

А.С. Шірінян

## Про роль мезоентропії в термодинаміці фазових перетворень першого роду в сплавах

*Навчально-науковий центр «Фізико-хімічне матеріалознавство» КНУ імені Тараса Шевченка і НАНУ,  
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, e-mail: [aramshirinyan@ukr.net](mailto:aramshirinyan@ukr.net)*

Розглянуто термодинаміку утворення нової фази в бінарному сплаві з врахуванням хімічного виснаження та розподілу зародків за розмірами, який дає ентропійну складову до енергії системи при високих температурах перетворення. Показано принципову можливість отримання функції розподілу зародків нової фази за розмірами у рамках загальної варіаційної задачі для функціоналу Гіббса. Обговорюється хімічне виснаження зумовлене різницею складів зародку нової фази і розчину метастабільного сплаву. Розкрито роль мезоентропії для визначення загальної енергії фазового перетворення першого роду.

**Ключові слова:** зародок нової фази, потенціал Гіббса, хімічне виснаження, мезоентропія, розподіл за розмірами, центри зародкоутворення, варіаційна процедура.

*Стаття поступила до редакції 10.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Фазове розділення метастабільного сплаву, стан якого описується зоною між кривими бінодалі й спінодалі фазової діаграми, може характеризуватися послідовними стадіями: зародкоутворення (або так званої нуклеації), незалежного росту частинок нової фази, перехідною стадією (або проміжною) і коалесценцією (або стадією оствальдівського дозрівання). Після першої стадії формується високодисперсний гетерогенний сплав (нерідко рентгенаморфний) і така еволюція системи пов'язана з імовірністю флуктуаційного подолання енергетичного бар'єра фазового перетворення здатними до росту зародками нової фази [1-3].

Розробка технологій виробництва високодисперсних матеріалів, в основі яких лежить процес контрольованого утворення нової фази, потребує даних, що пов'язує на різних стадіях фазового розділення розподіл зародків фази за розмірами, хімічне виснаження середовища, кількість частинок нової фази з початковими умовами (температурою, ступенем пересичення та концентрацією хімічних елементів в суміші). Особливий інтерес викликають випадки сильної концентраційної залежності швидкості утворення нової фази в твердих металевих сплавах (особливо в сплавах, що знаходяться в умовах радіаційного опромінення). У працях авторів Ж. Маркузі (J.A. Marqusee), С.А. Кукушкіна, А.В. Коропова, А.М. Гусака показано, що проблема опису фазового

розділення для ненульових пересичень на початкових стадіях залишається невирішеною [4-8]. Як показано А. І. Русановим, для пароутворення, яке відбувається в кінцевих системах зі зміною густини, урахування першої стадії утворення фази в теорії Д. Гіббса (зародкоутворення), може істотно змінити термодинаміку фазового перетворення [9]. Подібні міркування і результати знаходять застосування для твердих речовин [10], що виявляє суттєву залежність пізніх стадій фазового розділення від першої стадії [11-13]. Саме тому актуальним є вдосконалення теорії Д. Гіббса (J. W. Gibbs) утворення нових фаз на першій стадії, що супроводжується зміною складу для узгодження з новими експериментальними результатами. Одним з можливих способів уточнення і перегляду теорії є використання наближення теорії функціоналу густини енергії, де система характеризується функціоналом вільної енергії, що залежить від просторового розподілу параметра порядку [14-15]. За таким підходом дослідження вимагає вивчення гіперповерхні потенціалу Гіббса  $\Delta G = \Delta G\{C(r)\}$  у просторі довільних функцій атомних концентрації  $C(r)$  хімічного компонента та знання густини потенціалу Гіббса  $\Delta g(C)$  як функції складу для всіх проміжних станів між рівноважними станами.

Експерименти для кристалізації аморфних сплавів [16-19] свідчать про те, що на початковій стадії утворення нової фази іншого складу, коли має місце одночасне утворення великої кількості

частинок нової фази, відбувається, по-перше, хімічне виснаження компонентом у твердому розчині і, по-друге, утворюється розподіл великої кількості частинок нової фази за розмірами. Наведене вказує на необхідність врахування впливу зазначених ефектів на утворення енергетично метастабільних станів системи після першої стадії фазового розділення.

Метою даної роботи є розробка і застосування узагальненого термодинамічного підходу до проблеми феноменологічного опису фазового перетворення першого роду в бінарному сплаві з урахуванням одночасного колективного утворення зародків нової фази, хімічного виснаження сплаву компонентом унаслідок утворення нової фази іншого складу і просторового розподілу частинок нової фази.

