

РОЛЬ НЕРІВНОВАЖНИХ ВАКАНСІЙ У ПРОЦЕСІ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ

Н.В. ТЮТЮННИК, А.М. ГУСАК

Черкаський національний університет

(Бульв. Шевченка, 81, Черкаси 18031; e-mail: nadushenka@ukr.net, amgusak@ukr.net)

УДК 539.219.3
© 2012

Загальноприйнята модель Кана–Хільярда для спінодального розпаду має принципову ваду, оскільки використовує наближення рівноважних вакансій, яке справедливе лише для процесів, характерна довжина яких суттєво більша за довжину вільного пробігу вакансій. Запропоновано схему врахування нерівноважного перерозподілу вакансій під час спінодального розпаду і його впливу на кінетику розпаду. На прикладі двовимірної системи проаналізовано ієрархію характерних часів еволюції морфології та концентрації у процесі спінодального розпаду.

1. Вступ

Початкові стадії спінодального розпаду елегантно описані Хілпертом [1] і Каном та Хільярдом [2] з урахуванням нелокальних взаємодій, що відповідають градієнтним членам у рівнянні для густини вільної енергії Гіббса для неоднорідних сплавів. З середини 90-х років ХХ ст. стало можливим експериментально досліджувати деталі структури сплавів при спінодальному розпаді за допомогою тривимірної атомної томографії [3]. Цей метод дає можливість одночасно вивчати структуру і розподіл концентрацій на атомному рівні. Кан і Хільярд (нижче – просто КХ) у своїй класичній теорії вивели оптимальні параметри ламелярної структури, враховуючи градієнтні члени і пружну енергію неоднорідного сплаву з використанням модифікованої термодинаміки, але стандартного кінетичного підходу, використовуючи схему Даркена [4] для опису дифузійного перерозподілу між ламелами. Основне припущення Даркена – тільки рівноважна концентрація вакансій скрізь і завжди. Можливий вплив нерівноважних дефектів на кінетику і результат спінодального розпаду було проаналізовано значно пізніше. Зокрема, спінодальний розпад у тон-

кій плівці з періодичним розподілом дислокації на поверхні був досліджений Ху та Ченом [5]. Вони розробили модель фазового поля для імітації впливу періодичного розподілу поверхневих дислокацій на процес спінодального розпаду в обмеженій плівці. Результати роботи [5] показали, що дислокаційні напруги викликають спрямований спінодальний розпад. Можливий вплив нерівноважних вакансій на спінодальний розпад був уперше (наскільки нам відомо) розглянутий у роботі [6]. Після робіт Назарова, Гурова та ін. [7–9] стало очевидним, що наближення Даркена спрацьовує тільки, якщо довжина вільного пробігу вакансій (від джерела до стоку) значно менша, ніж характерна дифузійна довжина задачі. Більш детальний аналіз цієї проблеми було представлено Фішером та Свободою [10]. В цій роботі концентрація вакансій збігається з рівноважною лише на поверхні багатоконцентного шару, який діє як ідеальне джерело і сток вакансій (в роботах [6, 8] джерела і стоки вакансій розглядаються як “розмазані” по об’єму). Кінетика релаксації вакансій при спінодальному розпаді врахована також у нещодавно запропонованому підході самоузгодженого середнього поля [11]. У випадку взаємної дифузії, характерна дифузійна довжина є просто шириною дифузійної зони. У разі спінодального розпаду, особливо на початковій стадії, характерна дифузійна довжина – це період ламелярної структури, тобто величина в межах десятків нанометрів. Ця величина помітно менша характерної довжини вільного пробігу вакансій у реальних сплавах, яка, як правило, має мікронний масштаб. Таким чином, під час опису виникнення ламелярної структури необхідно враховувати нерівноважний перерозподіл вакансій між ламелами, викликаний відмінностями парціальних коефіцієнтів дифузії компонентів. Дій-

