

PACS numbers: 64.70.Kb, 64.75.+g, 66.30.Dn, 66.30.Ny, 68.35.Fx, 81.30.Mh

Кінетика латерального розростання острівців проміжної фази на початковій стадії реакційної дифузії

М. О. Пасічний, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет, кафедра теоретичної фізики,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

Проаналізовано заростання інтерфейсу реагуючих компонентів $A|B$ острівцем інтерметаліду A_1B_1 при замороженій об'ємній дифузії. Ріст відбувається завдяки дифузії вздовж рухомих міжфазних меж $A|A_1B_1$ і $B|A_1B_1$. Показано, що в багатьох випадках «хімічна» рушійна сила дифузії вздовж міжфазних меж вносить більший вклад, ніж градієнт їх кривизни. Асимптотична товщина острівця визначається відношенням кінетичних факторів — коефіцієнта дифузії вздовж міжфазної межі та константи реакції.

Проанализировано зарастание интерфейса реагирующих компонентов $A|B$ островком интерметаллида A_1B_1 при замороженной объемной диффузии. Рост осуществляется за счет диффузии вдоль движущихся межфазных границ $A|A_1B_1$ и $B|A_1B_1$. Показано, что во многих случаях «химическая» движущая сила диффузии вдоль межфазных границ вносит больший вклад, чем градиент их кривизны. Асимптотическая толщина островка определяется отношением кинетических факторов — коэффициента диффузии вдоль межфазной границы и константы реакции.

Lateral growth of intermetallic A_1B_1 island along the $A|B$ interface (just after nucleation) at frozen bulk diffusion is considered. The growth proceeds due to the diffusion along moving interphase boundaries $A|A_1B_1$ and $B|A_1B_1$. As shown in many cases, the input of 'chemical' driving force of diffusion along interphase boundaries is larger than gradient of curvature of interphase boundaries. Asymptotical thickness of island is determined by a ratio of kinetic factors—diffusivity along interphase boundary and reaction constant.

Ключові слова: реакційна дифузія, латеральний ріст, інтерметалід, міжфазна межа.

(Отримано 30 липня 2004 р.)

1. ВСТУП

На початкових етапах реакційної дифузії часто фіксується швидкий ріст проміжних фаз. Зокрема, в експериментах з диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на діаграмах чітко фіксуються два піки [1–3], які вказують на дві стадії процесу. Автори [2, 3] перший пік пояснюють етапом нуклеації і латерального росту проміжної фази, другий — нормальним ростом прошарку нової фази. В експериментальних роботах [4, 5] виявлено, що після етапу латерального росту прошарок новоутвореної фази має товщину 7–8 нм, суттєво більшу від розміру критичного зародка. Латеральний ріст значно швидший від нормального росту зерен, а отже ці два етапи відбуваються за різними механізмами. Нуклеація і латеральний ріст (рис. 1, *а*, *б*) відбуваються переважно за рахунок дифузії компонентів, необхідних для утворення нової фази, по рухомих межах між новою та вихідними фазами. Даний механізм подібний до дифузійно-індукованої міграції меж (ДІММ). Нормальний ріст лімітується більш повільним механізмом — дифузією через об'єм нової фази, а при низьких температурах, коли об'ємна дифузія заморожена, ріст можливий лише за рахунок дифузії компонентів по міжзеренних межах прошарку новоутвореної фази (рис. 1, *в*).

Аналіз латерального етапу росту детально розглянуто в роботах [6–8]. Автори [6] розглядають процес росту інтерметаліду при перитектоїдній реакції, однак рушійною силою росту нової фази вважається кривизна міжфазної межі (МФМ), тоді як концентра-

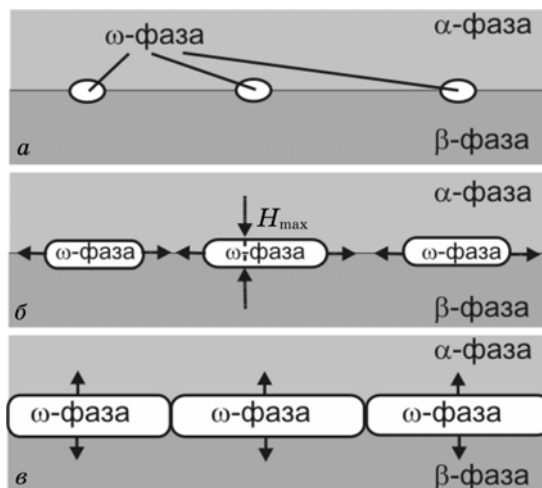


Рис. 1. Схема розростання острівців ω -фази на межі між α - і β -фазами: *а* — нуклеація, *б* — латеральний ріст, *в* — нормальний ріст.