За своєю структурою статтю побудовано таким чином: спочатку визначено сутність хімічного виснаження (розділ 1) і розкрито ідею врахування просторового розташування зародків нової фази (розділ 2), далі сформульовано загальну варіаційну задачу отримання функції розподілу зародків від розміру (розділ 3) і приведено результати розрахунку для випадку стехіометричної нової фази (розділ 4).

## I. Хімічне виснаження компонентом

Розглянемо спочатку сутність питання різної стехіометрії нової й батьківської фаз у випадку багатокомпонентних сплавів на підставі закону збереження речовини [20]. Для цього оцінимо розмір дисперсної складової системи, в межах якої може відбуватися утворення зародка нової фази іншого складу.

Уявимо двокомпонентний сплав: нехай  $C_0$  – мольна частка компонента В (концентрація) в сплаві до формування зародка нової фази,  $C_n$  – стехіометрія або атомний склад компонента В у зародку нової фази. Припустимо, що склад нової фази має відрізнятись від складу початкової фази ( $C_n \neq C_0$ ). Надалі початкову фазу будемо називати також батьківською або материнською фазою. Надалі використаємо спрощення, які не змінюють загального (основного) результату. Прийmemo, що нова фаза є проміжною і має дуже вузький концентраційний інтервал розчинності, так що можна прийняти, що нова фаза має точну стехіометрію складу  $C_n = \text{const}$ . Нехай  $N_0$  і  $N_n$  – число атомів у початковій і новій фазах, відповідно. Внаслідок появи зародка нової фази іншого складу  $C_n$  склад навколо зародка нової фази змінюється і стає  $C_p$  (навколо зародка середовище виснажується компонентом В і формується просторова зона підведення речовини): наприклад, для  $C_0 = 0,2$  і  $C_n = 0,9$ , одержимо  $C_p < 0,2$  і, відповідно,  $C_p \neq C_0$ . Якщо утворюється і починає зростати зародок нової фази, то виникає необхідність „зібрати” атоми сорту В навколо зародка. Мінімальну кількість атомів  $N_0^*$  такої системи, в якій може з'явитися один зародок нової фази критичного розміру  $r_{kp}$  і кількістю атомів

$N_n^*$ , може бути обчислено із закону збереження речовини:  $C_0 N_0^* = C_n N_n^*$ . У сферичному випадку остання умова дає оцінку для знаходження кількості атомів  $N_0$  і радіуса  $R$  дисперсної складової сплаву, де матиме місце фазове розділення. Значення  $N_0$  і розмір  $R$  не повинні бути менші за значення:

$$\begin{aligned} N_0^* &= N_n^* \cdot C_n / C_0, \\ R^* &= \{(n_1 C_n) / (n \cdot C_0)\}^{1/3} \cdot r_{kp}. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут  $n$  і  $n_1$  – атомні густини (на одиницю об'єму) у початковій і новій фазах відповідно,  $r_{kp}$  – радіус критичного зародка нової фази. Фазове перетворення стає неможливим для розмірів  $R < R^*$  та/або  $N_0 < N_0^*$ .

Умова (1) засвідчує, що чим більший об'єм зародка іншого складу, тим більше хімічне виснаження компонентом у сплаві при фіксованому розмірі зони підведення хімічного елементу. Як показує наш аналіз врахування хімічного виснаження у термодинаміці фазового перетворення першого роду приводить до збільшення енергетичного бар'єра утворення нової фази [20-21]. Тому ефектом виснаження не можна нехтувати.

У подальшому можна умовно прийняти, що об'єм зони підведення речовини пропорційний об'єму зародка так, що в середньому хімічне виснаження (склад  $C_p$ ) в сплаві навколо зародків є однаковим в різних зонах сплаву. З таким підходом припускається, що кожному зародку відповідає «власна» зона підведення речовини так, що всі вони утворюють більш-менш усереднене поле концентрації  $C_p$  в батьківській фазі.

