

## До розподілу Вагнера-Венгреневича

Б.В. Іванський, І.І. Панько, М.О. Стасик, С.В. Ярема, І.В. Фесів

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

(Одержано 14.02.2014; опубліковано online 20.06.2014)

Досліджено процес оствальдівського дозрівання нанокластерів або нанокристалів, коли їх ріст (ростиння) контролюється одночасно дифузією вздовж дислокаційних трубок і швидкістю утворення хімічних зв'язків (хімічною реакцією) на поверхні нанокристалів (вагнерівський механізм росту). У відповідності з цим сумарний потік атомів до кластера (від кластера) складається із двох частин – дифузійної і вагнерівської або кінетичної. У залежності від співвідношення між потоками отримано вирази для швидкостей росту нанокристалів і відповідно розраховано функції розподілу за розмірами. Розрахунки проведені для двох випадків, коли кількість дислокацій, які закріплені на поверхні нанокристалів залишається сталою, або зменшується обернено пропорційно до радіуса кластерів. Проводиться співставлення розрахованих функцій розподілу за розмірами з експериментальними даними.

**Ключові слова:** Оствальдівське дозрівання, Нанокластери, Нанокристалл, Механізм росту, Функція розподілу за розмірами.

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.48.De, 66.30.Pa

### 1. ВСТУП

Утворення нової фази, в його класичному варіанті, передбачає три стадії – це виникнення центрів (зародків) нової фази, їх незалежний ріст та подальший розвиток цих центрів у взаємодії між собою. Цю останню, так звану пізню стадію утворення нової фази у процесі фазового перетворення називають оствальдівським дозріванням (ОД) [1]. Вона полягає у тому, що внаслідок дифузійного масопереносу речовини від нанокластерів або нанокристалів (НК) із більшою кривизною поверхні до НК з меншою кривизною поверхні (ефект Гіббса-Томсона) менші НК розчиняються і зникають, а більші, за їх рахунок ростуть, що веде до неперервного зростання середнього розміру НК. Перша всебічна теорія ОД для дифузійного механізму масопереносу була розроблена Ліфшицем і Сльозовим [2, 3]. При такому механізмі ріст НК нової фази лімітується коефіцієнтом об'ємної або матричної дифузії  $D_v$ , середній розмір НК  $\langle r \rangle$  змінюється з часом як  $t^{1/3}$ , а розподіл за розмірами описується розподілом Ліфшица-Сльозова.

Пізніше Вагнер показав [4], що крім дифузійного можливого і іншого механізму росту НК, який визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків (хімічною реакцією) на їх поверхні. При такому механізмі ріст НК контролюється кінетичним коефіцієнтом  $\beta$ ;  $\langle r \rangle$  змінюється як  $t^{1/2}$ , а розподіл за розмірами відповідає розподілу Вагнера. Теорію, розвинуту у роботах [2-4] називають теорією Ліфшица-Сльозова-Вагнера (теорією ЛСВ). У рамках цієї теорії пізніше був розв'язаний ряд інших задач, які відповідають ОД в умовах дифузії по границях зерен [5, 6], поверхневої дифузії [7, 8], дифузії по дислокаційних трубках [9-13] та ряд інших задач [14-23]. Перевірка цієї теорії на практиці показала, що у ряді випадків вона досить добре описує експериментальні дані часової поведінки середніх розмірів НК і їх розподілів за розмірами. В інших випадках дана теорія потребує уточнень.

У зв'язку з цим ріст НК у [24, 25] розглядався як результат одночасної дії двох механізмів росту – дифузійного і вагнерівського. У рамках модифікованої теорії ЛСВ, з врахуванням двох вказаних механізмів масопереносу, отримано розподіл за розмірами у вигляді узагальненого розподілу Ліфшица-Сльозова-Вагнера [24], який описує більшу кількість експериментальних гістограм, ніж окремо розподіли Ліфшица-Сльозова і Вагнера.

Проте, при наявності в матриці вільних дислокацій і когерентно зв'язаних з нею дрібнодисперсних виділень зміцнюючої фази, в результаті взаємодії рухомих дислокацій з полями пружних напружень, які виникають навколо НК, а також внаслідок різних питомих об'ємів, дисперсних виділень і матриці, відбувається гальмування, а потім і закріплення дислокацій на НК. У такому випадку основну роль починає відігравати не матрична дифузія, а дифузія вздовж дислокацій, як дислокаційних трубок перерізом  $q$  ( $b^2 \leq q \leq 60b^2$ ), де  $b$  – вектор Бюргерса.

У подальшому, при укрупненні НК, втрачається їх когерентність з матрицею, що призводить до відриву першопочатково закріплених дислокацій. Після відриву дислокацій, їх рух відбувається до тих пір, поки вони знову не будуть захоплені полем пружних напружень НК, які до цього часу не втратили когерентності з матрицею.

Особливості ОД в умовах дифузії вздовж дислокаційних трубок розглянуті раніше у роботах [9-13].

Метою даної роботи є розрахунок функцій розподілу за розмірами, часових залежностей для середніх та максимальних розмірів НК та швидкостей росту за умови, що їх ріст контролюється одночасною дією дислокаційної дифузії і швидкістю утворення хімічних зв'язків (хімічною реакцією) на поверхні НК. При цьому розглянуто два випадки – коли кількість дислокацій, закріплених на поверхні НК залишається сталою, або зменшується зі збільшенням розмірів НК, обернено пропорційно радіусу.

Розрахунок виконаний у рамках модифікованої теорії ЛСВ [5, 6], з використанням методу [26].

**2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ. РОЗПОДІЛ ВАГНЕРА-ВЕНГРЕНОВИЧА**

При наявності в матриці вільних дислокацій і когерентно зв'язаних з нею дрібнодисперсних виділень зміцнюючої фази, в результаті взаємодії рухомих дислокацій з полями пружних напружень, які виникають навколо частинок в результаті різних питомих об'ємів дисперсних виділень і матриці, відбувається гальмування, а потім і закріплення останніх на частинках. При такому механізмі росту, потік атомів до НК вздовж дислокацій, згідно [8] рівний

$$j_d = D_d 2Zq \frac{\langle C \rangle - C_r}{r}, \quad (1)$$

де  $D_d$  – коефіцієнт дифузії вздовж дислокацій,  $Z$  – число дислокаційних ліній, які перерізають НК ( $Z = \text{const}$ ),  $q$  – переріз дислокаційної трубки,  $\langle C \rangle$  – середня концентрація дифундуючих атомів у розчині,  $C_r = C_\infty \exp(2\sigma v_m / rkT) \approx C_\infty (1 + 2\sigma v_m / rkT)$  – концентрація атомів розчиненої речовини на межі з кластером радіуса  $r$  (формула Томсона),  $C_\infty$  – рівноважна концентрація при даній температурі  $T$ ,  $v_m$  – об'єм атома розчиненої речовини.