сно, нехай рухливість атомів B більша, ніж A . Тоді при розділенні компонентів у процесі спінодального розпаду висхідний дифузійний потік атомів B , спрямований у бік смуги “майбутньої” бета-фази, повинен бути більшим, ніж зворотний потік атомів A в бік смуги “майбутньої” альфа-фази. Це означає, що повинен виникнути потік вакансій з бета-смуги в альфа-смугу. Отже, має виникнути пересичення по вакансіях в “майбутній” альфа-фазі і недосичення в “майбутній” бета-фазі, тобто виникає хвиля не тільки основних компонентів A , B , але й вакансій. Як побачимо нижче, за характерний час розпаду зайві вакансії не встигають всі піти на стоки, тобто в рівнянні дифузії не можна нехтувати локальними градієнтами концентрації вакансій. Згідно із загальним принципом демпфування Ле–Шательє–Брауна, виникнення нерівноважного розподілу вакансій повинно уповільнити процес розпаду. Конкретний механізм демпфування пов’язаний в даному випадку з так званим зворотним ефектом Кіркендалла [12]. У даній роботі обмежуємося спрощеним врахуванням стоків/джерел вакансій, вважаючи їх “розмазаними” по ґратці, а їх кінцеву потужність враховуємо середнім часом релаксації вакансій τ або довжиною вільного пробігу L_V . У другому розділі повторено основні ідеї класичного виведення КХ, доповнюючи його врахуванням нерівноважних вакансій. При цьому знаходимо, як змінюється оптимальний період ламелярної структури залежно від L_V . У третьому розділі ми відмовляємося від наближення лінійності і від одновимірності та досліджуємо спінодальний розпад у двовимірній моделі при довільних амплітудах концентраційних хвиль. При цьому знаходимо часові залежності характерної довжини неоднорідності та девіації концентрації від середнього значення при різних довжинах вільного пробігу вакансій. Ми переконалися, що кінетика спінодального розпаду визначається двома різними (хоч і взаємопов’язаними) процесами – зміна морфології (топології ізоконцентраційних ліній) і власне розшарування компонентів при даній морфології. При цьому кінцева потужність джерел і стоків вакансій дійсно виявляється важливим чинником для обох процесів (топологічного та концентраційного).

2. Лінійне наближення, одновимірний випадок

У цьому розділі обмежимося лише початковою стадією спінодального розпаду, коли амплітуди розшарування концентрацій набагато менші за одиницю, так що концентраційні хвилі можна вважати незалежними,

а всі кінетичні коефіцієнти сталими. Узагальнюючи відомі рівняння КХ з урахуванням локальних градієнтів концентрацій вакансій можна записати потоки компонентів у лабораторній системі координат так [6]:

$$\Omega I_B = -(c_A D_B^* + c_B D_A^*) \frac{c_A c_B}{kT} \nabla \mu_{ef} + \frac{c_A c_B (D_B^* - D_A^*)}{c_V} \nabla c_V, \quad (1)$$

$$\Omega I_V = (D_B^* - D_A^*) \frac{c_A c_B}{kT} \nabla \mu_{ef} - \frac{(c_B D_B^* + c_A D_A^*)}{c_V} \nabla c_V, \quad (2)$$

де I_B, I_V – добуток густини потоку атомів B та вакансій, відповідно, на атомний об’єм (ці добутки мають розмірність швидкості), c_B, c_A, c_V – атомна частка атомів A, B та вакансій, відповідно, при цьому $c_B + c_A + c_V = 1$, k – стала Больцмана, T – температура, $\mu_{ef} = \frac{\partial g}{\partial c} - 2K \nabla^2 c_B$ – узагальнений хімічний потенціал, який враховує нелокальні взаємодії в неоднорідних сплавах, K – коефіцієнт при квадраті градієнта концентрації у виразі для густини потенціалу Гіббса неоднорідного сплаву, D_B^*, D_A^* – власні коефіцієнти дифузії атомів B і A . Рівняння (1), (2) враховують перехресні члени, які описують взаємний вплив на потоки компонента B і вакансій. Зокрема, другий доданок рівняння (1) описує вплив нерівноважних вакансій на потік атомів B . Цей вплив визначається різницею власних коефіцієнтів дифузії компонентів. Перший доданок рівняння (2), навпаки, описує вплив різниці рухливостей компонентів на потік вакансій. Відповідно зміни з часом концентрації компонента B та вакансій описуються рівняннями неперервності з урахуванням того, що атоми основного компонента зберігаються, а вакансії можуть зникати і народжуватися:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\text{div} (I_B), \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\text{div} (I_V) - \frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V}. \quad (4)$$

Нагадаємо, що рівняння (4) записане в релаксаційному наближенні, тобто джерела і стоки вакансій “розмазані” по ґратці.

На початковій стадії спінодального розпаду амплітуду концентраційної хвилі можна вважати малою

і тому лінеаризувати рівняння (3), (4), враховуючи просторову неоднорідність тільки тих величин, які стоять під градієнтами в рівняннях (1), (2). Оскільки зміна концентрації компонента B та вакансій тепер взаємопов'язані, то, на відміну від стандартного підходу КХ, природно шукати розв'язок лінеаризованих рівнянь (3), (4) у вигляді **двох** взаємопов'язаних концентраційних хвиль:

$$c_B = A_B(t) \sin(kx), \quad c_V - c_V^{\text{eq}} = A_V(t) \sin(kx). \quad (5)$$