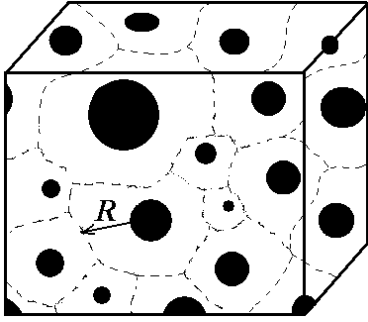
## II. Мезоентропія як енергетична складова

Розглянемо спрощену модель одночасного утворення багатьох сферичних зародків нової фази в сплаві, приймаючи центри утворення зародків рівномірно розподіленими в об'ємі, так що на кожен зародок доводиться зона підведення речовини радіуса  $R$ , яку можна оцінити із співвідношення

$$R \cong \sqrt[3]{\frac{3V_{tot}}{4\pi N_n}} \quad (V_{tot} - \text{об'єм сплаву}; N_n - \text{кількість}$$

зародків або центрів утворення зародків нової фази,  $V = V_{tot}/N_n$  – об'єм сплаву, що припадає на один центр утворення нової фази) і який приблизно дорівнює половині середньої відстані між центрами зародкоутворення (рис. 1).

Повільна швидкість дифузії атомів може стати обмеженням, що призводить до ефектів незалежності центрів утворення нової фази та фактичної ізоляції зародків нової фази. Тому з появою зародків нової фази в сплаві може виникати так звана «мезоентропія», ентропія хаотичного просторового розташування зародків нової фази [22]. Мезоентропія враховує складові частини цілого (у приведеному випадку це зародки нової фази і просторові зони підведення речовини), самостійні одиниці сплаву, які мають свою специфічну макроскопічну властивість. Такими одиницями можуть бути, приміром, домени у



**Рис. 1** Модель високодисперсного сплаву під час фазового розділення. Пунктирними кривими показано зону підведення речовини до зародку, коло – зростаючі зародки нової фази іншого складу.

ферромагнетиках, монокристали в полікристалічному зразку, вакансії, зерна в полізернистих матеріалах. Якщо навколо зародків нової фази зони підведення речовини для різних зародків не перекриваються або це перекриття є невеликим (приміром, коли об'ємна дифузія заморожена), то можна вважати такі зони із зародком усередині як самостійні одиниці цілої системи. У разі ж повного перекриття зон підведення (швидка дифузія) мезоентропія може бути розрахована щодо самих зародків, які мають властивості нової фази. Облік кількості рівносильних розташувань зародків в просторі сплаву визначає величину мезоентропії, яка визначається за формулою :

$$S_{mix} = -k_B N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln(X_j) \quad (2)$$

Тут  $S_{mix}$  – мезоентропія,  $X_j = f(r_j)/N_u$  – частка зародків певного розміру або центрів утворення нової фази, в яких зародки мають розміри  $r_j$  ( $j$  – номер зародка нової фази або центру зародкоутворення);  $f(r_j)$  – кількість зародків, що мають розміри  $r_j$ ,  $k_B$  – стала Больцмана.

Зміна потенціалу Гіббса, що пов'язана лише з «мезоентропією» визначиться:

$$\Delta G_{mix} = k_B T \cdot N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln(X_j) \quad (3)$$

Тут  $T$  – абсолютна температура. Вираз (3) є конфігураційним внеском в зміну енергії сплаву, що стає суттєвим при високих температурах перетворення.

Врахуємо вищенаведені два чинники виснаження і мезоентропії задля розрахунку зміни потенціалу Гіббса всього сплаву.

### III. Загальна варіаційна задача визначення функції розподілу зародків від розміру

Зміна потенціалу Гіббса метастабільного сплаву  $\Delta G_{tot}$  у разі утворення ансамблю зародків нової фази різного розміру має враховувати вираз (3) і запишеться:

$$\Delta G_{tot} = N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \Delta G(r_j | R_j) + k_B T \cdot N_u \sum_{j=1}^{j_{max}} X_j \ln(X_j) \quad (4)$$

Тут  $R_j$  – радіус зони підведення речовини в  $j$ -тому центрі зародкоутворення,  $\Delta G(r_j | R_j)$  – зміна потенціалу Гіббса для однієї дисперсної складової системи. Якщо використання першого доданку у формулі (4) зміни потенціалу Гіббса є традиційним, то врахування другого доданку поки що залишається поза увагою дослідників. Випадок  $N_u=1$  відповідає ситуації з одним центром утворення зародку нової фази.