У випадку, коли ріст НК відбувається в умовах дислокаційно-вагнерівського механізму масопереносу, сумарний потік атомів до НК (від НК) складається з двох частин [27]

$$j = j_d + j_i, \quad (2)$$

де  $j_d$  задається рівнянням (1), а  $j_i$  – вагнерівська частина потоку, яка чисельно рівна кількості атомів, які за одиницю часу приймають участь в утворенні хімічних зв'язків на поверхні кластера [4]

$$j_i = 4\pi r^2 \beta (\langle C \rangle - C_r), \quad (3)$$

де  $\beta$  – кінетичний коефіцієнт.

Для визначення функції розподілу за розмірами  $f(r, t)$  скористаємося рівнянням неперервності

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} [f(r, t) \cdot \dot{r}] = 0, \quad (4)$$

де  $\dot{r} \equiv dr/dt$  – швидкість росту кластера радіусом  $r$ . Швидкість росту визначається із умови

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) = j v_m, \quad (5)$$

де  $j$  задається рівнянням (1).

Знаючи  $j_d$  і  $j_i$  швидкість росту кластера із рівняння (5) рівна

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2} \left[ D_d 2Zq \frac{(\langle C \rangle - C_r)}{r} + 4\pi r^2 \beta (\langle C \rangle - C_r) \right], \quad (6)$$

де  $\langle C \rangle - C_r = \frac{2\sigma v_m}{kT} \left( \frac{1}{r_k} - \frac{1}{r} \right)$ ,  $r_k$  – критичний радіус, який у наближенні теорії ЛСВ вважається рівним середньому радіусу  $\langle r \rangle$ .

Для визначення аналітичного вигляду функції розподілу кластерів за розмірами з характерними особливостями розподілів Вагнера [4] і Венгреневича [11] необхідно швидкість росту (6) виразити через співвідношення між потоками  $j_d$  і  $j_i$  [27]

$$\frac{j_d}{j_i} = \frac{x}{1-x}, \quad (7)$$

де  $x$  – частина потоку  $j_d$  у загальному потоці  $j$ :  $x = j_d/j$ ,  $(1-x)$  – частина потоку  $j_i$  у загальному потоці  $j$ :  $1-x = j_i/j$ . Враховуючи, що вирази для потоків (1) і (3) справедливі для НК довільного радіуса  $r$ , у тому числі і для НК максимального розміру  $r_g$  [24, 25], швидкість росту (6) можна представити у вигляді [27]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A^*}{r} \left( \frac{x}{1-x} \frac{1}{u^3} + 1 \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (8)$$

де  $A^* = 2\sigma v_m^2 C_\infty \beta / kT$ ,  $u = r/r_g$ , або

$$\frac{dr}{dt} = \frac{B^*}{r^4} \left( 1 + \frac{1-x}{x} u^3 \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (9)$$

де  $B^* = 2\sigma v_m^2 C_\infty Zq D_d / \pi kT$ .

Формула (8) відповідає швидкості росту НК, яка визначається кінетичним потоком  $j_i$  (швидкість утворення хімічних зв'язків) з внеском  $(1-x)$  дифузійної частини потоку ( $1 < x$ ), а швидкість росту (9) визначається дифузійним потоком  $j_d$  з внеском  $x$  кінетичного потоку ( $1 > x$ ).

Вираз для швидкості росту (8) або (9) дозволяє визначити відношення  $r_g/r_k$ , яке у термінах роботи [2] відповідає значенню запираючої точки  $u_0$  ( $u_0 = r_g/r_k$ ). Значення  $u_0$  не тільки дозволяє проінтегрувати рівняння (8) і (9) і знайти часові залежності  $r_g$  і  $r_k$ , але і розділити змінні у рівнянні неперервності (4) і відповідно знайти аналітичний вигляд функції розподілу за розмірами. Згідно [26] відношення  $r_g/r_k$  ( $u_0$ ) можна знайти із умови

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{\dot{r}}{r} \right) \Bigg|_{r=r_g} = 0. \quad (10)$$

Із (10) отримаємо [27]

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2+3x}{1+3x}. \quad (11)$$

Враховавши у рівнянні (8) що  $r = r_g$  ( $u = 1$ ) і замінивши відношення  $r_g/r_k$  його значенням із (11), після інтегрування отримаємо

$$r_g^2 = \frac{2A^*}{(1-x)(1+3x)} t, \quad r_k^2 = \frac{2A^*(1+3x)}{(1-x)(2+3x)^2} t. \quad (12)$$

Рівняння (12) визначають часові залежності для максимального  $r_g$  і критичного  $r_k$  радіусів НК, в умовах, контрольованих кінетичним коефіцієнтом  $\beta$  з внеском  $x$  дислокаційної дифузії.

При  $x = 0$ , ріст НК повністю контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків [4]

$$r_g^2 = 2A^*t, \quad r_k^2 = 0.5A^*t, \quad r_g/r_k = 2. \quad (13)$$

Аналогічно, із рівняння (9) отримаємо

$$r_g^5 = \frac{5B^*}{x(1+3x)}t, \quad r_k^5 = \frac{5B^*(1+3x)^4}{x(2+3x)^5}t. \quad (14)$$

Рівняння (14) відповідає часовим залежностям  $r_g$  і  $r_k$ , в умовах, контрольованих коефіцієнтом дислокаційної дифузії  $D_d$  з внеском  $(1-x)$  тієї частини потоку, яка контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні НК.

При  $x=1$ , ріст НК повністю контролюється дифузійною розчинених атомів вздовж дислокаційних трубок [11]

$$r_g^5 = \frac{5}{4}B^*t, \quad r_k^5 = \left(\frac{4}{5}\right)^4 B^*t, \quad \frac{r_g}{r_k} = \frac{5}{4}. \quad (15)$$

Згідно [11] функцію розподілу НК за розмірами будемо шукати у вигляді добутку двох функцій

$$f(r,t) = \varphi(r_g)g'(u), \quad (19)$$

де  $r_g = \psi(t)$ .

Із закону збереження маси дисперсної фази НК

$$M = \frac{4}{3}\pi\rho \int_0^{r_g} r^3 f(r,t) dr, \quad (20)$$

після підстановки у нього (19), отримаємо

$$\varphi(r_g) = \frac{Q}{r_g^4}, \quad (21)$$

де  $Q = 3M / 4\pi\rho \int_0^1 u^3 g'(u) du$ .

Враховуючи (21), функція розподілу за розмірами (19) набуде вигляду

$$f(r,t) = \frac{1}{r_g^4} g(u), \quad (22)$$

де

$$g(u) = Qg'(u), \quad (23)$$

$g(u)$  – шукана функція розподілу за відносними розмірами, яка відповідає росту НК одночасно за дислокаційним і вагнерівським механізмами масопереносу. Дана функція названа нами розподілом Вагнера-Венгреневича, оскільки розподіли, які відповідають окремо кожному із механізмів росту, були отримані раніше Вагнером [4] і Венгреневичем [11].

