

Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, М.О. Стасик, С.В. Ярема, А.В. Москалюк,  
В.І. Кривецький, І.В. Фесів

## Оствальдівське дозрівання нанодисперсних фаз в металевих сплавах (огляд)

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 58012, Чернівці, Україна, e-mail: [office@chnu.edu.ua](mailto:office@chnu.edu.ua)

В огляді проведено аналіз кінетики оствальдівського дозрівання нанодисперсних фаз в металевих сплавах, за умови, що ріст (розчинення) наночастинок зміцнюючої фази контролюється одночасно матричною дифузією, дифузією вздовж дислокаційних трубок і швидкістю переходу атомів через міжфазну границю розділу (вагнерівський механізм росту). Встановлено, що загальною закономірністю різних механізмів росту (розчинення) наночастинок в процесі дозрівання є їх не поодинокі дії, а одночасна. Кількість задіяних механізмів росту (один, два, три) залежить від багатьох факторів, зокрема: хімічного складу нанодисперсної фази, умов експлуатації (зміни механічних навантажень, температурних режимів, зовнішнього середовища), технологічних умов синтезу тощо. Показано, що коли ріст (розчинення) наночастинок в процесі оствальдівського дозрівання контролюється одночасно коефіцієнтом матричної дифузії  $D_M$  і коефіцієнтом дифузії вздовж дислокацій  $D_d$ , то відповідна функція розподілу частинок за розмірами залежить від одного параметру  $x$ , який змінюється в межах  $0 \leq x \leq 1$ , де  $x$  – визначає співвідношення між дифузійним  $j_u$  і дислокаційним  $j_d$  потоками. У випадку, коли одночасно діють три механізми росту (розчинення), загальний потік  $j$ , який відповідає масообміну між частинками і матрицею, складається із трьох частин:  $j = j_M + j_d + j_i$ , де кінетична складова  $j_i$  визначається кінетичним коефіцієнтом  $b$ . Тоді відповідна функція розподілу наночастинок за розмірами залежить від двох параметрів  $x$  і  $y$ , які визначають співвідношення між дифузійним ( $j' = j_u + j_d$ ) і кінетичним  $j_i$  потоками ( $0 \leq x, y \leq 1$ ). Можливість реалізації на практиці пропонованих механізмів росту наночастинок в процесі оствальдівського дозрівання може бути підтверджена або спростована шляхом порівняння експериментальних і теоретичних даних. Приведені в огляді результати співставлень експериментальних гістограм з теоретично розрахованими кривими вказують на реалістичність пропонованих механізмів укрупнення наночастинок дисперсних фаз в процесі дозрівання.

**Ключові слова:** наночастинка, оствальдівське дозрівання, теорія Ліфшица-Сльозова-Вагнера, нанокристал, кластер, функція розподілу за розмірами.

*Стаття постуила до редакції 02.06.2018; прийнята до друку 15.06.2019.*

### Вступ

Створення конструкційних матеріалів на основі металевих сплавів, зміцнених нанодисперсними фазами, стало технічно доступнішим завданням завдяки розвитку нанотехнології. Нанотехнологія (НТ) – це нова надзвичайно перспективна міждисциплінарна наука, результати розвитку якої обіцяють ряд винятково важливих практичних застосувань, від створення високоефективних лікарських препаратів і комп'ютерів небувалої потужності, до впровадження «молекулярних виробництв», що працюють за принципом «знизу-вгору», коли необхідна наноструктура (НС)

цілеспрямовано збирається з окремих атомів і молекул вихідних елементів. Особлива роль НТ полягає в створенні, впровадженні і розширенні технологічних стратегій, що нагадують ті, які існують та діють в природі. Різноманіття природи породжує безліч технологічних методів одержання НС [1].

Серед відомих фізичних методів створення композиційних матеріалів на основі нанодисперсних фаз у вигляді наночастинок (НЧ) або нанокристалів (НК), а також синтезу нового класу наноматеріалів (НМ) для елементної бази нанопристроїв майбутнього, слід відзначити механічні методи подрібнення з наступним компактуванням порошків під високим тиском при нагріванні, методи швидкого

загартування розплавів, літографічні методи, а особливо метод молекулярно-променевої епітаксії, за допомогою якого отримують квантові точки (КТ) в режимі Странскі-Крастанова тощо.

Незалежно від того, якими методами – хімічними чи фізичними, синтезовані НС, їх розподіл за розмірами повинен бути по можливості вужчим, з мінімальним значенням дисперсії. Явище оствальдівського дозрівання (ОД), яке спостерігається в таких нанодисперсних системах (НДС) приводить до уширення експериментальних розподілів за розмірами, а відповідно, до збільшення дисперсії. Розбалансування структури НДС у процесі ОД, спричинене збільшенням середнього діаметра НЧ (КТ) і розширенням їх розподілів за розмірами, може приводити до часткової або навіть повної втрати фізико-хімічних властивостей, набутих системою в процесі синтезу. Очевидно, що явище ОД в НДС є не бажаним.

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 ОД [2]. 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 [3, 4]. При такому механізмі укрупнення ріст НК нової фази лімітується коефіцієнтом об'ємної або матричної дифузії  $D_u$ , середній розмір НК  $\langle r \rangle$  змінюється з часом як  $t^{1/3}$ , а розподіл за розмірами описується розподілом Ліфшица-Сльозова (LS).