У нашому випадку ми припускаємо наявність можливих максимумів і мінімумів енергії системи  $\Delta G_{tot}$  з множинними зародками різного розміру від кількості центрів зародкоутворення  $N_u$ . Ми припускаємо, що в деякому інтервалі температур метастабільний (або стабільний) мінімум  $\Delta G_{tot}$  може бути досягнутий при певному оптимальному значенні  $N_u$ , відмінному від одиниці, і сплав, що зазнає фазове розділення, може опинитися в ньому

досить довго на шляху до абсолютного мінімуму. Сплав в такому проміжному рівноважному стані може сприйматися як рентгеноаморфний, а подальша еволюція сплаву може бути повільною, що може бути зумовлено принаймні двома чинниками: повільною дифузійною коалесценцією й необхідністю подолання нового енергетичного бар'єра функціонала  $\Delta G_{tot}$  і зміни кількості центрів  $N_u$  з одного значення на інше. У попередніх працях автора подібний підхід (без врахування мезоентропії) отримав назву «ефекту затору» (подібного до автомобільного) через затримку або зупинку в фазовому перетворенні зумовлені скупченням зародків, еволюція яких має схожі риси і супроводжується перерозподілом компонентів [21-22]. Головною причиною такого скупчення на довгий час є потреба перерозподілу хімічних компонентів для формування нової енергетично більш вигідної конфігурації сплаву.

Завдання на знаходження екстремумів для виразу (4) в такому наближенні може стати варіаційним завданням на визначення оптимальної функції розподілу зародків за розмірами  $f(r)$ . У подальшому  $f(r)$  розглядається як неперервна функція, що являє собою кількість частинок нової фази розміру  $r$  в інтервалі  $[r, r + dr]$  і нормоване на один центр утворення зародка нової фази:

$$\int_0^R f(r) dr = 1 \quad (5)$$

Ми також припускаємо, що на початковій стадії

одночасного утворення багатьох зародків нової фази розкид за розмірами частинок нової фази є невеликим (частинки нової фази розташовані просторово далеко один від одного, не торкаються) й опис може бути даний у рамках наближення середнього розміру зони підведення речовини (значення  $R_j$  є приблизно однаковим для всіх зародків,  $R_j = R$ ).

Поставимо у відповідність величині  $X_j$  такий інтервал за розмірами  $dr$ , щоб виконувалося співвідношення:  $X_j = f(r_j) dr$ . Це дасть змогу записати суму в формулі (4) через інтеграл:

$$\Delta G_{tot}(\{f(r)\}|R) = N_u \Delta G(\{f(r)\}|R) + N_u k_B T \int_0^R f(r) \ln f(r) dr \quad (6)$$

Тут  $\{f(r)\}$  позначено множину довільних функцій розподілу за розмірами зародків. Мезоентропійний фактор робить завдання визначення оптимальної енергії системи (6) від кількості центрів зародкоутворення  $N_u$  нелінійним. Перший доданок дорівнює:

$$\Delta G(\{f(r)\}|R) = \Delta G_1(\{f(r)\}|R) + \Delta G_2(\{f(r)\}|R) + \Delta G_3(\{f(r)\}|R) - \Delta G_4(R), \quad (7)$$

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

$$\Delta G_2(\{f(r)\}|R) = n \left( V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) \Delta g_0(C_p(\{f(r)\}|R)),$$

$$\Delta G_3(\{f(r)\}|R) = s \cdot \int_0^R f(r) 4\pi r^2 dr, \quad \Delta G_4(R) = n \cdot V \cdot \Delta g_0(C_0).$$

Тут  $V$  – об'єм, що припадає на один центр зародкоутворення і приблизно рівний об'єму зони

підведення речовини  $V \cong \frac{4}{3} \pi R^3$ ,  $n = n_l$  – атомна

густина речовини сплаву  $n$  і зародку  $n_l$ ,  $\sigma$  – питома поверхнева енергія зародку,  $r$  – радіус зародка. Вибір функцій вільних енергій Гіббса (енергія на атом) для нової фази  $\Delta g_n(C_n(\{f(r)\}|R))$  і для розчину

батьківської фази  $\Delta g_0(C_p(\{f(r)\}|R))$  може бути різним і залежить від хімічного складу в сплаві  $C_p$ , в новій фазі  $C_n$  і від початкового складу в сплаві  $C_0$  до зародкоутворення.

Умова збереження речовини, що зв'язує хімічний склад в зародках зі складом навколо, запишеться так:

$$\int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 C_n(\{f(r)\}|R) dr + \left( V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \right) C_p(\{f(r)\}|R) = VC_0 \quad (8)$$

Точний аналіз вимагає вивчення гіперповерхні  $\Delta G_{tot}(\{f(r)\}|R)$  у функціональному просторі довільних функцій розподілу  $f(r)$ . Заслугує на увагу те, що концентрація  $C_p$  також залежить від розподілів  $\{f(r)\}$ . Питання про оптимальну концентрацію в частинках нової фази, оптимальний розподіл  $f(r)$  та існування метастабільного стану

сплаву вирішується за допомогою варіаційного завдання для рівнянь (6-8), коли бар'єр переходу в цей стан шукається як точка перевалу, а сам метастабільний стан як локальний мінімум гіперповерхні функціонала енергії  $\Delta G_{tot}(\{f(r)\}|R)$ .