Оскільки рухливість вакансій набагато вища у порівнянні з атомами, то можна вважати, що вакансійна підсистема встигає підлаштуватися до повільних змін концентрації основного компонента і, відповідно, використовувати скорочення опису, наклавши на вакансії умови квазістаціонарності: $\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0$. Підстановка цієї умови в рівняння (4) з урахуванням рівнянь (5) дає зв'язок між амплітудами концентрацій вакансій і компонента B :

$$A_V \cong A_B k^2 \frac{(D_B^* - D_A^*) \frac{c_A c_B}{k_B T} \left(g'' + \frac{2K}{L_V^2} (kL_V)^2 \right)}{(kL_V)^2 + 1}. \quad (6)$$

Підстановка рівняння (6) в рівняння (3) з урахуванням (1), (5) приводить до простого диференціального рівняння для амплітуди концентраційної хвилі компонента B :

$$\frac{dA_B}{dt} = R(k)A_B, \quad (7)$$

де

$$R(k) = -k^2 (g'' + 2Kk^2) \frac{c_A c_B}{k_B T} \times \left\{ c_A D_B^* + c_B D_A^* - \frac{(D_B^* - D_A^*)^2}{c_V D_V} c_A c_B \frac{(kL_V)^2}{(kL_V)^2 + 1} \right\}. \quad (8)$$

Як і в стандартній теорії КХ, розв'язок рівняння (7) експоненційний:

$$A_B = \exp(R(k)t). \quad (9)$$

Амплітуда концентраційної хвилі зменшується, якщо $R(k) < 0$, або зростає, якщо $R(k) > 0$.

Проте вираз $R(k)$, крім стандартних (для КХ теорії) членів, що містять другий і четвертий ступінь хвильового числа, містить множник у фігурних дужках рівняння (8). Його наявність змінює положення

максимуму кривої $R(k)$, особливо при дуже малих відношеннях парціальних коефіцієнтів дифузії.

Найбільш разюча відмінність наших результатів від теорії КХ виходить при $r = D_A^*/D_B^* = 0$. У цьому випадку максимум виразу (8) можна знайти аналітично, а саме: хвильове число k^* , що відповідає максимуму $R(k)$, дорівнює:

$$k^* = \frac{1}{L_V} \sqrt{\sqrt{\frac{L_V^2 |g''|}{2K} + 1} - 1}. \quad (10)$$

Зокрема, якщо $\frac{L_V^2 |g''|}{2K} \gg 1$ (довгий шлях вільного пробігу вакансій і, відповідно, повільна релаксація вакансій), то $k^* \approx (1/L_V) \left(\frac{L_V^2 |g''|}{2K} \right)^{1/4} = \left(\frac{|g''|}{2KL_V^2} \right)^{1/4}$. Нагадаємо, що відповідно до теорії КХ (коли шлях вільного пробігу вакансій прямує до нуля, а практично є меншим за період ламелярної структури) максимально швидко росте концентраційна хвиля з іншим характерним хвильовим числом $k_{\text{CH}}^* = \left(\frac{|g''|}{4K} \right)^{1/2}$. Таким чином, у цих двох граничних випадках (зовсім неефективні стоки/джерела вакансій і навпаки – ідеально ефективні стоки/джерела вакансій) відношення хвильових чисел найбільш швидко зростаючих концентраційних хвиль дорівнює

$$\frac{k^*}{k_{\text{CH}}^*} = \left(\frac{8K}{L_V^2 |g''|} \right)^{1/4}. \quad (11)$$

Якщо ввести оптимальну довжину концентраційної хвилі з теорії КХ, то відношення (11) можна виразити у вигляді

$$\frac{\lambda_{\text{CH}}^*}{\lambda^*} = \frac{1}{2^{1/4} \sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\lambda_{\text{CH}}^*}{L_V}}. \quad (12)$$

Враховуючи те, що типові теоретичні значення λ_{CH}^* мають порядок не більше десятків нанометрів, а довжини вільного пробігу вакансій сотні і тисячі нанометрів, то рівняння (12) показує, що в разі повної інертності одного з компонентів при вакансійній дифузії періоди ламелярної структури повинні бути набагато більші за передбачені у теорії КХ. Насправді, різниця не така велика – вона дуже швидко зменшується при відхиленні параметра $r = D_A^*/D_B^*$ від нуля. Це видно з графіків залежності $\lambda^*(r)$ (див. рис. 1), отриманих з оптимізації виразу (8) при різних довжинах вільного пробігу L_V . Бачимо, що перехід до класичного режиму КХ відбувається за дуже малих значень r і вище цих значень уже не змінюється.

