)$ и истощении $\Delta C(\rho_{кр}) = (C_0 - C_n)(1 - \rho_{кр})$.

После несложной алгебры мы получаем значение $\rho_{кр}$:

$$\rho_{кр} = 1 + \frac{\left. \frac{\partial g_0(C)}{\partial C} \right|_{C_p} \cdot (C_0 - C_n)}{g_n(C_n) - g_0(C_p)}.$$

Иными словами для $\rho > \rho_{кр}$ и больших $r_0 \approx R$ функция $\Delta G_{эф}(r_0)$ обязательно должна быть не только положительной, но и возрастающей (рисунок 4). Ввиду непрерывности функции $\Delta G_{эф}(r_0)$ можно соединить названные предельные случаи и получить общую картину. После такой процедуры становится ясно, что должен существовать и второй нуль функции $\Delta G_{эф}(r_0)$ для $\rho < \rho_{кр}$.

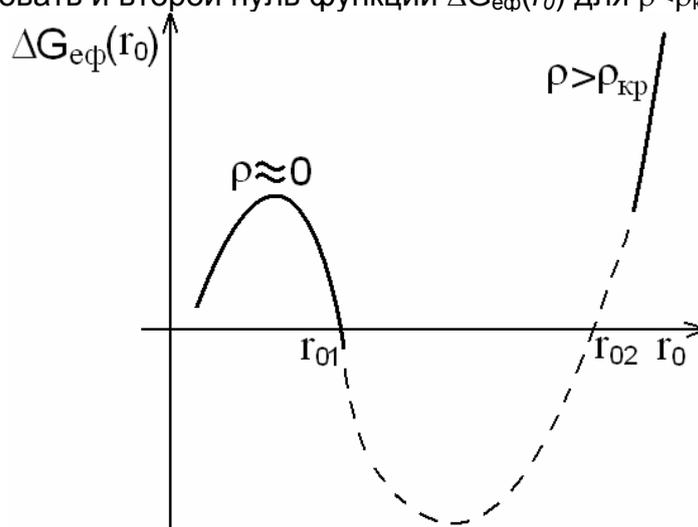


Рис. 4 Поведение функции $\Delta G_{эф}(r_0)$ для различных значений ρ . Функция может быть равной нулю в двух точках (r_{01} , r_{02}). Прерывистая линия соединяет два предельных случая: зародыш-матрица при $\rho \approx 0$ и двухфазное состояние с $\rho > \rho_{кр}$ при большом истощении. Пояснения приведены в основном тексте.

Таким образом, наш анализ показывает, что в зависимости от параметров уравнение (8,9) для критического радиуса новой фазы r_0 либо не имеет решения, либо имеет два решения. В первом случае ΔG не имеет экстремумов, зародышеобразование и распад невозможны. Во втором случае одно решение соответствует критическому зародышу, а второе минимуму ΔG в двухфазном состоянии – абсолютному или относительному.

В свою очередь это означает, что приведенное правило параллельных касательных справедливо как для критического зародыша, так и для равновесного двухфазного состояния (закритического зародыша оптимальной концентрации и распавшейся родительской фазы, находящейся в состоянии минимума потенциала Гиббса), так как определяется из условия экстремума изменения потенциала Гиббса системы.

Анализ показывает, что в случае распада (не зародышеобразования) в конечной матрице равные касательные стремятся к общей, однако не достигают ее. В точке минимума энергии системы, это отличие не существенно (в рамках обычного рассмотрения), и движущая сила распада, в принципе, может быть оценена общеизвестным правилом для общей касательной. (Движущая сила превращения не эквивалентна обсуждаемой тут эффективной движущей силы $\Delta g_{эф}(\rho)$, введенной для анализа уравнения (8,9).) В предельном

случае распада в бесконечной матрице равные касательные становятся общими, и движущая сила превращения определяется правилом общей касательной.

Выберем в качестве анализа типичные данные для металлических бинарных систем [10]: $n_1 = n = 6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ($\gamma = 1$), $C_{n0} = C_{o0} = 0.5$, $\Delta g_m = g_0(C_{o0}) - g_n(C_{n0}) = 5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $\alpha_{\text{new}} = 10^{-17} \text{ Дж}$, $\alpha_{\text{old}} = 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, $\sigma = 0.45 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, $C_0 = 0.7$. Соответствующие результаты вычислений $\Delta G(r|R)$ приведены на рисунке 5 путем численной постановки величин в формулу (3) и использования правила параллельных касательных (6).