ційний профіль вздовж неї не враховується. Автори аргументують це тим, що впорядковані фази мають дуже вузьку область гомогенності і зміною концентрації на самій межі можна знехтувати. Однак справжньою рушійною силою дифузії є не концентраційний градієнт, а різниця хімічних потенціалів, і для інтерметалідних фаз (в області гомогенності) ця різниця змінюється суттєво (добуток малого інтервалу концентрацій на дуже великий термодинамічний множник дає помітний перепад хімічного потенціалу). Тому, на нашу думку, «хімічною» рушійною силою дифузії вздовж МФМ нехтувати не можна. В роботах [7, 8] враховано як градієнт кривизни МФМ, так і концентраційний градієнт вздовж неї та виконано чисельний аналіз для моделі острівкоподібного росту інтерметаліду при реакційній дифузії.

В даній роботі ми розглянемо випадок чисто «хімічної» рушійної сили і проаналізуємо область застосування даної моделі. Більше того, як буде показано нижче, в деяких випадках саме ця рушійна сила може виявитися вирішальною.

2. ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ

Розглянемо процес утворення інтерметалідної фази ω на межі між чистими компонентами A (α -фаза) і B (β -фаза). Нехай температура настільки низька, що дифузія в об'ємах α , β та ω заморожена, але може відбуватися вздовж рухомих міжфазних меж $\alpha|\omega$ і $\beta|\omega$. Міжфазна межа — це прошарок, що має певну товщину δ і концентрацію, близьку до концентрації нової фази. Дифузію вздовж МФМ розглядатимемо (аналогічно схемі Кана для коміркового розпаду) як «поверхневу» дифузію на поверхні ω -фази, тобто коли з рухом МФМ концентрація компонентів дістається проміжній фазі «у спадок» (заморожується).

Аналогічно роботам [6–8] розглянемо симетричний випадок, коли фаза ω має стехіометрію 1:1 ($c_\omega = 1/2$), поверхневі натяги $\sigma_{\alpha\omega}$ і $\sigma_{\beta\omega}$ однакові ($\sigma_{\alpha\omega} = \sigma_{\beta\omega} \equiv \sigma_\omega$) і дифузія вздовж МФМ $\alpha|\omega$ і $\beta|\omega$ відбувається з однаковою швидкістю. В силу симетрії на потрібному стику $\alpha|\beta|\omega$ концентрація компонента B на МФМ (зі сторони ω -фази) мусить бути $c_\omega = 1/2$.

На плоских ділянках МФМ рівноважні концентрації визначаються правилом спільної дотичної і рівні: $c_{\alpha|\omega} = c_\omega - \Delta c_\omega/2$ між фазами α та ω ; $c_{\beta|\omega} = c_\omega + \Delta c_\omega/2$ між фазами β та ω , Δc_ω — інтервал гомогенності ω -фази (рис. 2). Вказаний перепад концентрацій відповідає перепаду приведенного хімпотенціалу

$$\tilde{\mu} = \mu_B - \mu_A = \frac{\partial g}{\partial c},$$

який і є рушійною силою дифузії вздовж МФМ.

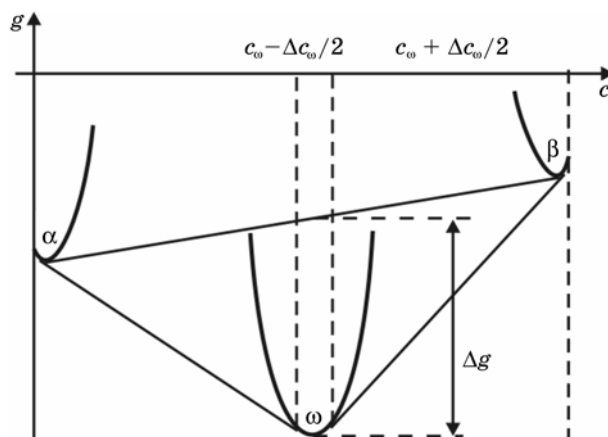


Рис. 2. Залежності потенціалів Гіббса (на один атом) для інтерметалідної фази ω і вихідних фаз α та β . Спільні дотичні визначають рівноважні концентрації між фазами ω , α і β та інтервал гомогенності фази ω . Величина Δg визначає стимул перетворення $\alpha + \beta \rightarrow \omega$.

За рахунок дифузії вздовж МФМ виникатимуть концентрації, відмінні від рівноважних. В результаті цього буде відбуватися рух межі з «замуровуванням» атомів в нову фазу.