Для визначення  $g'(u)$  скористаємося рівнянням неперервності (4), підставляючи у нього замість  $f(r,t)$  і  $\dot{r}$  їх значення із (19) і (8) (або (9)). При переході у (4) від диференціювання по  $r$  і  $t$  до диференціювання по  $u$  [26] у ньому розділяються змінні

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = -\frac{4v_g u^2 + v - u}{u^3 v_g - vu} \frac{dv}{du} du, \quad (24)$$

де враховано, що  $v = \dot{r}r/A^*$ ,  $v_g = \dot{r}_g r/A^*$ ,  $du/dr = 1/r_g$ ,  $dv/dr_g = -v/r_g$ .

Визначивши із (8)  $v$ ,  $v_g$  і  $dv/du$ , рівняння (24) набуде вигляду

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = -\frac{4u^5 + u^3(3x^2 - 2x - 1) + ux(9x + 6) - 12x^2 - 4x}{u(1-u)^2 [u^3 + u^2x(3x-1) + 3ux^2 + x(3x+1)]} du, \quad (25)$$

після інтегрування якого можна отримати розподіл Вагнера-Венгреневича (23).

Щоб проінтегрувати рівняння (25), необхідно у знаменнику многочлен третього ступеня розкласти відносно  $u$  на прості множники

$$u^3 + u^2x(3x-1) + u3x^2 + x(3x+1) = (u+b)(u^2 + cu + d), \quad (26)$$

де корінь кубічного рівняння (26), знайдений за формулою Кардана, рівний

$$b = (\mu/3) - w - v, \quad (27)$$

$$\mu = 3x^2 - x, \quad w = \sqrt{-(q/2) + \sqrt{z}}, \quad v = \sqrt{-(q/2) - \sqrt{z}},$$

$$q = (2\mu^3/27) - (\mu s/3) + t, \quad s = 3x^2, \quad t = 3x^2 + x,$$

$$z = (p/3)^3 + (q/2)^3, \quad p = (3s - \mu^2)/3,$$

а коефіцієнти

$$d = \left(\frac{w+v}{2}\right)^2 + \left(\frac{w+v}{3}\right)\mu + \left(\frac{\mu}{3}\right)^2 + \frac{3}{4}(w-v)^2,$$

$$c = \frac{2}{3}\mu + w + v. \quad (28)$$

З врахуванням (26), після інтегрування (25), з точністю до константи  $Q$ , отримаємо розподіл Вагнера-Венгреневича [27]

$$g'(u) = u^\sigma (1-u)^{-\alpha} (u+b)^\beta (u^2 + cu + d)^\gamma \exp\left(\frac{\omega}{1-u}\right) \times \exp\left[\frac{\varepsilon - \gamma c}{\sqrt{d - c^2/4}} \tan^{-1}\left(\frac{u + c/2}{\sqrt{d - c^2/4}}\right)\right] \quad (29)$$

$$\text{де, } \alpha = \frac{18x^2(b+1)(c+d+1) + 11(bc+d) + 8(b+c) + 14bd + 5}{(b^2 + 2b+1)(c^2 + d^2 + 2cd + 2c + 2d+1)},$$

$$\beta = \frac{(3b^3 + 9b + 12)x^2 + (6b - 2b^3 + 4)x + 4b^5 - b^3}{b(b^2 - bc + d)(b^2 + 2b + 1)},$$

$$\sigma = \frac{4x(3x+1)}{bd}, \quad \gamma = \frac{\alpha - \sigma - \beta - 4}{2}, \quad \omega = -\frac{3}{(b+1)(c+d+1)},$$

$$\varepsilon = \sigma(2-b-c) + \alpha(b-1) - \omega + \beta(2-c) + 2\gamma(2-b).$$

Варто відмітити, що у відповідності з виразами (8) і (9)  $x$  не може приймати значення 0 та 1; інтервал зміни його значень  $-0 < x < 1$ .

При  $x$  прямує до нуля ( $x \rightarrow 0$ ),  $\sigma \rightarrow 4$ ,  $\alpha \rightarrow 5$ ,  $\omega \rightarrow -3$ ,  $\beta \rightarrow -1$ ,  $\gamma \rightarrow -1$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$  і розподіл (29), з точністю до константи  $Q$ , відповідає розподілу Вагнера [4]

$$g'(u) = u(1-u)^{-5} \exp\left(-\frac{3}{1-u}\right). \quad (30)$$

В іншому випадку, коли  $x$  прямує до одиниці  $x \rightarrow 1$ , наприклад, при  $x = 0,99999$ :  $\sigma \approx 4$ ;  $\alpha \approx 2,88889$ ;  $\beta \approx -1,69341$ ;  $\gamma \approx -1,70329$ ;  $\omega \approx -0,29999$ ;  $\varepsilon \approx -0,78535$ ;  $b \approx 1,65063$ ;  $c \approx 0,34937$ ;  $d \approx 2,42332$  розподіл (29), з точністю до константи  $Q$ , відповідає розподілу Венгреневича [11]

$$g'(u) = \frac{u^4 \exp[-0,123 \cdot \tan^{-1}(0,64647u + 0,11293)]}{(1-u)^{2,88889} (u^2 + 0,34937u + 2,42332)^{1,70329}} \times \exp\left(-\frac{0,3}{1-u}\right) \times \frac{1}{(u+1,65063)^{1,69341}}. \quad (31)$$

### 3. ХАРАКТЕР РОЗПОДІЛУ ЗА РОЗМІРАМИ ЗА УМОВИ НЕПОСТІЙНОСТІ Z

В процесі росту зародків за рахунок дифузії атомів вздовж дислокаційних трубок, вважається, що число дислокацій  $Z$ , закріплених на поверхні НК, постійне. Однак з ростом розмірів (радіусів) НК їх когерентне спряження з матрицею може порушуватись, що приводить до послаблення полів пружних напружень навколо НК, а, відповідно, до зменшення взаємодії між зародком і дислокаціями. Це, в свою чергу, сприяє вивільненню дислокацій з місць закріплення та їх подальшому ковзанню, яке продовжується до тих пір, поки вони знову не загальмуються пружними полями інших НК. Таким чином  $Z$  не залишається постійним, а зменшується зі збільшенням розмірів НК, обернено пропорційно  $r$  [13]

$$Z = Z_0 q^{0,5} / 2\pi r, \quad (32)$$

де  $Z_0$  – вихідне число дислокацій, закріплених на поверхні НК радіуса  $r$

Потік речовини за рахунок дислокаційної дифузії  $j_d$  (1) з врахуванням (32) набуде вигляду

$$j_d = D_d 2 \frac{Z_0 q^{0,5}}{2\pi r} q \left( \frac{dC}{dR} \right)_{R=r}. \quad (33)$$