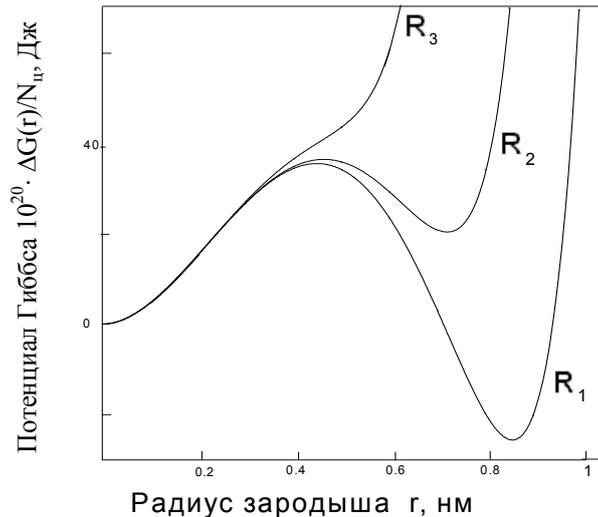


Рис. 5 Эффект истощения - зависимость потенциала Гиббса ΔG от размера зародыша при различных радиусах частицы: $R_1 = 12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R_2 = 10.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R_3 = 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Значения исходных параметров указаны в тексте. График R_2 (средний) соответствует метастабильному состоянию. Истощение приводит к резкому возрастанию линии зависимости ΔG для больших радиусов зародышей.

При достаточно малой частице (или малой сфере подвода), при выбранных параметрах, $R \leq 9.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ зародышеобразование и распад вообще невозможны. Для некоторой промежуточной области величин $9.2 \cdot 10^{-10} \text{ м} \leq R \leq 11.3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ система имеет метастабильное состояние. Обратим внимание на то, что для любого большого, но конечного радиуса R всегда есть эффект истощения, который проявляется в резком возрастании кривой $\Delta G(r|R)$ для больших зародышей.

Перейдем от задачи нуклеации в изолированной наночастице ($N_{\text{ц}} = 1$) к рассмотрению коллективной нуклеации в пересыщенном сплаве (когда $N_{\text{ц}} \gg 1$).

5. Модель одновременной нуклеации

Учет коллективного одновременного образования зародышей новой фазы может существенно изменить термодинамическое описание.

Во-первых, изменение потенциала Гиббса вместо функции размера зародышей (3) становится функционалом функции распределения частиц новой фазы по размерам (рисунок 1б-в). Последняя, в свою очередь, может быть произвольной (может существовать набор функций). Задача на нахождение экстремумов в таком представлении становится вариационной задачей на

определение оптимальной функции распределения.

Кроме того, по нашему мнению, в случае нуклеации в сплаве (рисунок 1б-в) нельзя оставлять без внимания так же тот факт, что с появлением зародышей новой фазы возникает новая, дополнительная энтропия их хаотического расположения, не связанная с энтропийным вкладом каждого атома в отдельности. Эту конфигурационную энтропию расположения зародышей и соответствующих зон подвода мы называем «мезоэнтропией» или энтропией смешения зон подвода (зародышей).

Смысл такого названия может быть понятен из соображений размерных (масштабных) эффектов. При увеличении рассматриваемых объемов всегда возникают новые степени свободы для энергии, которые связаны с энергией исследуемого объекта как целой самостоятельной, отдельной единицы. В этом смысле, такое рассмотрение необходимо применить и в нашей задаче по отношению к зародышам и их зонам подвода вещества. Введенная нами мезоэнтропия является промежуточной по отношению ко всему сплаву как целому, и его атомам. Она определяет составные части целого (зародыши и зоны подвода вещества). Такое рассмотрение применимо в случаях изоляции и самостоятельности составных частей, например, можно говорить о расположении порошинок в порошках. Однако, в условиях и открытой системы диффузионные ограничения могут давать эффекты изоляции. В нашем случае это происходит из-за вышепоказанного эффекта истощения.