Виходячи з умов задачі, МФМ буде мати центр симетрії (центр зародка), який ми приймаємо за початок системи координат, вісь абсцис спрямуємо вздовж плоского інтерфейсу $\alpha|\beta$. В цьому випадку достатньо розглянути частину МФМ, обмежену однією координатною чвертю. Для прикладу візьмемо частину МФМ між α -та ω -фазами, що розташована у II координатній чверті, і надалі

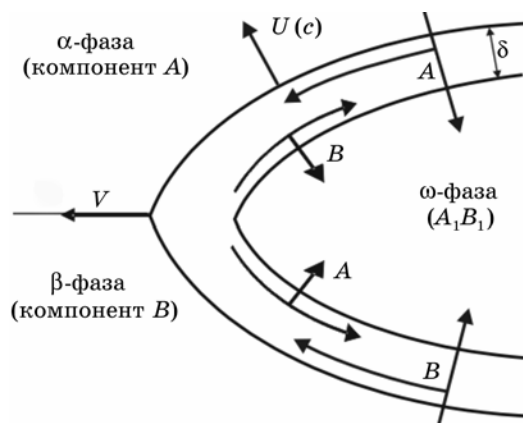


Рис. 3. Схема міжфазної межі та потоків компонентів.

будемо працювати тільки з нею.

Концентрація на межі може змінюватися двома шляхами: перший — дифузійні потоки вздовж МФМ, другий — рух межі (рис. 3). Зміна концентраційного профілю $c(l, t)$ вздовж рухомої межі описується рівнянням (1), що формально відповідає закону збереження речовини:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{n} \frac{\partial j}{\partial l} - \frac{cU}{\delta}, \quad (1)$$

де j — потік компонента B вздовж межі, l — криволінійна координата, що відраховується від точки контакту $\alpha|\beta|\omega$ вздовж МФМ в напрямі $\alpha|\omega$.

Швидкість руху межі $U(c)$ в напрямку нормалі до МФМ вважатимемо пропорційною різниці між локальною концентрацією на межі c і рівноважною концентрацією ω -фази (при $\alpha|\omega$ контакті) $c_{\omega|\alpha}$ [7, 8]:

$$U(c) = k(c - c_{\omega|\alpha}), \quad (2)$$

тут k — константа реакції.

Для випадку, коли рушійною силою дифузії вздовж МФМ є тільки градієнт концентрації (пропорційний градієнту хімпотенціалу), вираз для потоку матиме вигляд

$$j = j_{\text{хим}} = -n\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial l}, \quad (3)$$

де \tilde{D} — приведений коефіцієнт дифузії, явний вигляд якого буде проаналізовано нижче.

Для дуже вузької області гомогенності фази приведений коефіцієнт дифузії формально прямує до нескінченності (за рахунок термодинамічного фактора), а градієнт концентрації до нуля, але при цьому потік залишається скінченним [9, 10].

3. РЕЗУЛЬТАТИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Еволюцію МФМ проаналізовано на основі комп'ютерної моделі, основні положення якої наведено нижче. Представимо МФМ дискретною множиною ділянок, кожна з яких характеризується порядковим номером i , середнім значенням концентрації $c(i)$ та координатами її центра. Зміна концентрації для кожної i -ї ділянки визначається чисельним розв'язком рівняння (1) в кінцевих різницях. Одночасно здійснюється рух ділянки у напрямку нормалі до дотичної зі швидкістю, визначеною виразом (2). Для чисельного розв'язку задачі використано нові змінні: $\zeta = l/M$ — безроз-

мірна криволінійна координата, де

$$M = \sqrt{\frac{\bar{D}\delta}{k}},$$

$\tau = k/\delta t$ — безрозмірний час. Відповідно всі просторові координати необхідно розглядати у новій безрозмірній системі координат. Криволінійна координата ζ відраховується від точки потрійного стику ($\zeta = 0$) і обмежується довжиною МФМ $\zeta_{\max}(\tau)$ у даній координатній чверті.

В нових змінних рівняння (1) набуде вигляду

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial \zeta^2} - c(c - c_{\omega|\alpha}). \quad (4)$$

Швидкість у безрозмірній формі

$$u = \frac{\delta}{M}(c - c_{\omega|\alpha}). \quad (5)$$

Чисельний розв'язок задачі (4), (5) було здійснено з крайовими умовами

$$c(\zeta = 0) = 0,5, \quad \theta(\zeta = 0) = \pi/4,$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=\zeta_{\max}(\tau)} = 0, \quad \theta(\zeta = \zeta_{\max}(\tau)) = 0,$$

де θ — кут між віссю абсцис та дотичною до МФМ.