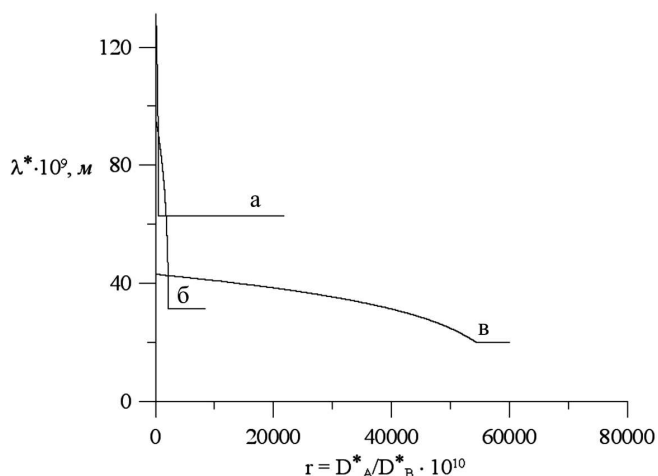


Рис. 1. Залежність оптимального періоду ламелярної структури від відношення коефіцієнтів дифузії мічених атомів компонентів для різних довжин вільного пробігу вакансій при $K = 10^{-37}$ Дж·м²: а - $L_V = 10^{-6}$ м; б - $L_V = 5 \cdot 10^{-6}$ м; в - $L_V = 10^{-7}$ м

3. Кінетика спінодального розпаду двовимірного сплаву. Врахування нелінійності

Розглянемо кінетику спінодального розпаду двовимірного сплаву на всіх стадіях процесу, без обмеження на лінійність. Рівняння для потоків (1), (2) залишаються незмінними. Перерозподіл атомів і вакансій визначається рівняннями неперервності:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(I_B) - \frac{\partial}{\partial y}(I_B), \tag{13}$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\text{div}(I_V) - \frac{c_V - c_V^{\text{eq}}}{\tau}. \tag{14}$$

При цьому врахування кінцевої потужності джерел та стоків вакансій здійснюється в огрубленій просторовій шкалі (в релаксаційному наближенні). Зберігаючи припущення квазістаціонарності по вакансіях, але відмовляючись від наближення лінійності та враховуючи двовимірність задачі, отримуємо таке диференціальне рівняння для визначення розподілу вакансій при кожному фіксованому розподілі основного компонента:

$$\nabla^2(c_V - c_V^{\text{eq}}) - \frac{1}{L_V^2}(c_V - c_V^{\text{eq}}) = \frac{1}{D_V}\text{div}(\psi), \tag{15}$$

де

$$\text{div}(\psi) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (D_B^* - D_A^*) \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\partial g}{\partial c_B} - 2K \left[\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_B}{\partial y^2} \right] \right) \right\} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} \left\{ (D_B^* - D_A^*) \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial}{\partial y} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\partial g}{\partial c_B} - 2K \left[\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_B}{\partial y^2} \right] \right) \right\}. \tag{16}$$

Звичайно, систему нелінійних рівнянь (13), (15) вже не можна розв'язати аналітично. Ми розв'язували її чисельним методом, використовуючи явну схему для кінцево-різницевого аналога рівняння (13) з однаковою довжиною кроку h по обох осях та ітераційну процедуру для визначення вакансійного поля з рівняння (15). А саме: рівняння (15) записували у кінцево-різницевому вигляді з використанням нової і попередньої ітерацій:

$$(c_V^n[i+1, j] + c_V^n[i-1, j] + c_V^n[i, j+1] + c_V^n[i, j-1] -$$

$$- 4c_V^{n+1}[i, j]) / (h^2) - \frac{c_V^{n+1}[i, j] - c_V^{\text{eq}}}{L_V^2} = \frac{1}{D_V} (\text{div}(\psi))_{i,j}^n,$$

звідки маємо

$$c_V^{n+1} = \left(c_V^n[i+1, j] + c_V^n[i-1, j] + c_V^n[i, j+1] + \right.$$

$$\left. + c_V^n[i, j-1] - \frac{h^2}{D_V} (\text{div}(\psi))_{i,j}^n + \frac{h^2}{L_V^2} c_V^{\text{eq}} \right) / \left(4 + \frac{h^2}{L_V^2} \right). \tag{17}$$

Вихід з ітераційної процедури проводився, зазвичай, при досягненні заздалегідь заданого значення точності.

За допомогою зазначеного алгоритму розраховували еволюцію в часі полів концентрації компонента B та вакансій.

Для характеристики просторової неоднорідності системи використано характерну довжину неоднорідності, яку визначали як

$$\lambda = \sqrt{\frac{\sum \sum (c_B[i, j] - \bar{c}_B)^2}{\sum \sum \left[\frac{(c_B[i+1, j] - c_B[i-1, j])^2}{4h^2} + \frac{(c_B[i, j+1] - c_B[i, j-1])^2}{4h^2} \right]}}}. \tag{18}$$