Скористаємося методом Ейлера-Лагранжа для знаходження екстремальної функції розподілу за

розмірами зародків. Метод невизначених множників Ейлера-Лагранжа вимагає дослідження відповідного

функціонала:

$$L(\{f(r)\}|R) = N_u \Delta G(\{f(r)\}|R) + N_u k_B T \int_0^R f(r) \ln f(r) dr - m \cdot \left( \int_0^R f(r) dr - 1 \right) \quad (9)$$

Тут  $m$  – коефіцієнт Лагранжа, що грає роль хімічного потенціалу і який визначається з граничних умов. Звичайна варіаційна процедура приводить до системи рівнянь:

$$\delta L(\{f(r)\}|R) / \delta C_n = 0 \quad (10,а)$$

$$\delta L(\{f(r)\}|R) / \delta f(r) = 0 \quad (10,б)$$

$$\delta L(\{f(r)\}|R) / \delta m = 0 \quad (10,в)$$

$$\delta L(\{f(r)\}|R) / \delta N_u = 0 \quad (10,г)$$

Загальний аналітичний розв’язок для завдання (7-10) вдається знайти лише для окремих випадків, які можуть слугувати відправними для загального розуміння.

#### IV. Результат розрахунку для оптимальної функції розподілу зародків за розмірами

Величину концентрації для випадку стехіометричної фази  $C_n$  можна вважати відомою, і необхідність у знаходженні варіаційної похідної (10а) відпадає. Аналогічно концентрацію збідненого компонентом розчину навколо зародків теж вважаємо усюди однаковою. Згідно з виразом (8) можна записати:

$$C_p(\{f(r)\}|R) = C_0 + \frac{\int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr \cdot (C_0 - C_n)}{V - \int_0^R f(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr} \quad (11)$$

Вираз (10б) для варіаційної похідної після необхідних математичних перетворень дасть змогу визначити оптимальний розподіл  $f_{on}(r)$ , що запишеться умовою:

$$\frac{4\pi r^3 n}{3} \left\{ \Delta g_n(C_n) - \Delta g_0(C_p(f_{on}(r)|R)) + \frac{\partial \Delta g_0(C)}{\partial C} \Big|_{C_p} \cdot \Delta C(\bar{r}) \right\} + 4\pi r^2 \sigma + kT \{1 + \ln f_{on}(r)\} - \tilde{\mu} = 0 \quad (12)$$

Тут позначено  $\tilde{m} = m / N_u$ ,  $\Delta C(\bar{r}) = C_0 - C_p = \frac{(C_0 - C_p) \bar{r}}{(1 - \bar{r})} = \frac{(C_n - C_0)}{(1 - \bar{r})}$  – середнє виснаження в сплаві,  $\bar{\rho} = \bar{V}_n / V$  – середня об’ємна частка зародків нової фази в сплаві,

$\bar{V}_n = \int_0^R f_{on}(r) \frac{4}{3} \pi r^3 dr$  – середній об’єм одного зародку нової фази в сплаві.

Вираз у фігурних дужках (12) є ефективною рушійною силою перетворення. Позначимо його:

$$\Delta g_{ef}(\bar{\rho}) = \Delta g_n(C_n) - \Delta g_0(C_p(\bar{\rho})) + \frac{\partial \Delta g_0(C)}{\partial C} \Big|_{C_p} \cdot \Delta C(\bar{\rho})$$

Якщо ввести ефективний термодинамічний потенціал перетворення:

$$\Delta G_{ef}(r, \bar{r}) = \frac{4\pi r^3 n}{3} \Delta g_{ef}(\bar{r}) + 4\pi r^2 \sigma,$$

то розв’язок рівняння (12) можна записати таким виразом:

$$f_{on}(r) = \frac{A}{e} \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta G_{ef}(r, \bar{r})}{k_B T} \right\} \quad (13)$$

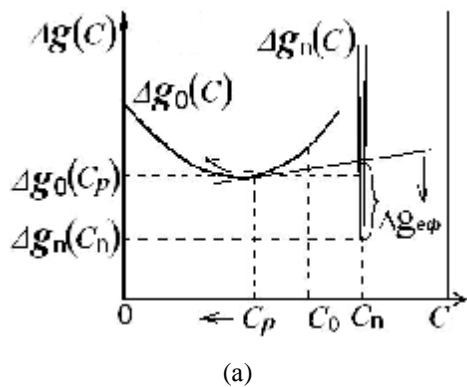
де ми позначили  $A = \exp\{-\tilde{m} / k_B T\}$ .