Використовуючи умову (5), рівняння для потоків атомів до НК за рахунок дислокаційної дифузії (33) та вагнерівського механізму масопереносу (3), а також співвідношення між потоками (7), можна отримати вирази для швидкостей росту НК:

$$\frac{dr}{dt} = \dot{A}^{**} \frac{1}{r} \left( \frac{x}{1-x} \frac{1}{u^4} + 1 \right) \left( \frac{r}{r_x} - 1 \right), \quad (34)$$

$$\frac{dr}{dt} = B^{**} \frac{1}{r^5} \left( 1 + \frac{1-x}{x} u^4 \right) \left( \frac{r}{r_x} - 1 \right), \quad (35)$$

де  $A^{**} = \sigma v_m^2 \tilde{N}_\infty \beta / TR$ ,  $B^{**} = \sigma v_m^2 C_\infty Z_0 q^{3/2} D_d / 4\pi^2 RT$ .

Вираз (34) (або (35)) дозволяє визначити відношення  $r_{g_1} / r_{k_1}$  для досліджуваного механізму росту:

$$\frac{r_{g_1}}{r_{k_1}} = \frac{2+4x}{1+4x}, \quad (36)$$

знаючи яке, після нескладних математичних перетворень, можна отримати часові залежності для максимального та критичного розмірів НК:

$$r_{g_1}^2 = 2A^{**} \frac{t}{1-x^2}, \quad r_{k_1}^2 = 2A^{**} \frac{1+x}{(1-x)(2+x)^2} t, \quad (37)$$

$$r_{g_1} = \left( \frac{6B^{**}}{(5-3x)(1-x)} t \right)^{1/6}, \quad r_{k_1} = \left( \frac{6B^{**}(5-3x)^5}{(6-3x)^6(1-x)} t \right)^{1/6}. \quad (38)$$

Рівняння (37) визначають часові залежності для максимального  $r_{g_1}$  і критичного  $r_{k_1}$  радіусів НК, в умовах, контрольованих кінетичним коефіцієнтом  $\beta$  з внеском  $x$  дислокаційної дифузії.

При  $x = 0$ , ріст НК повністю контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків [4]

$$r_{g_1}^2 = 2A^{**} t, \quad r_{k_1}^2 = 0,5A^{**} t, \quad r_{g_1} / r_{k_1} = 2. \quad (39)$$

Рівняння (38) відповідає часовим залежностям  $r_{g_1}$  і  $r_{k_1}$ , в умовах, контрольованих коефіцієнтом дислокаційної дифузії  $D_d$  з внеском  $(1-x)$  тієї частини потоку, яка контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків (хімічною реакцією) на поверхні НК (вагнерівський механізм).

При  $x = 1$ , ріст НК повністю контролюється дифузійною розчинених атомів вздовж дислокаційних трубок [13]

$$r_{g_1}^6 = \frac{6}{5} B^{**} t, \quad r_{k_1}^6 = \left( \frac{5}{6} \right)^5 B^{**} t, \quad \frac{r_{g_1}}{r_{k_1}} = \frac{6}{5}. \quad (40)$$

Для знаходження функції розподілу за розмірами

$$g_1(u) = Q_1 \cdot g''(u), \quad (41)$$

де  $Q_1 = 3M / 4\pi\rho \int_0^1 u^3 g''(u) du$ , у рівнянні неперервності (4) замість  $f(r,t)$  і  $\dot{r}_1$  потрібно підставити їх значення із (19) і (34) (або (35)), і перейшовши від диференціювання по  $r$  і  $t$  до диференціювання по  $u$  у ньому розділяться змінні:

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = - \frac{4v_g + \frac{v}{u^2} - \frac{1}{u} \frac{dv}{du}}{uv_g - \frac{v}{u}} du, \quad (42)$$

де враховано, що  $v = \dot{r}_1 r / \dot{A}^{**}$ ,  $v_g = \dot{r}_g r_g / \dot{A}^{**}$ ,  $du/dr = 1/r_g$ ,  $du/dr_g = -u/r_g$ .

Визначивши із (34)  $v$ ,  $v_g$  і  $dv/du$ , рівняння (42) набуде вигляду

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = - \frac{4u^6 + u^4(4x^2 - 3x - 1) + u(16x^2 + 8x) - (20x^2 + 5x)}{u(1-u)^2(u^4 + u^3(4x^2 - 2x) + u^2(4x^2 - x) + 4ux^2 + (4x^2 + x))} du. \quad (43)$$

Для того щоб проінтегрувати (43) необхідно у знаменнику многочлен четвертого степеня розкласти на прості множники. В свою чергу многочлен четвертого степеня можна подати, як

$$(u^4 + u^3(4x^2 - 2x) + u^2(4x^2 - x) + 4ux^2 + (4x^2 + x)) = (u^2 + au + d)(u^2 + bu + p), \quad (44)$$

або

$$(u^2 + au + d)(u^2 + bu + p) = u^4 + (a+b)u^3 + (ab+d+p)u^2 + (ap+bd)u + dp. \quad (45)$$

Перепишемо (45) у вигляді

$$u^4 + (a+b)u^3 + (ab+d+p)u^2 + (ap+bd)u + dp = A'u^3 + B'u^2 + E'u + D' \quad (46)$$

де

$$\left. \begin{aligned} A' &= (a+b) \\ B' &= (ab+d+p) \\ E' &= (ap+bd) \\ D' &= dp \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Таким чином отримали систему рівнянь з якої знаходимо

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{A} - \hat{A} + D + F &= -4 \\ A(a+b-2) + B(1-b-a) + C + D(b-2) + E + F(a-2) + G &= 0 \\ A(-2a+ab-2b+1+p+d) + B(-ab+b-p+a-d) + C(b+a) + \\ + D(p+1-2b) + E(b-2) + F(d+1-2a) + G(a-2) &= -4x^2 + 3x + 1 \\ A(-2p-2ab-2d+ap+a+db+b) + B(p-ap+d-db+ab) + \\ + C(p+ab+d) + D(b-2p) + E(p+1-2b) + F(a-2d) + G(d+1-2a) &= 0 \cdot \\ A(d-2db+p+ab+dp-2ap) + B(ap+db-dp) + C(ap+db) + \\ + Dp + E(b-2p) + Fd + G(a-2d) &= 0 \\ A(ap-2dp+db) + Bdp + Cdp + Ep + Gp &= -(16x^2 + 8x) \\ Adp &= (20x^2 + 5x). \end{aligned} \right. \quad (50)$$