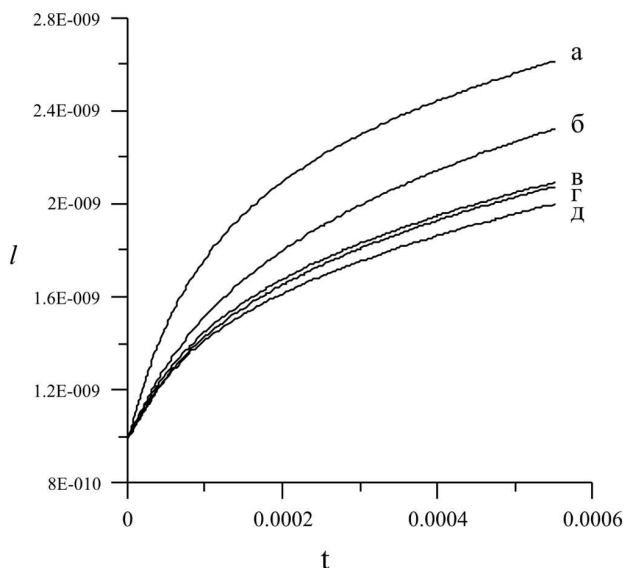


Рис. 2. Часова залежність довжини неоднорідності при різних часах релаксації вакансій: $a - \tau = 10^{-8}$ с; $б - \tau = 10^{-7}$ с; $в - \tau = 5 \cdot 10^{-7}$ с; $г - \tau = 10^{-6}$ с; $д - \tau = 5 \cdot 10^{-6}$ с, інші параметри вказані в тексті

Для характеристики ступеня розпаду (ступеня розділення компонентів) використовували девіацію, тобто середньоквадратичне відхилення від середнього значення:

$$\text{dev} = \sqrt{\frac{\sum \sum (c_B[i, j] - \bar{c}_B)^2}{\sum \sum 1}}. \quad (19)$$

Очевидно, що про спінодальний розпад можна говорити лише поки девіація менша півширини спінодальної області.

Одна з наших цілей – порівняти кінетику еволюції щойно введених двох параметрів – “морфологічного” та концентраційного. Обчислення проводилися для моделі регулярного твердого розчину з добавкою канівської нелокальної взаємодії:

$$g = \frac{z}{2} (c_A^2 \Phi_{AA} + c_B^2 \Phi_{BB} + 2c_B c_A \Phi_{AB}) +$$

$$+ k_B T (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) + p (c_A \Omega_A + c_B \Omega_B) + 3k_B T,$$

де $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = -3 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\Phi_{AB} = 1 \cdot 10^{-20}$ Дж, $T = 800$ К, $z = 12$, $\Omega_A = \Omega_B = \Omega = 2 \cdot 10^{-29}$ м³, $K = 6, 26 \cdot 10^{-36}$ Дж·м².

Вибране нами значення коефіцієнта K у градієнтному члені суттєво більше значень, визначених експериментально групою Г. Шмітца [13] для систем CuRu та AgCu. Але воно дає можливість працювати з грубішою просторовою шкалою. Початкова концентрація

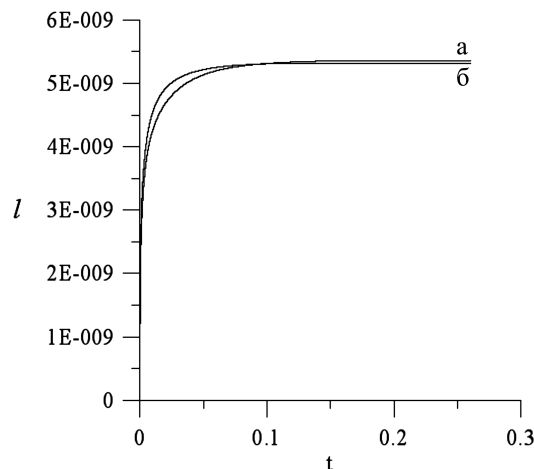


Рис. 3. Часова залежність довжини неоднорідності для різних часів релаксації вакансій: $a - \tau = 10^{-7}$ с; $б - \tau = 10^{-8}$ с

в даному випадку $c_{B0} = 0,5$. Коефіцієнти дифузії мічених атомів при вакансійному механізмі дифузії пропорційні концентрації вакансій, тому вони вводилися як добутки: $D_{A,B}^* = c_V K_{A,B}^*$. При цьому кінетичні коефіцієнти K_A^* , K_B^* визначаються формулами: $K_A^* = K_{A0}^* \exp(\alpha_A c_B)$, $K_B^* = K_{B0}^* \exp(\alpha_B c_B)$, де K_{A0}^* , K_{B0}^* приймалися сталими: 10^{-11} м²/с, 10^{-10} м²/с, відповідно $\alpha_A = \alpha_B = 0$.

Типові результати розрахунків наведено на рис. 2.