За початкову форму МФМ взято відрізок довжиною $\zeta_{\max}(\tau = 0) < 1$, що відтинає на осях абсцис і ординат певну відстань. Як початковий концентраційний профіль вздовж МФМ $c(\zeta, \tau = 0)$ було вибрано лінійну залежність по ζ від $c(\zeta = 0) = c_{\omega}$ до $c(\zeta = \zeta_{\max}) = c_{\omega|\alpha}$.

На основі комп'ютерних експериментів виявлено наступні характерні особливості кінетики МФМ. Незалежно від початкових умов відбувається вихід процесу на квазістаціонарний режим. При цьому концентраційний профіль $c(\zeta)$ і форма МФМ $Y(\zeta)$ залишаються незмінними відносно точки $\zeta = 0$. В області $\zeta \gg 1$ стає постійною товщина острівця ω -фази. Точка потрійного стику ($\zeta = 0$) рухається з постійною швидкістю, що призводить до лінійного зростання об'єму нової фази.

На рис. 4 зображено профіль МФМ та пересичення, отримані за допомогою описаної вище моделі в момент часу $\tau = 3,8 \cdot 10^4$ для параметрів: $\Delta\zeta = 0,1$; $\Delta\tau = 2 \cdot 10^{-4}$; $\delta/M = 0,05$.

Однак було виявлено, що асимптотична товщина залежить від ступеня дискретизації МФМ $\Delta\zeta$. При збільшенні точності схеми

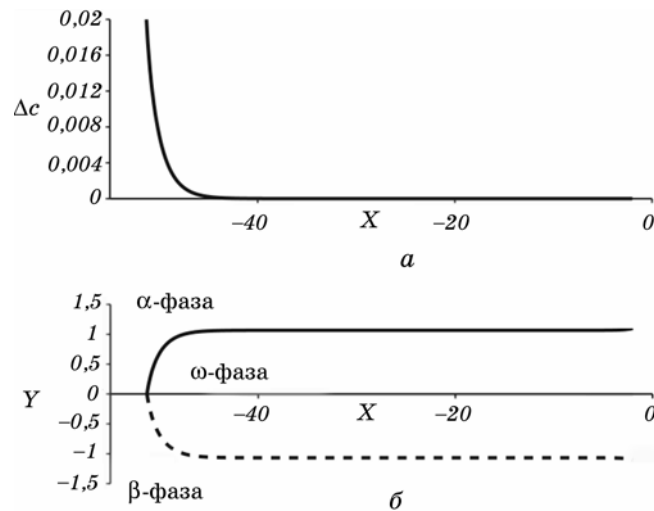


Рис. 4. Результат комп'ютерної моделі: *a* — залежність пересичення на МФМ від координати; *б* — форма МФМ, неперервною лінією показано МФМ між α та ω (отриману чисельно), пунктирною — МФМ між α та β (побудована симетрично до МФМ $\alpha|\omega$). Залежності приведені для $\tau = 3,8 \cdot 10^4$ при $\Delta\zeta = 0,1$; $\Delta t = 2 \cdot 10^{-4}$; $\delta/M = 0,05$.

(зменшенні $\Delta\zeta$) асимптотична товщина зменшується, прямуючи до певного значення. Для коректного чисельного аналізу зменшення $\Delta\zeta$ потребує зменшення кроку по часу Δt , що, в свою чергу, призводить до зростання реального машинного часу і робить неможливим отримання асимптотичних значень задачі при проведенні розрахунків на персональному комп'ютері. Однак для квазістаціонарного випадку виявилось можливим отримати аналітичний розв'язок.

4. АНАЛІТИЧНИЙ РОЗВ'ЯЗОК КВАЗІСТАЦІОНАРНОГО ВИПАДКУ

Для квазістаціонарного випадку рівняння (1) перетворюється в диференціальне рівняння другого порядку відносно $c(l, t)$

$$\tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} = \frac{k}{\delta} c (c - c_{\omega|\alpha}).$$

Відносно пересичення $\Delta c \equiv c - c_{\omega|\alpha}$ отримуємо

$$\frac{\partial^2 (\Delta c)}{\partial l^2} = \frac{k}{\tilde{D}\delta} (c_{\omega|\alpha} + \Delta c) \Delta c.$$

Для інтерметалідних фаз характерною є дуже вузька область гомогенності $\Delta c \ll c_{\omega\alpha}$, тому $(c_{\omega\alpha} + \Delta c) \approx c_{\omega}$ і ми отримуємо

$$\frac{\partial^2 (\Delta c)}{\partial l^2} = \frac{1}{L^2} \Delta c, \quad (6)$$

де $L = \sqrt{\frac{\tilde{D}\delta}{kc_{\omega}}}$ — характерна довжина процесу.