Проінтегрувавши (49), з точністю до константи Q, отримаємо аналітичний вигляд функції розподілу за відносними розмірами для будь-якого  $0 < x < 1$ :

$$g''(u) = \frac{u^5 (u^2 + au + d)^{\frac{D}{2}} (u^2 + bu + p)^{\frac{F}{2}}}{(1-u)^B} \exp\left(\frac{C}{1-u}\right) \times \exp\left(\frac{E - Da}{\sqrt{d - \frac{a^2}{4}}} \arctg \frac{u + \frac{a}{2}}{\sqrt{d - \frac{a^2}{4}}}\right) \times \exp\left(\frac{G - Fb}{\sqrt{p - \frac{b^2}{4}}} \arctg \frac{u + \frac{b}{2}}{\sqrt{p - \frac{b^2}{4}}}\right) \quad (51)$$

$$a = \frac{L+n}{2}, \quad b = \frac{L-n}{2}, \quad d = \frac{E'+m}{2b}, \quad p = \frac{E'-m}{2a},$$

$$L = 4x^2 - 2x, \quad E' = 4x^2, \quad m = \left(\frac{(L^2 - n^2)M - 2LE'}{(2(a-b))}\right),$$

$$n \geq \sqrt{L^2 - 4H + 8\sqrt{D'}}, \quad M \geq 2\sqrt{D'}, \quad D' = 4x^2 + x,$$

$$H = 34x^2 - x.$$

для перевірки використовуємо співвідношення  $2E' = LM - n\sqrt{M^2 - 4D'}$ .

З врахуванням цього (43) перепишеться:

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = -\frac{4u^6 + u^4(4x^2 - 3x - 1) + u(16x^2 + 8x) - (20x^2 + 5x)}{u(1-u)^2(u^2 + au + d)(u^2 + bu + p)} du \quad (48)$$

Для того щоб проінтегрувати (48) перетворимо цей дріб в суму елементарних простих дробів

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = -\frac{4u^6 + u^4(4x^2 - 3x - 1) + u(16x^2 + 8x) - (20x^2 + 5x)}{u(1-u)^2(u^2 + au + d)(u^2 + bu + p)} du = \frac{A \cdot du}{u} + \frac{B \cdot du}{1-u} + \frac{C \cdot du}{(1-u)^2} + \frac{(Du+E) \cdot du}{u^2 + au + d} + \frac{(Fu+G) \cdot du}{u^2 + bu + p}, \quad (49)$$

де коефіцієнти  $A, B, C, D, E, F, G$  знаходимо за допомогою методу невизначених коефіцієнтів. Прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях  $u$  чисельників лівої та правої частини рівності отримаємо систему рівнянь:

При  $x$  прямуючому до нуля ( $x \rightarrow 0$ ),  $a \rightarrow 0$ ,  $d \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow 0$ ,  $B \approx -5$ ,  $D \approx -2$ ,  $F \approx -2$ ,  $C \approx -3$ ,  $E \approx 0$ ,  $G \approx 0$  і розподіл (51), з точністю до константи Q, відповідає розподілу Вагнера [4]

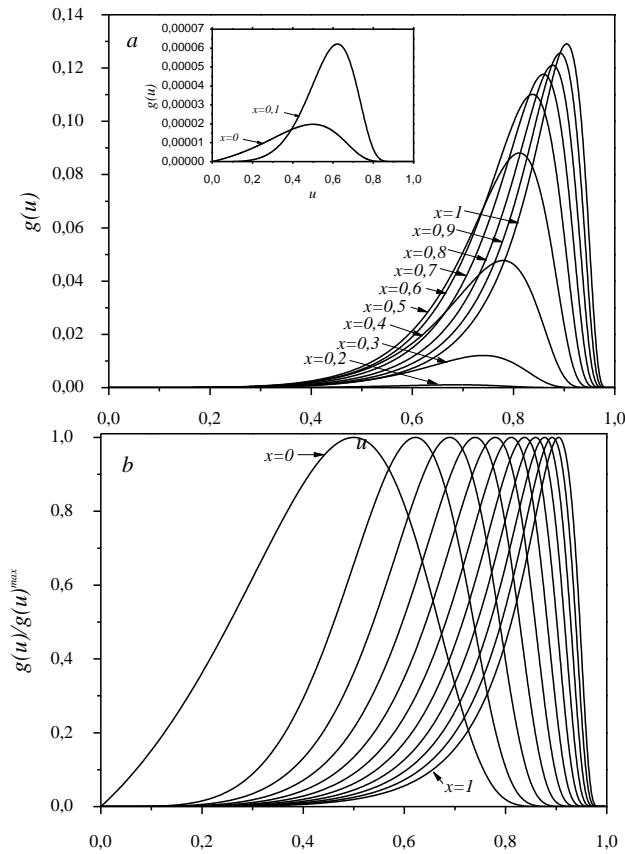
$$g''(u) = u(1-u)^{-5} \exp\left(-\frac{3}{1-u}\right). \quad (52)$$

Коли  $x$  прямує до одиниці  $x \rightarrow 1$ , наприклад, при  $x = 0,99999$ ,  $a \approx 2,57753$ ,  $d \approx 2,39425$ ,  $b \approx -0,57753$ ,  $p \approx 2,08834$ ,  $B \approx 2,73445$ ,  $D \approx -3,12433$ ,  $F \approx -3,14119$ ,  $C \approx -0,20008$ ,  $E \approx -4,05171$ ,  $G \approx 0,74734$  і розподіл (51), з точністю до константи Q, відповідає розподілу отриманому у роботі [13]

$$g''(u) = \frac{u^5 (u^2 + 2,578u + 2,394)^{-1,562} (u^2 - 0,578u + 2,088)^{-1,571}}{(1-u)^{2,734}} \exp\left(-\frac{0,2}{1-u}\right) \times \exp\left(-0,277 \operatorname{arctg} \frac{u+1,289}{0,856}\right) \exp\left(-0,11 \operatorname{arctg} \frac{u-0,289}{1,416}\right), \quad (53)$$

**4. ОБГОВОРЕННЯ**

На рис. 1а зображені криві, які відповідають розподілу Вагнера-Венгреневича (23), розраховані при різних значеннях параметра  $x$ , через інтервал  $\Delta x = 0,1$ .



**Рис. 1** – Криві, які відповідають розподілу Вагнера-Венгреневича (23), розраховані через інтервал  $\Delta x = 0,1$  – (а). Ці ж криві, нормовані на свої максимуми – (б)

Окремо на вставці показано криві при значенні параметра  $x = 0$  та  $x = 0,1$  оскільки у вибраному масштабі зобразити їх на основному рисунку не можливо. Видно, що спостерігається плавний перехід від розподілу Вагнера (30) до розподілу Венгреневича (31).

Ці ж криві нормовані на свої максимуми показані на рис. 1б. У такому нормованому по координатних осях вигляді, вони зручні для порівняння з аналогічно нормованими експериментальними гістограмами.