Як бачимо, на початковій стадії довжина неоднорідності сплаву зростає тим повільніше, чим більший час релаксації вакансій, тобто чим більша довжина вільного пробігу вакансій, тим менш ефективно працюють стоки/джерела вакансій. Слід зауважити, що вся зазначена картина характерна тільки для ранніх стадій процесу, після досить великих часів відпаду всі криві виходять на асимптоту l_{as} , величина якої залежить від канівського параметра K , від відношення коефіцієнтів дифузії, і якщо це відношення дуже мале – ще і від довжини вільного пробігу вакансій. Виявилося, що з хорошою точністю $l_{as} = 1/k^*$, де k^* відповідає максимуму $R(k)$, формули (8) для одновимірного випадку. При досягненні цієї асимптотичної довжини (див. рис. 3) девіація залишається ще дуже малою (близько 10^{-4}), тобто система ще дуже далека від повного розпаду.

Оскільки дослідження розпаду завжди пов'язане з пошуком автомодельних рішень на різних стадіях, то необхідно дослідити залежності $\ln(l)$ від $\ln(t)$ та $\ln(\text{dev})$ від $\ln(t)$. Локальні тангенси кутів нахилів відповідних графіків визначають ефективні показники швидкості росту довжини неоднорідності $n_l = d \ln l / d \ln t$ і ступеня розділення компонентів

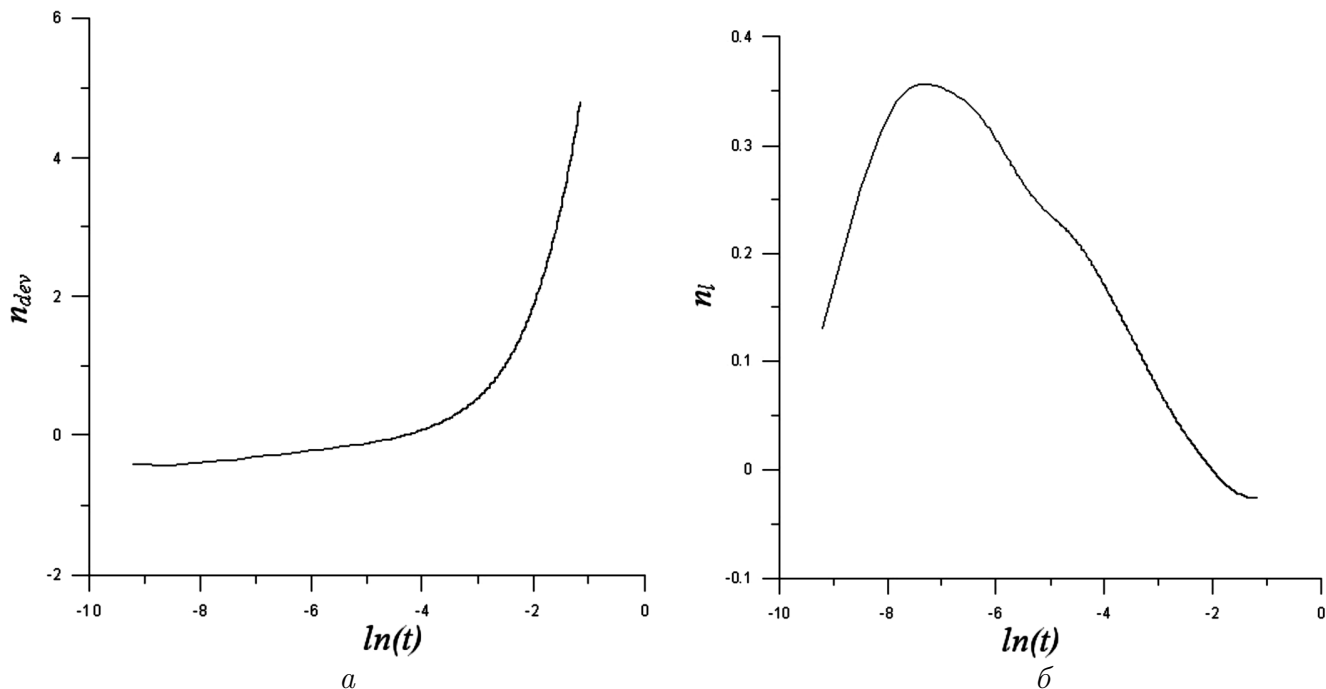


Рис. 4. Залежності показника росту ступеня розділення від логарифма часу (а) та показника росту довжини неоднорідності від логарифма часу (б)