Диференціальне рівняння (6) з граничними умовами

$$\Delta c|_{l=0} = c_{\alpha\beta} - c_{\omega\alpha} = \frac{\Delta c_{\omega}}{2}, \quad \Delta c|_{l \rightarrow \infty} = 0$$

має аналітичний розв'язок

$$\Delta c = \frac{\Delta c_{\omega}}{2} e^{-\frac{l}{L}}. \quad (7)$$

Строго кажучи, цей розв'язок справедливий лише для острівця нескінченної довжини, але фактично ми можемо його використовувати для скінченних острівців з $l_{\max} \gg L$.

5. АСИМПТОТИЧНА ТОВЩИНА ОСТРІВЦЯ

Виберемо систему відліку, початок координат якої співпадає з точкою контакту $\alpha|\beta|_{\omega}$ фаз ($l = 0$). В квазістаціонарному випадку ця система рухається відносно лабораторної системи з певною постійною швидкістю V , але форма межі $y(l)$ і концентраційний профіль $c(l)$ вздовж неї залишатимуться постійними. Тому кожна фізично мала ділянка МФМ має миттєву швидкість $V'(l)$, спрямовану по дотичній до межі (рис. 5).

Згідно з правилом додавання швидкостей

$$\sin \theta = \frac{U(l)}{V} = \frac{k\Delta c(l)}{V}.$$

В точці $l = 0$ отримуємо

$$V = \frac{k\Delta c_{\omega}}{2 \sin \theta_0},$$

тоді

$$\sin \theta = \sin \theta_0 \exp\left(-\frac{l}{L}\right). \quad (8)$$

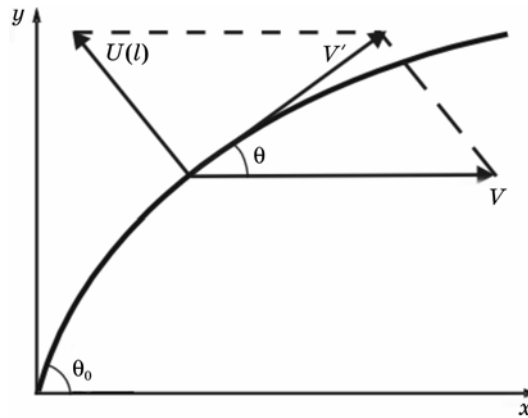


Рис. 5. Правило додавання швидкостей у системі відліку рухомої МФМ.

Кут θ_0 визначається умовою механічної рівноваги для трьох фаз в точці потрійного стику. В нашому випадку

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\omega} \cos \theta_0 + \sigma_{\beta\omega} \cos \theta_0 = 2\sigma_{\omega} \cos \theta_0 ,$$

відповідно

$$\sin \theta_0 = \sqrt{1 - \frac{1}{4}\gamma^2} , \quad (9)$$

де $\gamma = \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\omega}}$.

Знайдемо залежність $y(l)$ інтегруванням

$$y(l) = \int_0^l \sin \theta dl = L \sin \theta_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{l}{L}\right) \right) ,$$

тоді асимптотична товщина острівця нової фази в області, що початково належала α -фазі:

$$H_{\alpha} = \lim_{l \rightarrow \infty} y(l) = L \sin \theta_0 = \sqrt{\frac{\tilde{D}\delta}{kc_{\omega}}} \sin \theta_0 .$$

В симетричному випадку повна товщина острівця

$$H_{\max} = 2H_{\alpha} = \sqrt{\frac{\tilde{D}\delta}{kc_{\omega}}} (4 - \gamma^2) . \quad (10)$$

Цікавим є те, що в новій фазі утворюється «заморожений» про-

філь концентрації, в якому концентрація змінюється лінійно в напрямі, перпендикулярному до початкового контакту $\alpha|\beta$:

$$c(y) = c_0 - \frac{\Delta c_0}{H_{\max}} y.$$

Таким чином, в нашій моделі асимптотична товщина прошарку фази визначається характерним розміром L , який в свою чергу є комбінацією кінетичних параметрів \tilde{D} і k . Корисно проаналізувати, як поводить себе ця комбінація, коли інтервал гомогенності проміжної фази прямує до нуля. Коефіцієнт взаємної дифузії на МФМ може мати різну форму, але в усіх випадках він пропорційний другій похідній $\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}$, яка прямує до нескінченності при Δc , що прямує до нуля [10]. Константа реакції k теж пропорційна такій же другій похідній.

6. ОБЛАСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ

В моделі ми припустили, що кривизною межі можна знехтувати. Для перевірки даного припущення проаналізуємо відношення потоків $j_{\text{др}}$ (викликаною градієнтом кривизни) та $j_{\text{хім}}$ (викликаною градієнтом концентрації) у квазістаціонарному наближенні.

В загальному випадку:

$$j_{\text{др}} \sim \frac{\partial \rho}{\partial l}, \quad j_{\text{хім}} \sim \frac{\partial c}{\partial l}.$$

Для оцінки відношення використаємо форму межі, отриману аналітично без врахування градієнта кривизни. Відповідно до геометрії задачі, кривизна межі

$$\rho = -\frac{d\theta}{dl}.$$

Враховуючи співвідношення (8)

$$\cos \theta d\theta = -\frac{\sin \theta_0}{L} \exp\left(-\frac{l}{L}\right) dl = -\frac{\sin \theta}{L} dl.$$

Відповідно

$$\rho = \frac{\text{tg}\theta}{L},$$

тоді градієнт кривизни

$$\frac{\partial \rho}{\partial l} = -\frac{\sin \theta}{L^2 \cos^3 \theta}. \quad (11)$$

Згідно з (7) градієнт концентрації матиме вигляд

$$\frac{\partial c}{\partial l} = -\frac{\Delta c_\omega}{2L} \exp\left(-\frac{l}{L}\right). \quad (12)$$

Для коректного обчислення $j_{др}$ та $j_{хім}$ необхідно врахувати факт збереження об'єму

$$0 = \frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial (j_A + j_B)}{\partial l} + (0 - c_B) \frac{u}{\delta} + (1 - c_A) \frac{u}{\delta} = -\frac{\partial}{\partial l} (j_A + j_B),$$

з урахуванням граничної умови на $l \rightarrow \infty$ маємо

$$j_A + j_B = \text{const} = 0. \quad (13)$$

Умова (13) може забезпечуватися різними шляхами [11, 12]. Нижче розглянуто випадки вирівнювання потоків за рахунок: 1) «осмотичного» тиску, 2) термодинамічної сили, 3) ефекту «Кіркендала».

6.1. Випадок 1 — «осмотичний» тиск

Якщо вирівнювання потоків відбувається за рахунок «осмотичного» тиску p , потоки компонентів матимуть вигляд

$$j_A = -\frac{L_A}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} (\nabla \mu_A + \Omega_A \nabla p), \quad j_B = -\frac{L_B}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} (\nabla \mu_B + \Omega_B \nabla p),$$

де

$$\mu_A = \mu_A^0 + \frac{\sigma_\omega \Omega_A}{R}, \quad \mu_B = \mu_B^0 + \frac{\sigma_\omega \Omega_B}{R}$$

— хімічні потенціали компонентів A і B , які враховують радіус кривизни МФМ; Ω_A, Ω_B — атомні об'єми. З умови (13) отримуємо

$$\nabla p = -\frac{L_A \nabla \mu_A + L_B \nabla \mu_B}{L_A \Omega_A + L_B \Omega_B},$$

відповідно

$$j_B = -\frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{L_A L_B}{L_A \Omega_A + L_B \Omega_B} (\Omega_A \nabla \mu_B - \Omega_B \nabla \mu_A).$$

Легко переконатися, що для даного випадку

$$\Omega_A \nabla \mu_B - \Omega_B \nabla \mu_A = \Omega_A \nabla \mu_B^0 - \Omega_B \nabla \mu_A^0.$$

Використаємо співвідношення Гіббса–Дюгема

$$\nabla \mu_A^0 = -\frac{c_B}{c_A} \nabla \mu_B^0, \quad \nabla \mu_B^0 = c_A \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \nabla c_B$$

та коефіцієнти Онзагера в явному вигляді

$$L_A = \frac{c_A D_A^*}{k_B T}, \quad L_B = \frac{c_B D_B^*}{k_B T}$$

де D_A^* , D_B^* — коефіцієнти дифузії мічених атомів, k_B — стала Больцмана, T — температура. Остаточно отримуємо

$$j_B = -\frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \frac{D_A^* D_B^* (c_A \Omega_A + c_B \Omega_B)}{c_A D_A^* \Omega_A + c_B D_B^* \Omega_B} \nabla c_B. \quad (14)$$

У виразі для потоку (14) відсутній градієнт кривизни. Відповідно

$$\frac{j_{\text{др}}}{j_{\text{хім}}} = 0.$$

Отже, у випадку вирівнювання потоків за рахунок «осмотичного» тиску, вплив градієнта кривизни МФМ взагалі відсутній.