В общем случае мезоэнтропия должна быть вычислена по отношению к любой самостоятельной единицы сплава, обладающей своим специфическим макроскопическим свойством. Такими единицами могут быть, например, домены в ферромагнетиках, монокристаллы в поликристаллическом образце, вакансии. С этих позиций можно рассматривать мезоэнтропию в расположении зерен в полизернистых материалах, что будет предметом отдельного исследования.

В представленной тут задаче, если зоны подвода вещества не перекрываются или это перекрытие небольшое (объемная диффузия заморожена), можно считать такие зоны с зародышем внутри как более или менее самостоятельные единицы целой системы. В случае же полного перекрытия зон подвода (быстрая диффузия), мезоэнтропия может быть рассчитана по отношению самих зародышей, обладающих свойствами новой фазы. В последующем анализе мы предполагаем, что каждому зародышу соответствует «своя» одна зона подвода вещества (рисунок 1бв) так, что все они образуют более или менее усредненное поле концентрации в родительской фазе. Из предыдущего параграфа следует, что чем больше объем зародыша, тем больше истощение при фиксированном размере сферы подвода. Поэтому можно условно принять, что объем сферы подвода пропорционален объему зародыша так, что в среднем истощение в матрице одинаковое в различных областях сплава.

Идея последующего анализа мезоэнтропии проста и может быть показана на примере ансамбля порошинок разного размера. Предположим, что у нас есть порошок, состоящий из порошинок различного размера. Понятно, что порошинки могут располагаться в пространстве в различном порядке и беспорядке. Учет количества равносильных расположений порошинок и определяет суть мезоэнтропии, о которой речь пойдет далее. Даже такое простое рассмотрение приводит к необходимости введения меры хаоса в

расположении порошинок, а в нашей задаче учета мезоэнтропии при зарождении в наносплаве, что может быть существенным при высоких температурах сплава.

Оценим величину «мезоэнтропии» из соображений беспорядка, который появляется при образовании зародышей новой фазы различного размера. В нашем приближении каждый зародыш размера r_j (где j это номер частицы новой фазы) имеет «свою» область подвода вещества. Пусть $N(r_j)$ это количество таких сфер подвода, в которых имеются зародыши размера r_j . Для

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}} N(r_j) = N_{\text{ц}}$$

простоты примем, что выполняется равенство , где сумма определена по всем имеющимся размерам r_j .

Воспользуемся законами статистической термодинамики и запишем конфигурационный вклад в энтропию системы с зародышами:

$$S = k \cdot \ln W$$

Тут k – постоянная Больцмана, а W – количество различных способов распределения всех зародышей и зон подвода в пространстве.

Если система в процессе превращения содержит $N_{\text{ц}}$ центров нуклеации со своими размерами и количеством вещества, то общее количество конфигураций системы (мезосостояний), определится из известного соотношения математической статистики:

$$W = N_{\text{ц}}! / N(r_1)! / N(r_2)! \dots / N(r_{j_{\max}})!$$

Таким образом присутствие частиц новой фазы приведет к дополнительному изменению конфигурационной энтропии всей системы на величину «мезоэнтропии»:

$$\Delta S = k \cdot \ln \{ N_{\text{ц}}! / N(r_1)! / N(r_2)! \dots / N(r_{j_{\max}})! \} \quad (10)$$

Изменение потенциала Гиббса ΔG_{mix} , связанное с «мезоэнтропией» определится:

$$\Delta G_{\text{mix}} = - kT \cdot \ln \{ N_{\text{ц}}! / N(r_1)! / N(r_2)! \dots / N(r_{j_{\max}})! \} \quad (11)$$

Выражение для ΔG_{mix} показывает, что чем больше число зародышей и больше количество мезоконфигураций, тем меньше может быть энергия всей системы. Причем энергетический вклад ΔG_{mix} становится существенным при высоких температурах.