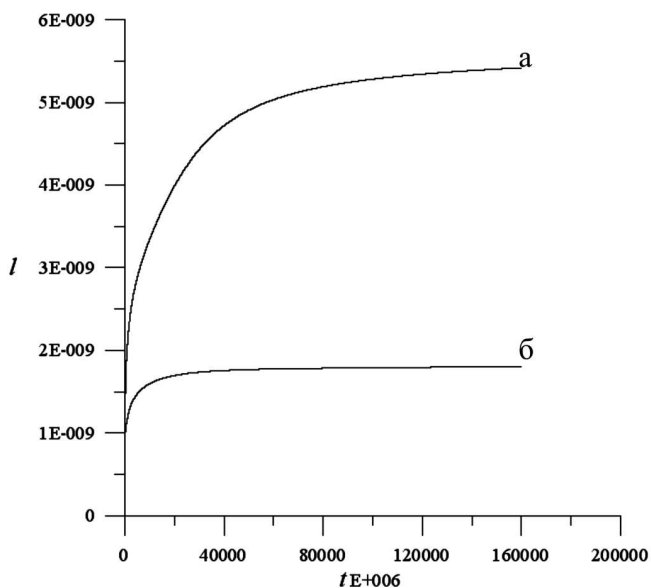


Рис. 5. Часова залежність довжини неоднорідності при двох різних параметрах нелокальної взаємодії: а – $K = 10^{-36}$ Дж·м²; б – $K = 10^{-37}$ Дж·м²

$n_{dev} = d \ln(dev) / d \ln t$ на різних стадіях процесу. Як бачимо з рис. 4, а, б, показник n_l спочатку збільшується і досягає максимуму на проміжній стадії про-

цесу, а показник n_{dev} практично монотонно зростає (якщо не вважати короткого процесу встановлення режиму, коли цей показник може виявитися навіть від’ємним). Величина максимуму показника ступеня росту залежить, зокрема, від K . Кінетика розпаду залежить і від інтенсивності нелокальних взаємодій.

Як і слід було очікувати і як видно з рис. 5, зменшення інтенсивності нелокальної взаємодії приводить до менших значень довжини неоднорідності.

Зростання показника ступеня росту девіації з часом означає, що часова залежність девіації далека від степеневого закону. Натомість, логарифм девіації практично лінійно залежить від часу (рис. 6), тобто девіація в нашій двовимірній нелінійній моделі експоненційно зростає так само, як і в лінійній одновимірній моделі розділу 2. Іншими словами, встановлення відносно стійкої топологічної картини ізоконцентраційних ліній зовсім не означає завершення спінодального розпаду – розпад продовжується на тому топологічному “каркасі”, який виникає в початкові моменти процесу. Про це свідчить і той факт, що нахили всіх трьох кривих на рис. 6 відповідають аналітично отриманим за формулою (8) величинам $R(k^*(L_V))$ для всіх трьох значень часу релаксації ва-

кансій. При цьому, як вже зазначено, з хорошою точністю $k^* = 1/l_{as}$.

4. Обговорення результатів

Наведені вище результати свідчать на користь такої картини кінетики спінодального розпаду у сплаві з обмеженою ефективністю джерел і стоків вакансій.

Вихідний флуктуаційний шум концентрацій і відповідна йому початкова довжина неоднорідності на початковому етапі змінюється досить повільно з показником ступеня зростання в межах декількох сотих. Потім показник швидкості росту довжини неоднорідності збільшується і досягає максимуму, величина якого близько $n_l \leq 0,25$, і слабо залежить від відношення коефіцієнтів дифузії і довжини вільного пробігу вакансій. Після цього зростання l знову сповільнюється, показник n_l наближається до нуля, а довжина неоднорідності досягає квазіасимптотичного значення, яке залишається практично сталим протягом тривалого часу, хоча стандартна девіація компонентів продовжує зростати за експоненціальним законом e^{Rt} , показник R практично збігається з теоретичним прогнозом (8) нашої лінійної одновимірної моделі. Величина довжини вільного пробігу вакансій суттєво впливає на кінетику розділення компонентів – чим більше L_V , тим повільніше розділяються компоненти. Однак морфологія системи при реальних відношеннях рухливостей компонентів дуже слабо залежить від ефективності стоків. Різка залежність з'являється лише якщо один із компонентів на кілька порядків рухливіший за інший. У цьому випадку характерний період ламелярної структури пропорційний кореню квадратному із довжини вільного пробігу вакансій. На цій стадії топологія системи змінюється мало, а амплітуда поділу компонентів зростає.

Подальшу еволюцію системи нам не вдалося простежити в межах даної моделі, оскільки модель з нанометровою просторовою шкалою вимагає для розрахунку багато часу. Можна припустити, що на далеких стадіях система буде розвиватися за звичайними законами коалесценції з великою об'ємною часткою обох фаз. Роль скінченної потужності стоків/джерел вакансій у процесі коалесценції проаналізовано порівняно недавно ([14]).