Згідно з (14) приведений коефіцієнт дифузії матиме явний вигляд

$$\tilde{D} = \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \frac{D_A^* D_B^* (c_A \Omega_A + c_B \Omega_B)}{c_A D_A^* \Omega_A + c_B D_B^* \Omega_B}. \quad (15)$$

6.2. Випадок 2 — термодинамічна сила

Припустимо, що рівність потоків виконується за рахунок появи деякої термодинамічної сили F , однакової для атомів обох сортів. Тоді

$$j_A = -\frac{L_A}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} (\nabla \mu_A - F), \quad j_B = -\frac{L_B}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} (\nabla \mu_B - F).$$

Враховуючи умову (13), знайдемо вигляд термодинамічної сили

$$F = \frac{L_A \nabla \mu_A + L_B \nabla \mu_B}{L_A + L_B}.$$

Після перетворень, аналогічних приведеним в п. 6.1, отримуємо

$$j_B = - \frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{D_B^* D_A^*}{c_A D_A^* + c_B D_B^*} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \nabla c_B - \sigma_\omega (\Omega_B - \Omega_A) \nabla \rho \right). \quad (16)$$

У виразі для потоку (16) можна чітко відокремити дві складові:

$$j_{\text{хім}} = - \frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \frac{D_B^* D_A^*}{c_A D_A^* + c_B D_B^*} \nabla c_B, \quad (17)$$

$$j_{\text{др}} = - \frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \sigma_\omega \frac{D_B^* D_A^* (\Omega_B - \Omega_A)}{c_A D_A^* + c_B D_B^*} \nabla \rho. \quad (18)$$

Враховуючи, що відношення $j_{\text{др}}/j_{\text{хім}}$ набуватиме максимального значення при $\theta = \theta_0$ і згідно з (10)–(12) та співвідношенням

$$\Delta c_\omega \left. \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \right|_{c_\omega} \approx \int_{\Delta c_\omega} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} dc = \frac{\Delta g}{c_\omega (1 - c_\omega)},$$

отримуємо

$$\frac{j_{\text{др}}}{j_{\text{хім}}} = \frac{8 \sigma_\omega (\Omega_B - \Omega_A) c_\omega (1 - c_\omega) \sqrt{4 - \gamma^2}}{H_{\text{max}} \Delta g \gamma^2}. \quad (19)$$

Враховуючи (10), можна сформулювати умову, за якої вкладом градієнта кривизни можна знехтувати ($j_{\text{др}}/j_{\text{хім}} \ll 1$):

$$\frac{\tilde{D} (\Delta g)^2}{k} \gg \frac{(4 - \gamma^2) (8 \sigma_\omega \Delta \Omega (1 - c_\omega))^2 c_\omega^3}{\delta \gamma^6}. \quad (20)$$

Експерименти з мультишарами дають значення $H_{\text{max}} \approx 10^{-8}$ м. При розумних оцінках інших параметрів ($\sigma_\omega \approx 10^{-1}$ Дж/м², $\Delta \Omega \approx 10^{-30}$ м³, $\Delta g \approx 10^{-20}$ Дж, $\gamma \approx 1$) отримуємо

$$\frac{j_{\text{др}}}{j_{\text{хім}}} \approx \frac{8 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-30} \cdot 0,25 \cdot 1,7}{10^{-8} \cdot 10^{-20}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \ll 1. \quad (21)$$

Оцінка відношення (19) підтверджує припущення про те, що у випадку появи вирівнюючої термодинамічної сили вкладом градієнта кривизни МФМ в рушійну силу можна знехтувати.

В даному випадку, відповідно до (17), приведений коефіцієнт взаємної дифузії матиме вигляд виразу Ернста–Планка чи Назарова–Гурова:

$$\tilde{D} = \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \frac{D_B^* D_A^*}{c_A D_A^* + c_B D_B^*}. \quad (22)$$

6.3. Випадок 3 — «ефект Кіркендала»

Якщо вирівнювання потоків забезпечується механізмом типу «ефекту Кіркендала» на МФМ, тобто виникненням вирівнюючих конвективних потоків, потоки компонентів матимуть вигляд

$$j_A = -\frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} (L_A \nabla \mu_A + c_A v), \quad j_B = -\frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} (L_B \nabla \mu_B + c_B v).$$

З умови (13) отримуємо $v = L_A \nabla \mu_A + L_B \nabla \mu_B$.