С помощью известной формулы Стирлинга $\ln N! = N \cdot \ln N - N$ для немалых N формулы (10-11) упрощаются. Для этого введем концентрацию X центров нуклеации: $X_j = N(r_j) / N_{\text{ц}}$, и учтем закон сохранения $\sum X_i = 1$, где сумма берется по всем зародышам. В результате получим для потенциала ΔG_{mix} выражение:

$$\Delta G_{\text{mix}} = kT \cdot N_{\text{ц}} \cdot \sum_{j=1}^{j_{\max}} X_j \ln(X_j) \quad (12)$$

Изменение истинного потенциала Гиббса всей системы ΔG_{tot} при наличии в ней зародышей различного размера запишется:

$$\Delta G_{\text{tot}}(r) = N_{\text{ц}} \sum_{j=1}^{j_{\max}} X_j \Delta G(r_j | R_j) + kT \cdot N_{\text{ц}} \cdot \sum_{j=1}^{j_{\max}} X_j \ln(X_j) \quad (13)$$

Тут R_i радиус сферы подвода вещества в i – том центре нуклеации. Для нуклеации в жидкой и газовой фазе в выражении (13) необходимо так же добавить вклад, связанный с броуновским движением частиц новой фазы. В

модели идеальных невзаимодействующих частиц новой фазы, соответствующий вклад может быть оценен по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы и в среднем пропорционален

$kT \cdot N_{ц} \cdot \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j$. Такое уточнение будет рассмотрено нами в последующих публикациях.

В случае когда все центры нуклеации одинаковы выражение (13) переходит в линейную зависимость от числа центров $N_{ц}$:

$$\Delta G_{tot} = N_{ц} \Delta G(r| R) \quad (14)$$

В этом случае изменение расположения одинаковых зародышей не меняет общей энергии системы. Более того, как показано в предыдущем параграфе, чем меньше $N_{ц}$, тем больше R . Чем больше R , тем меньше значение энергии $\Delta G(r| R)$ в точке метастабильного или стабильного минимума (рисунок 5). Соответственно, тем меньше значение и всей энергии системы ΔG_{tot} в названной точке при превращении, что свидетельствует о термодинамической выгоды двухфазного состояния с единственным закритическим зародышем в системе при $N_{ц}=1$ (14).

В нашем случае мы предполагаем наличие максимумов и минимумов в зависимости энергии системы ΔG_{tot} с множественными зародышами различного размера от числа центров нуклеации $N_{ц}$. Мы предполагаем, что в некотором интервале температур метастабильный минимум ΔG_{tot} может быть достигнут при оптимальном значении $N_{ц}$, отличном от единицы, и система может оказаться в нем, как в ловушке, на пути к абсолютному минимуму. Сплав в таком равновесном состоянии может восприниматься как рентгеноаморфный, а последующая эволюция сплава может быть медленной, что объясняется двумя факторами: медленной диффузионной коалесценцией и необходимостью преодоления нового энергетического барьера функционала ΔG_{tot} для изменяющихся числа центров $N_{ц}$, функции распределения частиц по размерам.

Таким образом, в общем рассмотрении нам необходимо решить вариационную задачу для зависимости (13) с целью определения оптимального количества рождающихся частиц различного размера, оптимальной концентрации вещества и числа центров $N_{ц}$ в изначально пересыщенном сплаве. Эта задача эквивалентна нахождению оптимальной функции распределения частиц новой фазы по размерам $f(r)$. В последующем анализе $f(r)$ представляет собой число частиц новой фазы размера r в интервале $[r, r+dr]$, нормированное на один центр нуклеации. Постановка найденного оптимального распределения $f(r)$ в (13) позволит найти ΔG_{tot} для различных $N_{ц}$.

Мы предполагаем, что на начальной стадии множественной нуклеации зародыши появляются более или менее одновременно (так, что разброс по размерам частиц новой фазы не большой) и описание может быть дано в рамках приближения среднего размера сферы подвода вещества (R_j приблизительно одинаковое для всех зародышей, $R_j \approx R$). В эксперименте этого можно достичь путем быстрого и большого переохлаждения сплава в метастабильную область, где должно наблюдаться рождение новой фазы.