Отже, оптимальна функція розподілу за розмірами, яка встановлюється на початковій стадії еволюції, відповідає розподілу Больцмана для системи в зовнішньому енергетичному полі

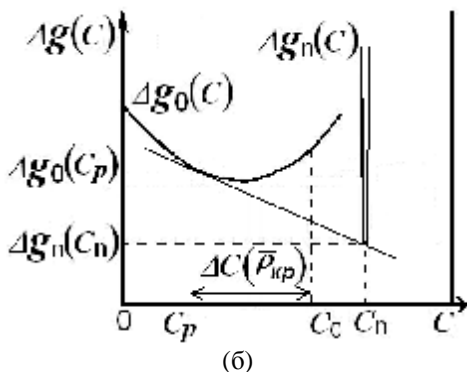
$$\Delta G_{ef}(r, \bar{r}).$$

Першою важливою обставиною тут є те, що врахування конфігураційної енергії (3) дає можливість одержати вираз (13) за допомогою варіаційного обчислення. Отже, вплив мезоентропії в термодинаміці фазового перетворення першого роду виявляється важливим і полягає у можливості знаходження явного виразу для функції розподілу зародків за розмірами  $f_{on}(r)$ . По-друге, такий вплив стає суттєвим для високих температур.

Друга особливість полягає в тому, що середня об'ємна частка нової фази в сплаві  $\bar{\rho}$  залежить від функції розподілу  $f_{on}(r)$ , а тому вираз (13) є трансцендентним інтегральним рівнянням відносно функції  $f_{on}(r)$ . Отже, у загальному випадку одержуємо само узгодження. Залежно від значення середньої об'ємної частки нової фази в сплаві  $\bar{\rho}$  середнє виснаження  $\Delta C(\bar{\rho})$  і, відповідно, ефективна рушійна сила перетворення  $\Delta g_{ef}(\bar{\rho})$  будуть різними (значення  $\Delta g_{ef}(\bar{\rho})$  може бути додатним або від'ємним). Це, зі свого боку, приводить до



(а)

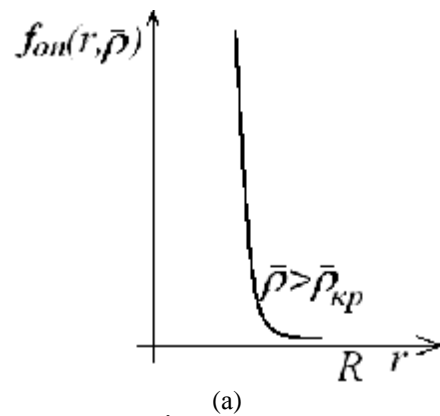


(б)

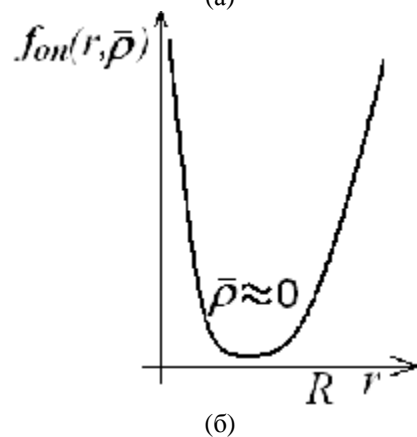
**Рис. 2.** Зміна величини рушійної сили перетворення  $\Delta g_{ef}(\bar{r})$ : (а) — зменшення рушійної сили з ростом об'ємної частки нової фази, (б) — граничний випадок відсутності рушійної сили фазового перетворення для великої частки нової фази  $r > \bar{r}_{кр}$ , где  $\bar{r}_{кр}$  визначається з умови  $\Delta g_{ef}(\bar{r}_{кр}) = 0$ .

різних залежностей  $\Delta G_{ef}(r, \bar{r})$ : монотонно зростаючих або немонотонних з максимумом. Згідно з умовою (13) залежності  $f_{on}(r)$  також можуть бути різними.