Після перетворень отримуємо

$$j_B = -\frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \times \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \nabla c_B + \sigma_\omega (\Omega_B D_B^* - \Omega_A D_A^*) \nabla \rho \right). \quad (23)$$

У виразі (23) відокремимо потоки

$$j_{\text{хім}} = -\frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \nabla c_B, \quad (24)$$

$$j_{\text{др}} = \frac{1}{c_A \Omega_A + c_B \Omega_B} \frac{c_A c_B}{k_B T} \sigma_\omega (\Omega_B D_B^* - \Omega_A D_A^*) \nabla \rho. \quad (25)$$

Відношення потоків має вигляд

$$\frac{j_{\text{др}}}{j_{\text{хім}}} = \frac{8 \sigma_\omega (\Omega_B D_B^* - \Omega_A D_A^*) c_\omega (1 - c_\omega) \sqrt{4 - \gamma^2}}{H_{\text{max}} \Delta g (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \gamma^2}. \quad (26)$$

Аналогічно попередньому випадку сформулюємо умову, за якої вкладом градієнта кривизни можна знехтувати:

$$\frac{\tilde{D}(\Delta g)^2}{k} \gg \frac{(4 - \gamma^2) (8 \sigma_\omega (\Omega_B D_B^* - \Omega_A D_A^*) (1 - c_\omega))^2 c_\omega^3}{\delta (c_A D_B^* + c_B D_A^*)^2 \gamma^6}. \quad (27)$$

Оцінимо відношення (26), прийнявши $\frac{(\Omega_B D_B^* - \Omega_A D_A^*)}{(c_A D_B^* + c_B D_A^*)} \approx 10^{-30} \text{ м}^3$:

$$\frac{j_{\text{др}}}{j_{\text{хім}}} \approx 10^{-3} \ll 1. \quad (28)$$

Для даного випадку оцінка відношення потоків підтверджує припущення про те, що для асимптотичної стадії вкладом градієн-

та кривизни МФМ в рушійну силу можна знехтувати. Для даного механізму приведений коефіцієнт взаємної дифузії матиме вигляд

$$\tilde{D} = \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} (c_A D_B^* + c_B D_A^*). \quad (29)$$

7. ВИСНОВКИ

В роботі проаналізовано граничний випадок задачі ДІММ-подібного росту інтерметалідної фази за рахунок «хімічної» рушійної сили.

Знайдено залежність товщини прошарку нової фази від кінетичних параметрів системи

$$H_{\max} = \sqrt{\frac{\tilde{D}\delta}{k c_0} (4 - \gamma^2)}, \quad \gamma = \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_0}.$$

Вклад градієнта кривизни в потоки вздовж МФМ і відповідний вплив на кінетику розростання залежать від конкретного механізму вирівнювання потоків. В більшості випадків на стадії латерального росту впорядкованих фаз «хімічна» рушійна сила дифузії вздовж міжфазних меж, викликана концентраційним градієнтом, більш вагома, ніж рушійна сила, викликана градієнтом кривизни міжфазної межі.

ПОДЯКИ

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України та за підтримки фонду U.S. Civilian Research and Development Foundation (CRDF, грант # UE1-2523-CK-03)

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. Emeric, C. Bergman, G. Glugnet et al., *Philos. Mag. Lett.*, **78**, No. 2: 77 (1998).
2. C. Michaelsen, K. Barmak, and T. P. Weihs, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, No. 23: 3167 (1997).
3. J. M. Rickman, W. S. Tong, and K. Barmak, *Acta Mater.*, **45**, No. 3: 1153 (1997).
4. G. Lucadamo, K. Barmak, S. Hyun et al., *Mater. Lett.*, **39**, No. 5: 268 (1999).
5. G. Lucadamo, K. Barmak, D. T. Carpenter et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **562**: 159 (1999).
6. L. Klinger, Y. Brehet, and G. Purdy, *Acta Mater.*, **46**, No. 8: 2617 (1998).
7. G. Lucenko and A. Gusak, *Bull. Cherkasy State Univ. Phys.*, **37–38**: 145 (2001–2002).

8. G. Lucenko and A. Gusak, *Microelectron. Eng.*, **70**: 529 (2003).
9. А. М. Гусак, А. О. Богатырев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **16**, № 9: 28 (1994).
10. А. М. Гусак, К. П. Гуров, *Металлофизика*, **10**, № 4: 116 (1988).
11. Б. С. Бокштейн, С. Э. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах* (Москва: Металлургия: 1974).
12. А. М. Гусак, А. О. Богатырев, Т. В. Запорожец и др., *Модели твердофазных реакций* (Черкассы: Изд-во ЧНУ: 2004).