Определим концентрации сфер подвода или зародышей X_j такой интервал по размерам dr , чтобы выполнялось соотношение: $X_j = f\{r_j\} dr$. Это позволит

записать сумму в формуле (12) и, соответственно, в (13) через интеграл. При этом выражение (3) заменится на следующее:

$$\Delta G(\{f(r)\}|R) = \Delta G_1(\{f(r)\}|R) + \Delta G_2(\{f(r)\}|R) + \Delta G_3(\{f(r)\}|R) - \Delta G_4(R). \quad (15)$$

Тут $\{f(r)\}$ - множество произвольных функций распределения по размерам зародышей, Слагаемые в (15) определяются соответственно:

$$\Delta G_1(\{f(r)\}|R) = n \cdot g_n \left(C_n(\{f(r)\}|R) \right) \cdot \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr,$$

$$\Delta G_2(\{f(r)\}|R) = n \cdot \left(V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) g_o \left(C_o + \Delta C(\{f(r)\}|R) \right),$$

$$\Delta G_3(\{f(r)\}|R) = \sigma \cdot \int_0^R f(r) 4\pi r^2 dr, \quad \Delta G_4(R) = n \cdot V \cdot g_o(C_o),$$

V - объем, приходящийся на один центр нуклеации и приблизительно

$$V \cong \frac{4}{3} \pi R^3$$

равный объему сферы подвода, Тут (и далее) принято $n=1$.

Последний член в (13) преобразуется по соответствующей схеме:

$$\sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln X_j = \sum_{j=1}^{j_{max}} [f(r_j) dr \ln f(r_j) dr] \approx \int_0^R f(r) \ln f(r) dr + const \quad (16)$$

Тут последний член представляет собой константу, зависящую от масштабирования и в вариационной процедуре участвовать не будет, поэтому писать его не будем. Таким образом эффективный потенциал Гиббса ΔG_{tot} запишется:

$$\Delta G_{tot}(\{f(r)\}|R) = N_u \cdot \Delta G(\{f(r)\}|R) + N_u \cdot kT \int_0^R f(r) \ln f(r) dr, \quad (17)$$

Из этой формулы следует, что мезоэнтропийный фактор (второй член в (13) или (17)) делает задачу определения энергии системы от числа центров нуклеации нелинейной. Ясно, что чем больше N_c , тем меньше эффективное R , тем выше ΔG (рисунок 3). С другой стороны, энтропийный вклад (подинтегральное выражение) тоже зависит от N_c .

Условие сохранения вещества (4), связывающее концентрацию зародышей с составом непревращенной матрицы, переписется в виде:

$$n \cdot N_u \cdot \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 C_n(\{f(r)\}|R) dr + n \cdot N_u \cdot \left(V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \left(C_o + \Delta C(\{f(r)\}|R) \right) = n \cdot N_u \cdot V C_o \quad (18)$$

Строгий анализ требует изучения гиперповерхности $\Delta G(\{f(r)\}|R)$ в функциональном пространстве произвольных функций распределения $f\{r\}$. Вопрос об оптимальной концентрации C_n в частицах новой фазы, оптимальном распределении $f\{r\}$ и существовании метастабильного состояния сплава решается с помощью вариационной задачи для уравнений (17-18), когда барьер перехода в это состояние ищется как точка перевала, а само метастабильное (и стабильное) состояние как локальный минимум

гиперповерхности функционала $\Delta G(\{f(r)\}|R)$. При этом необходимо учесть также и дополнительное условие нормировки функции распределения:

$$\int_0^R f(r) dr = 1 \quad (19)$$

Воспользуемся методом Эйлера-Лагранжа для нахождения экстремальной функции распределения по размерам зародышей. Метод неопределенных множителей Эйлера-Лагранжа требует исследования соответствующего функционала:

$$L(\{f(r)\}|R) = N_u \cdot \Delta G(\{f(r)\}|R) + N_u \cdot kT \int_0^R f(r) \ln f(r) dr - \mu \left(\int_0^R f(r) dr - 1 \right) \quad (20)$$

Тут μ - коэффициент Лагранжа, играющий роль химического потенциала и который находится из граничных условий. Обычная вариационная процедура приводит к системе уравнений:

$$\partial L(\{f(r)\}|R) / \partial C_n = 0 \quad (21.a)$$

$$\delta L(\{f(r)\}|R) / \delta f\{r\} = 0 \quad (21.б)$$

$$\partial L(\{f(r)\}|R) / \partial \mu = 0 \quad (21.в)$$

$$\partial L(\{f(r)\}|R) / \partial N_u = 0 \quad (21.г)$$

Рассмотрим последовательно каждую операцию и выполним по мере возможности те упрощения, которые не изменяют общего (основного) результата исследуемой задачи.