Для проведення порівняння експериментальну гістограму необхідно зобразити у такому ж нормованому вигляді, як і теоретична крива. З цією метою, на горизонтальній осі гістограми, вздовж якої відкладаються радіуси ( $r$ ) або діаметри ( $d$ ) НК, наприклад в нм, переходять до відносної змінної (відносного діаметру)  $u = r/r_g = d/d_g$ , де максимальний діаметр  $d_g$  береться із гістограми. У цьому випадку від-

носний діаметр  $u$  НК на гістограмі буде змінюватися у межах між 0 і 1.

На вертикальній осі гістограми, всі значення, яким відповідає число частинок в одиниці об'єму даного діаметра, у визначеному інтервалі  $\Delta d$ , нормуються на максимум гістограми. Таким чином, гістограма також буде нормована по координатним осям на одиницю. Порівнюючи експериментальну гістограму з теоретичною кривою, після побудови їх в однаковому масштабі, можна побачити наскільки вони відповідають або не відповідають одна одній. Для кількісного співставлення необхідно порівнювати відповідні моменти – початкові і центральні, розраховані для теоретичного і експериментального розподілів.

На рис. 2 наведені результати порівняння експериментальних гістограм з теоретично розрахованими розподілами (23), при різних значеннях параметра  $x$ . Усі експериментальні гістограми, як і теоретичні криві, нормовані по координатних осях на свої максимуми, тобто нормовані на одиницю.

Експериментальні гістограми на рис.2 відповідають розподілу за розмірами НК  $Al_3Sc$  у бінарних сплавах  $Al-Sc$  (0,12 ат. %  $Sc$ ). Витримка сплавів проводилась при температурі  $350^\circ C$  протягом: а)–2; б)–5; с)–72; д)–104; е)–168 годин [28].

Пунктирні криві відповідають розподілам Вагнера (30) при  $x = 0$  і Венгреневича (31) при  $x = 1$ .

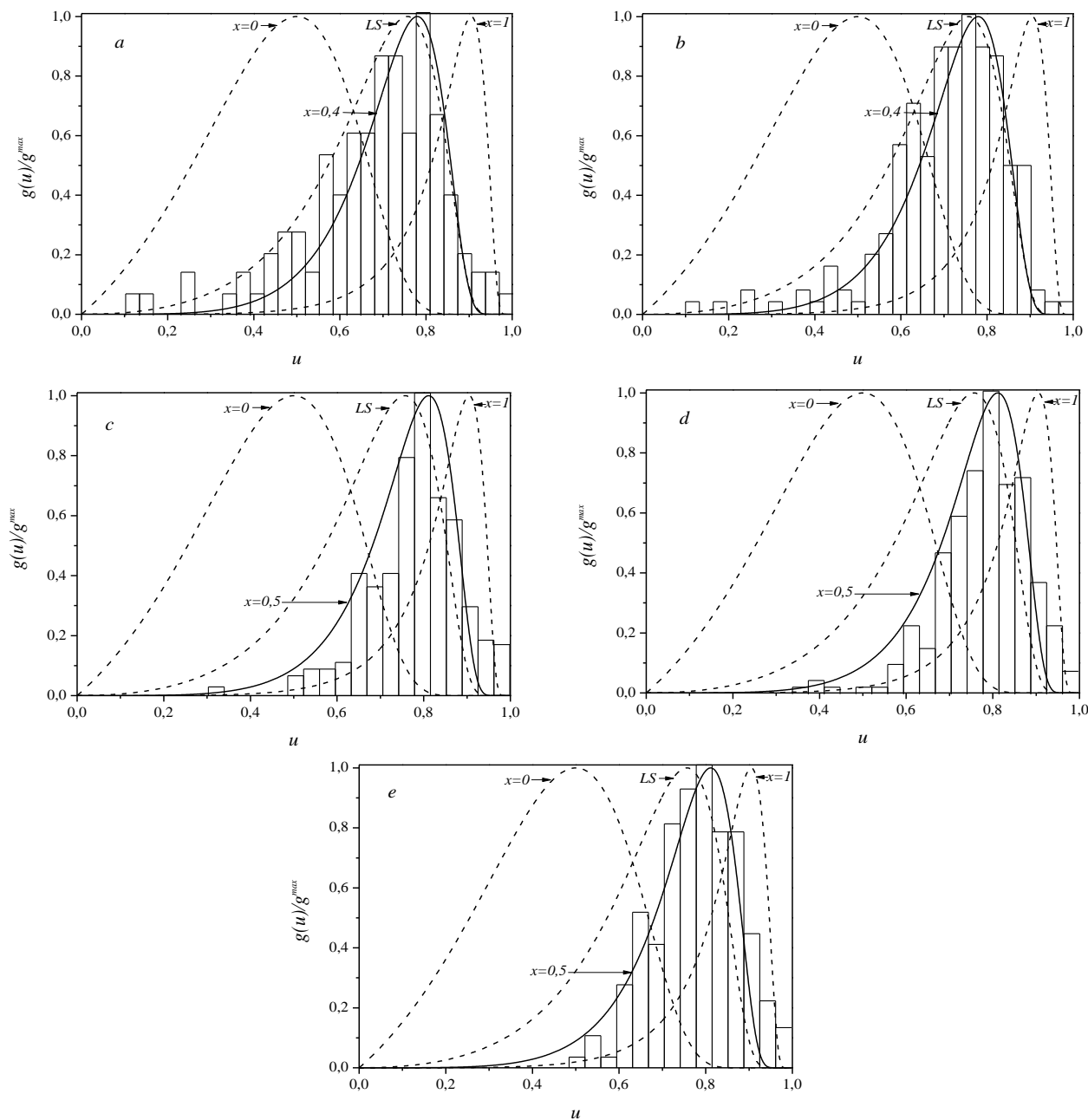
Також, для порівняння, окремо пунктирною кривою, з точністю до постійної інтегрування, у безрозмірній змінній  $u$ , зображено розподіл Ліфшица-Сльозова ( $LS$ ) [2]:

$$g'(u) = u^2 (1-u)^{-\frac{11}{3}} (u+2)^{\frac{7}{3}} \exp\left(-\frac{1}{1-u}\right). \quad (54).$$