Покажемо це на прикладі модельного метастабільного сплаву з залежністю густини енергії Гіббса від складу параболічного типу (вгнута крива  $\Delta g_0(C)$  з мінімумом на рис. 2) і нової стехіометричної фази (вузька крива  $\Delta g_n(C)$  з мінімумом в точці  $\Delta g_n(C_n)$  на рис. 2). Тут випадок (а) відповідає умові енергетичної вигідності утворення зародків нової фази в метастабільному сплаві з початковим складом  $C_0$ . Збільшення кількості зародків або зростання об'ємної частки нової фази приводить до зміни складу в сплаві  $C_p$  і до зменшення рушійної сили фазового перетворення  $\Delta g_{ef}(\bar{r})$  (що показано на рис. 2 стрілками). Умова (б) на рис. 2, коли  $\Delta g_{ef}(\bar{r}_{кр}) = 0$ , визначає таке значення об'ємної частки нової фази  $\bar{\rho}_{кр}$ , коли фазовий перехід стає термодинамічно невигідним. Це виконується за умов спільної дотичної між

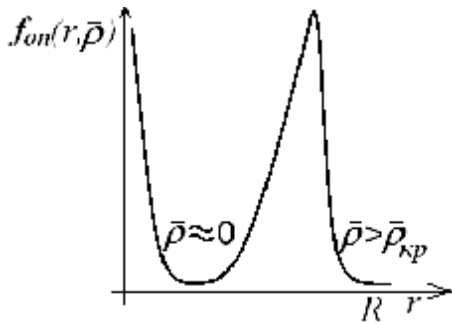


(а)



(б)

**Рис. 3.** Якісний профіль функції  $f_{on}(r)$  для різних значень середньої об'ємної частки нової фази  $\bar{\rho}$  в сплаві, що зазнає фазове розділення - два граничні випадки: для  $r > \bar{r}_{кр}$  (експоненціальна спадна залежність) і розподіл з  $\bar{\rho} \approx 0$  (немонотонний з мінімумом).



**Рис. 4.** Вид функції розподілу зародків за розмірами  $f_{on}(r)$  у разі утворення два класи зародків нової фази: малих з об'ємною часткою  $\bar{\rho} \approx 0$  і великих з об'ємною часткою  $r > \bar{r}_{kp}$ .

залежностями  $\Delta g_n(C)$  і  $\Delta g_0(C)$  і максимального хімічного виснаження середовища  $\Delta C(\bar{\rho}_{kp}) = (C_n - C_0)/(1 - \bar{\rho}_{kp})$ .

Після підрахунку ми отримуємо значення об'ємної частки нової фази  $\bar{\rho}_{kp}$ :

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

Вираз (13) дає змогу зробити якісний висновок щодо виду функції розподілу  $f_{on}(r)$  для різних значень  $\bar{\rho}$  об'ємних часток зародків нової фази в сплаві:

- для великих значень  $\bar{\rho}$  (коли  $r > \bar{r}_{kp}$ ,  $\Delta g_{ef}(\bar{r}) > 0$ , залежність  $\Delta G_{ef}(r, \bar{r})$  від розміру зародка  $r$  є зростаючою) функція  $f_{on}(r)$  повинна бути спадною (рис. 3,а);

- при малих значеннях  $\bar{\rho} \approx 0$  (коли

$\Delta g_{ef}(\bar{r}) \rightarrow \Delta g_{ef}(0)$ , а залежність  $\Delta G_{ef}(r, \bar{r})$  від  $r$  стає немонотонною з максимумом) функція  $f_{on}(r)$  буде немонотонною з мінімумом (рис. 3,б).

У разі присутності в гетерогенному сплаві як малих за розмірами зародків нової фази так і великих зародків можуть сформуватися два класи розмірів так, що малі за розмірами відповідають умові  $\bar{\rho} \approx 0$ , а великі –  $r > \bar{r}_{kp}$ . Загальна картина виявиться подібною до того, що наведено на рис. 4.

Таким чином, врахування ентропійної складової до енергії системи щодо просторового розподілу зародків нової фази свідчить про можливість: по-перше, самого визначення і, по-друге, немонотонної залежності функції розподілу зародків нової фази за розмірами. Наведений підхід укладається в рамки загальної варіаційної задачі знаходження оптимальної точки фазового перетворення першого роду, що визначає функціонал Гіббса перетворення і стає суттєвим для високих температур фазового розділення.

Подальші дослідження у цьому напрямі мають бути спрямовані на пошук реальних систем і експериментальних ситуацій, де вплив мезоентропії стає домінуючим. Попередні оцінки виявляють такі можливості для сплавів, що знаходяться в умовах радіаційного опромінення і високих температурних умов експлуатації.