Концентрация промежуточной фазы C_n в зародышах может представлять собой слабо меняющийся функционал функции распределения $f(r)$. Такое может быть, если новая фаза имеет строгую стехиометрию состава, когда величина $K \approx 0$ в формуле (7). В случае промежуточных фаз обычно $K \ll 1$ (например, в разделе 4 мы приняли для параболических зависимостей $K = 0.08 \ll 1$ к рисунку 3). В случае строгой стехиометрии величину C_n можно считать известной, и необходимость в нахождении вариационной производной (21.а) отпадает. В этом случае величину C_n в уравнении (18) можно вынести за знак интеграла (что соответствует равенству концентрации C_n во всех зародышах). Концентрацию обедненного раствора $C_p \approx C_0 + \Delta C$ тоже считаем всюду одинаковой. Оптимизируя таким образом состав C_n , из условия (21.а) находим выражения для C_n , $C_p \approx C_0 + \Delta C$:

$$C_n(\{f(r)\}|R) = \frac{V \left[C_n^0 + K(C_0 - C_n^0) \right] - \left(C_n^0 - KC_0^0 \right) \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr}{V - (1-K) \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr} \quad (22)$$

$$\Delta C(\{f(r)\}|R) = \frac{\int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \cdot (C_0 - C_n(\{f(r)\}|R))}{V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr} \quad (23)$$

Для простоты последующих расчетов примем, что новая промежуточная фаза имеет очень узкий концентрационный интервал растворимости $g(C)$, так, что можно принять, что $C_n = \text{const}$, $K = 0$. В этом случае выражение (21.б) для экстремального распределения $f(r)$ запишется:

$$\frac{4\pi^3 n}{3} \left\{ g_n(C_n) - g_o(C_o + \Delta C(f(r)|R)) + \frac{\partial g_o(C)}{\partial C} \Big|_{C_o + \Delta C} \cdot \frac{(C_o - C_n)V}{\left[V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right]} \right\} + 4\pi^2 \sigma + kT(1 + \ln f(r)) - \mu = 0 \quad (24)$$

В общем случае нельзя пренебрегать вариационной производной $\delta C_n / \delta f(r)$. Выражение (21.в) сводится к уравнению (19), из которого находится величина (химического потенциала) μ . Последнее условие (21.г) в системе может быть исследовано непосредственной подстановкой полученных экстремального распределения $f(r)$ из (24), концентраций C_n и C_p из (22-23), химического потенциала μ из (19).

Как видим, первые два члена уравнения (24) для функции распределения очень схожи с экстремальным уравнением (9), определяющим величину радиуса стабильного зародыша новой фазы для случая нуклеации в одной изолированной наночастице (в одной сфере подвода радиуса R) и соответствуют состоянию с минимумом ΔG при распаде. Отличие под интегралом в знаменателе: тут вместо объема одного зародыша, записан

$$\bar{V}_n = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 = \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr$$

средний объем зародышей в сплаве:

$$\Delta g_{эф}(\bar{\rho}) = g_n(C_n(\bar{\rho})) - g_o(C_p(\bar{\rho})) + \frac{\partial g_o(C)}{\partial C} \Big|_{C_p} \cdot \Delta C(\bar{\rho}), \quad \text{где } \Delta C(\bar{\rho}) - \text{среднее истощение}$$

$$\Delta C(\bar{\rho}) = (C_a - C_n)(1 - \bar{\rho}), \quad \bar{\rho} = \bar{V}_n / V \quad \text{средняя объемная доля новой фазы в сплаве.}$$

Уравнение (24) переписется:

$$f(r) = \exp \left\{ \frac{\frac{4\pi^3 n}{3} \Delta g_{эф}(\bar{\rho}) + 4\pi^2 \sigma - \mu}{kT} - 1 \right\} = \frac{A}{e} \exp \left\{ \frac{\frac{4\pi^3 n}{3} \Delta g_{эф}(\bar{\rho}) + 4\pi^2 \sigma}{kT} \right\}, \quad (25)$$