Робота частково підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України у рам-

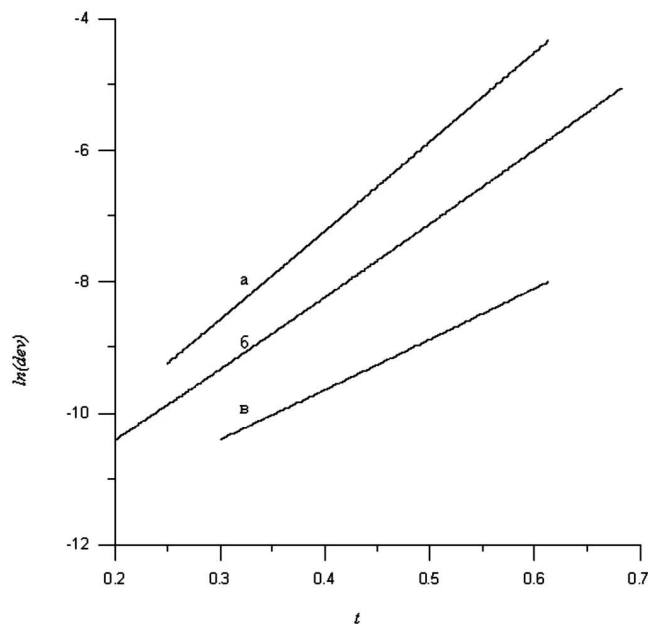


Рис. 6. Часові залежності логарифма девіації концентрації при різних часах релаксації вакансій. Всі залежності добре апроксимуються прямими $\ln(\text{dev}) = R(k^*(L_V))t + \text{const}$, де величини $R(k^*(L_V))$ збігаються із розрахованими за формулою (8) за умови $k^* = 1/l_{\max}(L_V)$: $a - \tau = 5 \cdot 10^{-7}$ с; $b - \tau = 10^{-6}$ с; $в - \tau = 5 \cdot 10^{-6}$ с

ках спільного українсько-російського проекту (грант Ф40.7/040).

1. M. Hillert, *Sc. D. Thesis* (M.I.T., Cambridge, 1956).
2. J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
3. M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, and C.M. Elliott, *Acta Materialia* **43**, 3385 (1995); **43**, 3403 (1995); **43**, 3415 (1995).
4. L.S. Darken, *Trans. AIME* **175**, 184 (1948).
5. S.Y. Hu, L.Q. Chen, *Acta Materialia* **52**, 3069 (2004).
6. A.M. Gusak, S.V. Kornienko, and G.V. Lutsenko, *Defects Diffus. Forum* **264**, 109 (2007).
7. A.B. Назаров и К.П. Гуров, *ФММ* **37**, 496 (1974).
8. К.П. Гуров, А.М. Гусак, *ФММ* **59**, 1062 (1985).
9. A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, Yu.O. Lyashenko, S.V. Kornienko, M.O. Pasichnyy and A.S. Shirinyan, *Diffusion-controlled solid state reactions in alloys, thinfilms and nanosystems* (Wiley-VCH, Berlin, 2010).
10. F.D. Fischer and J. Svoboda, *Acta Mater.* **58**, 2698 (2010).
11. M. Nastar, in *Abstracts of the 8-th International Conference on Diffusion in Materials DIMAT-2011* (Dijon, 2011), p. 25 [http://www.dimat2011.com/pdf/Book_IMAT.pdf].

12. A.D. Marwick, *J. Phys. F* **8**, 1849 (1978).
13. P. Stender, C.B. Ene, H. Galinski, and G. Schmitz, *Intern. J. Mat. Res.* **99**, 480 (2008).
14. A.M. Gusak, G.V. Lutsenko, and K.N. Tu, *Acta Mater.* **54**, 785 (2006).

Одержано 19.05.11

РОЛЬ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВАКАНСИЙ В ПРОЦЕССЕ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

Н.В. Тютюнник, А.М. Гусак

Резюме

Общепринятая модель Кана–Хилларда для спиnodального распада имеет принципиальный недостаток, поскольку использует приближение равновесных вакансий, справедливое лишь для процессов, характерная длина которых существенно больше длины свободного пробега вакансий. Предложена схема учета неравновесного перераспределения вакансий при спиnodальном распаде и его влияния на кинетику распада. На примере двумерной системы проанализирована иерархия харак-

терных времен эволюции морфологии и концентрации в процессе спиnodального распада.

ROLE OF NON-EQUILIBRIUM VACANCIES IN SPINODAL DECOMPOSITION

N. Tyutyunnyk, A. Gusak

Cherkasy National University
(81, Shevchenko Blvd., Cherkasy 18031, Ukraine;
e-mail: nadushenka@ukr.net, amgusak@ukr.net)

Summary

The standard Cahn–Hilliard model of spinodal decomposition has an essential fault, because it uses the approximation of equilibrium vacancies, which is valid only for processes with a characteristic length larger than the mean free path of vacancies. A procedure for the consideration of a non-equilibrium redistribution of vacancies at the spinodal decomposition and its influence on the decomposition kinetics is proposed. The hierarchy of characteristic times for the evolution of the morphology and the concentration is analyzed for a two-dimensional system.