*Роботу виконано в рамках напряму досліджень навчально-наукового центру "Фізико-хімічне матеріалознавство" Київського університету імені Тараса Шевченка та НАН України «механізми формування мікро- та нанокомпозиційних матеріалів і структур, що є перспективними для використання в технологіях та ядерній енергетиці».*

**Шірінян А.С.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

[1] M. Volmer, A. Weber, Zeitschrift für Physikalische Chemie Bd A 119(3/4), 277 (1926).  
 [2] Ja. B. Zel'dovich, Zhurnal Jeksperimental'noj Teoreticheskoy Fiziki 12(11/12), 525 (1942).  
 [3] Ja.I. Frenkel', Kineticheskaja teorija gidkostej (Nauka, Leningrad, 1975).  
 [4] J.A. Marqusee, J. Ross, Journal of Chemical Physics 80, 536 (1984).  
 [5] S.A. Kukushkin, V.V. Slezov, Dispersnye sistemy na poverhnosti tverdyh tel: mehanizmy obrazovaniya tonkih plenok (jevoljucionnyj podhod) (Nauka, Sankt-Peterburg, 1996).  
 [6] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Uspehi Fizicheskikh Nauk 168(10), 1083 (1998).  
 [7] A.V. Koropov, S.A. Kukushkin, D.A. Grigor'ev, Zhurnal Tehnicheskoy Fiziki 69(7), 53 (1999).  
 [8] A.M. Gusak, G.V. Lutsenko, Philosophical Magazine A, 85(12), 1323 (2005).  
 [9] A.I. Rusanov, Fazovye ravnovesija i poverhnostnye javlenija (Himija, Leningrad, 1967).  
 [10] F. Liu, R. Kirchheim, Scripta Materialia 51, 521 (2004).  
 [11] A.S. Shirinyan, M.P. Kudyn, Ukrainian Journal of Physics 50 (2008).  
 [12] A.S. Shirinjan, N.P. Kudin, Metallofizika i Novejshie Tehnologii 29(11), 1537 (2007).  
 [13] A.O. Koval'chuk, A.S. Shirinjan, J.W. P. Schmelzer, Visnik ChNU imeni V. Hmel'nic'kogo. Serija fiziko-matematichni nauki 171, 8 (2009).  
 [14] K.F. Kelton, Solid State Physics 45, 75 (1991).  
 [15] A.G. Hachaturjan, Teorija fazovyh prevrashhenij i struktura tverdyh rastvorov (Nauka, Moskva, 1974).  
 [16] A. Blatter, J. Gfeller, M. Allmen, Journal of the Less-Common Metals 50(26), 317 (1988).

- [17] K.V. Chuistov, Metalofizika i Novitni Tehnologii 17(4(6)), 3 (1995).
- [18] A.V. Serebrjakov, Metalofizika i Novitni Tehnologii 13(5), 115 (1991).
- [19] K.F. Kelton, Philosophical Magazine Letters 77(6), 337 (1998).
- [20] A.S. Shirinyan, M. Wautelet, Nanotechnology 15, 1720 (2004).
- [21] A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, P.J. Desre, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 7, 17 (2000).
- [22] A.S. Shirinjan, Zmina fiziko-himichnih vlastivostej nanomaterialiv u rozmirno-zaleznhih fazovih peretvorennyah pershogo rodu. (Disertacija na zdobuttja naukovoogo stupenja doktora fiziko-matematichnih nauk za special'nistju 01.04.07 – fizika tverdogo tila) (KNU imeni Tarasa Shevchenka, Kiiv, 2012).

A. Shirinyan

## On the Role of Mesoentropy in Thermodynamics of First Order Phase Transformations in Alloys

*“Physical-chemical materials science” center of Kyiv National University and National Academy of Sciences of Ukraine,  
Physics Faculty, Kyiv Taras Shevchenko National University, vul. Volodymyrska 61, 01601, Kyiv, Ukraine,  
[aramshirinyan@ukr.net](mailto:aramshirinyan@ukr.net)*

A thermodynamics of a new phase formation in a binary alloy, taking into account the chemical depletion and the size distribution of new phase nuclei giving the energy input at high temperatures, is considered. It is shown the principal possibility of obtaining of the size distribution function for nuclei in the framework of a general variation procedure for the Gibbs free energy functional. The ‘chemical depletion’ related to the difference of compositions of the new phase embryo and the solution of the solid metastable alloy is discussed. The role of the ‘mesoentropy’ for the determination of whole energy of first order phase transformation is manifested.

**Keywords:** new phase embryo, Gibbs potential, chemical depletion, mesoentropy, size distribution, nucleation sites, variational procedure.