где $A = e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)}$. Если ввести эффективный термодинамический потенциал

$$\Delta G_{эф}(r, f(r)) \equiv \Delta G_{эф}(r, \bar{\rho}) = \frac{4\pi^3}{3} n \Delta g_{эф}(\bar{\rho}) + 4\pi^2 \cdot \sigma, \quad \text{то последнее уравнение примет вид:}$$

$$f(r) = \frac{A}{e} \exp \left\{ - \frac{\Delta G_{эф}(r, \bar{\rho})}{kT} \right\} \quad (26)$$

Таким образом, равновесная функция распределения по размерам, которая устанавливается на начальной стадии эволюции, представляет собой распределение Больцмана для системы во внешнем поле $\Delta G_{эф}(r, \bar{\rho})$. Зависимость $f(r)$ от радиуса r качественно может быть проанализирована аналогично тому, как это выполнено в параграфе 2. Соответствующий анализ нами был уже сделан при рассмотрении уравнения (9) и показан на рисунках 3-4. Важным обстоятельством тут является то, что средняя объемная доля новой

фазы в сплаве $\bar{\rho}$ зависит от функции распределения, а потому уравнения (25) или (26) являются трансцендентными интегральными уравнениями относительно $f(r)$. Из предыдущего анализа явствует, что в зависимости от значения средней объемной доли новой фазы в сплаве $\bar{\rho}$ среднее истощение $\Delta C(\bar{\rho})$ и, соответственно, эффективная движущая сила превращения $\Delta g_{\text{эф}}(\bar{\rho})$ будут различны (рисунок 3). Это, в свою очередь, приводит к различным зависимостям как $\Delta G_{\text{эф}}(r, \bar{\rho})$, так и $f(r)$.

Выражение (26) позволяет сделать качественный вывод относительно вида функции распределения $f(r)$ для различных значений $\bar{\rho}$. При малых $\bar{\rho}$ функция $f(r)$ будет немонотонной с минимумом (по аналогии $\Delta G_{\text{эф}}(r, \bar{\rho})$ с $\Delta G_{\text{эф}}(r_0)$ для $\rho \approx 0$ на рисунке 3). Для больших $\bar{\rho} > \bar{\rho}_{\text{кр}}$ функция $f(r)$ должна быть убывающей, а $\Delta G_{\text{эф}}(r, \bar{\rho})$ возрастающей (по аналогии с $\Delta G_{\text{эф}}(r_0)$ для $\rho > \rho_{\text{кр}}$ на рисунке 3). Величина $\bar{\rho}_{\text{кр}}$ представляет собой предельное значение объемной доли новой фазы, когда эффективная движущая сила превращения в формулах (24-25) меняет знак, $\Delta g_{\text{эф}}(\bar{\rho}_{\text{кр}}) = 0$:

$$\bar{\rho}_{\text{кр}} = 1 + \frac{\left. \frac{\partial g_0(C)}{\partial C} \right|_{C_p} \cdot (C_0 - C_n)}{g_n(C_n(\bar{\rho}_{\text{кр}})) - g_0(C_p(\bar{\rho}_{\text{кр}}))}$$

Максимально значение $\bar{\rho}$ может быть оценено из условия выгодности превращения в сплаве с одним центром нуклеации, когда $\rho = \rho_{\text{кр}}$. Если же сплав полностью истощен компонентом, образующим зародыши новой фазы, то тогда согласно (4) $C_p = 0$, $\rho = C_0/C_n$.

Таким образом, конкурентное зародышеобразование новой промежуточной фазы в пересыщенном сплаве должно характеризоваться распределением по размерам имеющим вид на рисунке 6.

Таким образом, мы получили, что существует возможность нахождения оптимальной функции распределения $f(r)$ зародышей по размерам в рамках общей вариационной задачи нахождения оптимальной точки фазового превращения первого рода, определяющего функционал Гиббса превращения, где существенен вклад мезознтропии в энергию всей системы. Последнее может иметь место при достаточно высоких температурах. Предметом наших последующих исследований станет количественный детальный анализ различных случаев решений уравнений (20-21), позволяющих найти оптимальные значения числа центров N_c поставленной задачи множественной нуклеации.