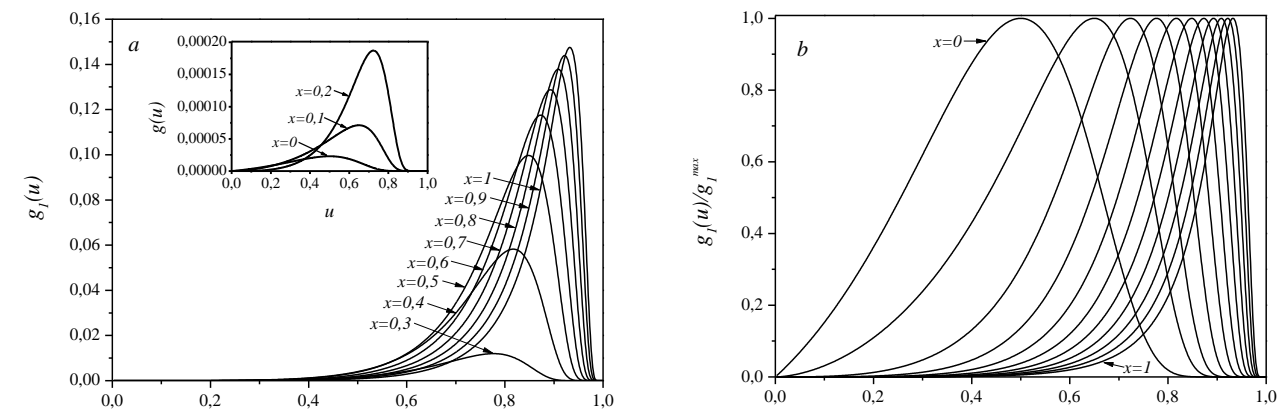
Суцільною лінією проведено розподіл Вагнера-Венгреневича (23), при відповідних значеннях параметра  $x$ . З рисунка видно, що ні розподіл Вагнера, ні розподіл Венгреневича, не можуть бути використані для описання наведених гістограм. Більше підходять для пояснення експериментальних даних розподіл Ліфшица-Сльозова і, при відповідному значенні параметра  $x$ , розподіл Вагнера-Венгреневича. Проте з рис. 2 також видно, що розподіл Вагнера-Венгреневича (23) більше відповідає експериментальним розподілам, ніж розподіл Ліфшица-Сльозова.

На рис. 3а зображені криві, які відповідають розподілу (41), коли число дислокацій  $Z$  не залишається постійним, а зменшується зі збільшенням розмірів НК, обернено пропорційно  $r$ , розраховані при різних значеннях параметра  $x$ , через інтервал  $\Delta x = 0,1$ . Окремо на вставці показано криві при значенні параметра  $x = 0$ ,  $x = 0,1$  та  $x = 0,2$  оскільки у вибраному масштабі зобразити їх на основному рисунку не можливо.

Ці ж криві нормовані на свої максимуми показані на рис. 3б.



**Рис. 2** – Порівняння експериментальних гістограм НК Al<sub>3</sub>Sc [28] з розподілом Вагнера-Венгреновича (23) (суцільна крива), у процесі витримки сплавів Al–Sc (0,12 ат. % Sc) при температурі 350 °C протягом :а)-2; б)-5; в)-72; д)-104; е)-168 годин.



**Рис. 3** – Криві, які відповідають розподілу (41), розраховані через інтервал  $\Delta x = 0,1$  – (а). Ці ж криві, нормовані на свої максимуми – (б).

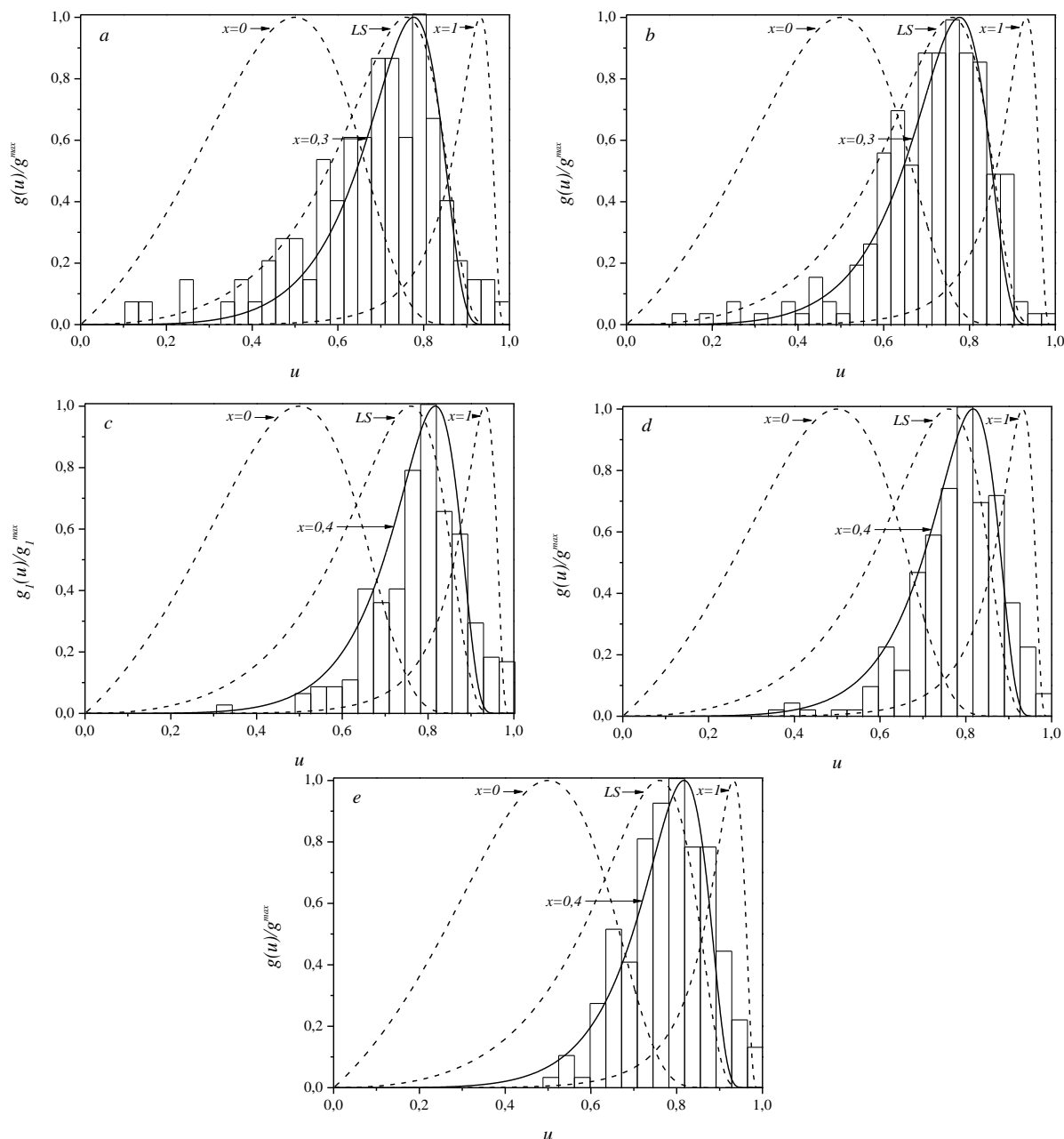


Рис. 4 – Порівняння експериментальних гістограм, зображених на рисунку 2, з розподілом (41) (суцільна крива)

На рис. 4 наведені результати порівняння експериментальних гістограм, зображених на рис.2, з теоретично розрахованими розподілами (41), при різних значеннях параметра  $x$ . Пунктирні криві відповідають розподілу Вагнера (52) при  $x = 0$ , розподілу (53) при  $x = 1$  і розподілу Ліфшица-Сльозова (LS) (54).