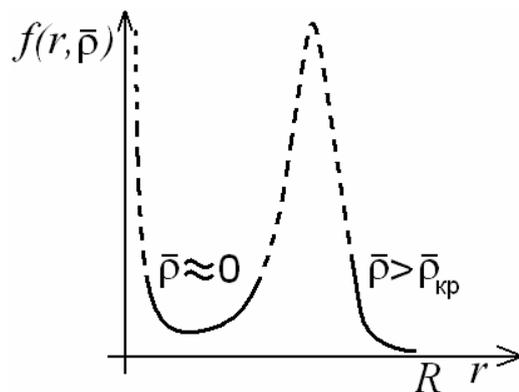


Рис. 6 Поведение функции $f(r)$ для различных значений средней объемной доли новой фазы $\bar{\rho}$ при множественной нуклеации. Прерывистая линия соединяет два предельных случая: при $\bar{\rho} \approx 0$ и распределение с $\bar{\rho} > \bar{\rho}_{кр}$.

- 1 Koster U. Micromechanisms and kinetics of crystallization below the glass transition temperature. / Dynamic aspects of structural change in liquids and glasses: Annals of the New York Academy of Sciences. Edited by C. Austen Angell & Martin Goldstein. - New York, 1986. - Vol. 484. -P. 39 -53.
- 2 Blatter A., Gfeller J., Allmen M. Crystal to amorphous transformation in spontaneously vitrified Cr-Ti alloys. // Journal of the Less-Common Metals. - 1987. - Vol. 50, № 26 - P. 1873-1885.
- 3 Blatter A., Gfeller J., Allmen M. Structure and transformation kinetics in spontaneously vitrified Cr-Ti alloys. // Journal of the Less-Common Metals. - 1988. - Vol. 140. - P. 317-325.
- 4 Beyers R. & Sinclair R. Metastable phase formation in titanium-silicon thin films. // J. Appl. Phys. - 1985. - Vol. 57, № 12. - P. 5240-5245.
- 5 Rozhanskii N. V., Lifshits V. O., Akimov A. G. TEM study of the formation of silicides in the reaction of Ni-Nb films with Si. // Phys. Stat. Sol. - 1992. - Vol. 133. - P. 95-105.
- 6 Early stages of decomposition in Al-Ag and Al-Cu. / A. Malik, B. Schonfeld, G. Kostorz, W. Buhner, J. S. Pedersen // Z. Metallkd: Edited by Carl Hanser Verlag, Munchen. - 1997. - Vol. 88, № 8. - P. 625-629.
- 7 Чуистов К. В. О природе начальных стадий распада пересыщенных твердых растворов. II. Спинодальный распад или зародышеобразование (обзор). // МФИHT. - 1995. - Т.17, № 4(6). - С. 3-19.
- 8 Серебряков А. В. О переходах из кристаллического и жидкого в аморфное состояние. // МФИHT. - 1991. - Т.13, № 5. - С. 115-121.
- 9 Kelton K. F. A new model for nucleation in bulk metallic glasses. // Philosophical Magazine Letters. - 1998. - Vol. 77, №6 - P. 337-343.
- 10 Гусак А. М., Ширинян А. С. О возможности промежуточных метастабильных состояний при распаде сплава. // МФИHT. - 1998. - Т.20, № 6. - С. 40-45.
- 11 Shirinyan A. S., Gusak A. M., Desre P. J. Nucleation and growth in nanometric volumes. // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. - 2000. - Vol.7 - P.17-40. - <http://www.scientific.net/jmnm>.
- 12 Shirinyan A.S., Wautelet M. Phase separation in nanoparticles. // Nanotechnology. 2004. - Vol. 15. - P. 1720-1731. - <http://stacks.iop.org/Nano/15/1720>.
- 13 Shirinyan A., Wautelet M., Belogorodsky Y. Solubility diagram of Cu-Ni nanosystem. // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2006. - Vol. 18. - P. 2537-2551. - <http://stacks.iop.org/JPhysCM/18/2537>.

Одержано редакцією 8.01.2008
 Прийнято до публікації 15.01.2008