Результати співставлення також показують досить добре узгодження експериментальних даних із теоретичним розподілом (51) при значенні параметра  $x = 0,31$  та  $x = 0,4$ .

Проте видно, що майже у всіх випадках, розподіл Вагнера-Венгреневича (23) краще узгоджується для описання експериментальних даних ніж розподіл (41), коли  $Z \neq \text{const}$ .

## 5. ВИСНОВОК

Показано, що модифікована теорія Ліфшица-Сльозова-Вагнера [2-4] може бути використана і у випадку нанокластерних систем. Побудова теорії ОД для сплавів, які містять нанокристалічні фази, передбачає дію не тільки дифузійного  $j_d$ , але і кінетичного (вагнерівського)  $j_i$  потоків до НК (від НК). У запропонованій теоретичній моделі росту НК розглянуто два випадки, коли кількість дислокацій, які закріплені на поверхні НК залишається сталою, або зменшується обернено пропорційно до радіуса кластерів. На прикладі сплаву Al-Sc, який містить НК  $Al_3Sc$  показано, що їх розподіл добре описується теоретично розрахованими розподілами (23) і (41).



**К распределению Вагнера-Венгреновича**

Б.В. Иванский, И.И. Панько, М.О. Стасик, С.В. Ярема, И.В. Фесив

*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина*

Исследован процесс остwaldовского созревания нанокластеров или нанокристаллов, когда их рост (растворение) контролируется одновременно диффузией вдоль дислокационных трубок и скоростью образования химических связей (химической реакцией) на поверхности нанокристаллов (вагнеровский механизм роста). В соответствии с этим суммарный поток атомов к кластеру (от кластера) состоит из двух частей – диффузионной и вагнеровской или кинетической. В зависимости от соотношения между потоками получено выражения для скоростей роста нанокристаллов и соответственно рассчитаны функции распределения по размерам. Расчеты проведены для двух случаев, когда количество дислокаций, которые закреплены на поверхности нанокристаллов остается постоянным, или когда их количество уменьшается обратно пропорционально к радиусам кластеров. Проведено сравнение рассчитанных функций распределения по размерам с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** Остwaldовское созревание, Нанокластеры, Нанокристаллы, Механизм роста, Функция распределения по размерам.

**To Wagner-Vengrenovich distribution**

B.V. Ivanskii, I.I. Panko, M.O. Stasyk, S.V. Yarema, I.V. Fesiv

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsubinsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine*

Ostwald ripening process of nanoclusters or nanocrystals is investigated when their growth (dissolution) is controlled by both the diffusion along dislocation pipes and the rate of formation of chemical bonds (chemical reaction) on the surface of nanocrystals (Wagner mechanism of growth). Accordingly, the total flux of atoms to the cluster (from cluster) consists of two parts – diffusion part and kinetic or Wagner part. Depending on the relation between the fluxes, expressions for the growth rate of nanocrystals are obtained and size distribution functions are calculated accordingly. Calculations are performed for two cases when the number of dislocations which are attached to the surface of nanocrystals remains constant or decreases in inverse proportion to the increase in the cluster size. The comparison of the calculated size distribution functions with experimental data is carried out.

**Keywords:** Ostwald ripening, Nanoclusters, Nanocrystals, Growth mechanism, Size distribution function.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

- W. Ostwald, *Zs. Phys. Chem.* **34**, 495 (1900).
- И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
- I.M. Lifshits, V.V. Slezov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- C. Wagner, *Zs. Electrochem.* **65**, 581 (1961).
- В.В. Слезов, *ФТТ* **9**, 1187 (1967).
- Н.О.К. Kirchner, *Metall. Trans.* **2**, 2861 (1971).
- В.К. Chakraverty, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2401 (1967).
- Р.Д. Венгреневич, *УФЖ* **22**, 219 (1977).
- Н. Kreye, *Zs. Metallkunde.* **61**, 108 (1970).
- A.J. Ardell, *Acta Metall.* **20**, 601 (1972).
- Р.Д. Венгреневич, *ФММ* **39**, 436 (1975).
- Р.Д. Венгреневич, Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема, *ФММ* **91**, 16 (2001).
- R.D. Vengrenovich, Yu.V. Gudyma and S.V. Yarema, *Scripta Mater.* **46**, 363 (2002).
- А.В. Коропов, *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка* No8 (80), 78 (2005).
- А.В. Коропов, *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка* No9 (93), 49 (2006).
- А.В. Коропов, *ФТТ* **50**, 2093 (2008) (A.V. Koropov, *Phys. Solid State* **50**, 2184 (2008)).
- А.В. Коропов, *Ж. нано-електрон. фіз.* **2** No4, 31 (2010) (A.V. Koropov, *J. Nano-Electron. Phys.* **2** No4, 117 (2010)).
- А.В. Коропов, *ЖТФ* **81** No12, 83 (2011) (A.V. Koropov, *Tech. Phys.* **56**, 1781 (2011)).
- A. Markworth, *Metall. Trans.* **4**, 2651 (1973).
- П.Н. Остапчук, В.В. Слезов, В.В. Сагалович, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, вып. 5 (28), 27 (1983).
- А.В. Коропов, В.В. Слезов, В.В. Сагалович, *Поверхность. Физика, химия, механика* No2, 63 (1982).
- А.М. Гусак, Г.В. Луценко, *Металлофиз. нов. технол.* **25**, 381 (2003) (A.M. Gusak, G.V. Lutsenko, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **25**, 381 (2003)).
- М.О. Пасічний, А.М. Гусак, *Металлофиз. нов. технол.* **27**, 1001 (2005) (M.O. Pasichny, A.M. Gusak, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **27**, 1001 (2003)).
- Р.Д. Венгреневич, Б.В. Иванский, А.В. Москалюк, *ЖЭТФ* **131**, 1040 (2007) (R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, A.V. Moskalyuk, *J. Exp. Theor. Phys.* **104**, 906 (2007)).
- R. Vengrenovich, B. Ivanskii, A. Moskalyuk [end etc.], *Mass Transfer – Advanced Aspects*, edited by Hironory Nakajama. Croatia: In Tech – Open Access Publisher, 107-152. (2011).
- R.D. Vengrenovich, *Acta Metall.* **30**, 1079 (1982).
- B.V. Ivanskii, A.V. Moskalyuk, S.V. Yarema, I.I. Panko, M.O. Stasyk, *ISRN Nanomaterials* **2013**, 651576 (2013).
- G.M. Novotny, A.J. Ardell, *Mater. Sci. Eng. A* **318**, 144 (2001).