Пізніше Вагнер показав [5], що крім дифузійного можливий і інший механізм росту НК, який визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків (хімічною реакцією) на їх поверхні. При такому механізмі ріст НК контролюється кінетичним коефіцієнтом  $b$ ;  $\langle r \rangle$  змінюється як  $t^{1/2}$ , а розподіл за розмірами відповідає розподілу Вагнера (W). Теорію, розвинуту у роботах [3-5] 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 [6, 7], поверхневої дифузії [8, 9], дифузії по дислокаційних трубках [10-14] та ряд інших задач [15-24]. 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 [25-27] 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 (GDLSW) [25], який описує більшу кількість експериментальних гістограм, ніж окремо розподіли LS і W.

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  $q$  ( $b^2 \leq q \leq 60 b^2$ ), 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.

В огляді приведені результати теоретичних досліджень кінетики ОД нанодисперсних фаз в металевих сплавах за умови, що укрупнення НЧ зміцнюючої фази в процесі дозрівання здійснюється шляхом дислокаційно-вагнерівського механізму росту, з подальшим врахуванням матричної дифузії.

Розрахунок виконаний в рамках модифікованої теорії ЛСВ [25, 27, 28], з використанням методу [29].

## I. Оствальдівське дозрівання в умовах дислокаційно-вагнерівського механізму росту. Розподіл Вагнера-Венгреневича

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 [10] 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 ( $Z = const$ ),  $q$  – переріз дислокаційної трубки,  $\langle C \rangle$  – середня концентрація дифундуючих атомів у розчині,  $C_r = C_\infty \exp(2su_m/rkT) \approx C_\infty (1 + 2su_m/rkT)$  – концентрація атомів розчиненої речовини на межі з кластером радіуса  $r$  (формула Томсона),  $C_\infty$  –

рівноважна концентрація при даній температурі  $T$ ,  $u_m$  – 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 [30]

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

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 [5]

$$j_i = 4pr^2b(\langle C \rangle - C_r), \quad (3)$$

де  $b$  – кінетичний коефіцієнт.

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

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

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

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} pr^3 \right) = ju_m, \quad (5)$$

де  $j$  задається рівнянням (2).

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

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

де  $\langle C \rangle - C_r = \frac{2su_m}{kT} \left( \frac{1}{r_k} - \frac{1}{r} \right)$ ,  $r_k$  – 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 (W) [5] і Венгреневича (V) [12] необхідно швидкість росту (6) виразити через співвідношення між потоками  $j_d$  і  $j_i$  [30]

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

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  $r_g$  [25, 26, 29], швидкість росту (6) можна представити у вигляді

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

де  $A^* = 2su_m^2 C_\infty b/kT$ ,  $u = r/r_g$ , 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  $B^* = 2su_m^2 C_\infty Zq D_d / p k T$ .

Формула (8) відповідає швидкості росту НК, яка визначається кінетичним потоком  $j_i$  (швидкістю утворення хімічних зв'язків) з внеском  $(1-x)$  дифузійної частини потоку ( $x < 1$ ), а швидкість росту (9) визначається дифузійним потоком  $j_d$  з внеском  $x$  кінетичного потоку ( $x > 0$ ).

Вираз для швидкості росту (8) або (9) дозволяє визначити відношення  $r_g/r_k$ , яке у термінах роботи [3] 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 [29] відношення  $r_g/r_k$  ( $u_0$ ) можна знайти із умови

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{\mathfrak{R}}{r} \right)_{r=r_g} = 0. \quad (10)$$

Із (10) отримаємо

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

Поклавши у рівнянні (8)  $r = r_g$  ( $u = 1$ ) ві 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  $b$  з внеском  $x$  дислокаційної дифузії.

При  $x = 0$ , ріст НК повністю контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків [5]

$$r_g^2 = 2A^* t, \quad r_k^2 = \frac{1}{2} A^* t, \quad \frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (13)$$

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 дифузійно розчинених атомів вздовж дислокаційних трубок [10, 12].

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

Згідно [29] функцію розподілу НК за розмірами будемо шукати у вигляді добутку двох функцій

$$f(r, t) = j(r_g) g'(u), \quad (16)$$

де  $r_g = y(t)$ .

Із закону збереження маси дисперсної фази НК

$$M = \frac{4}{3} \rho r \int_0^{r_g} r^3 f(r,t) dr, \quad (17)$$

після підстановки у нього (16), отримуємо:

$$j(r_g) = \frac{Q}{r_g^4}, \quad (18)$$

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

Враховуючи (18), функція розподілу за розмірами (16) набуде вигляду

$$f(r,t) = \frac{1}{r_g^4} g(u), \quad (19)$$

де

$$g(u) = Qg'(u), \quad (20)$$

$g(u)$  – 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 [5] і Венгреневичем [12].

Для визначення  $g'(u)$  скористаємося рівнянням неперервності (4), підставляючи у нього замість  $f(r,t)$  і їх значення із (16) і

(8) (або (9)). При переході у (4) від диференціювання по  $r$  і  $t$  до диференціювання по  $u$  у ньому розділяються змінні

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = -\frac{4u_g u^2 + u - u \frac{du}{du}}{u^3 u_g - uu} du, \quad (21)$$

де враховано, що  $u = \mathfrak{R}r/A^*$ ,  $u_g = \mathfrak{R}r_g/A^*$ ,  $du/dr = 1/r_g$ ,  $du/dr_g = -u/r_g$ .

Визначивши із (8)  $u$ ,  $u_g$  і  $du/du$ , рівняння (21) набуде вигляду:

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = -\frac{4u^5 + u^3(3x^2 - 2x - 1) + ux(9x + 6) - 12x^2 - 4x}{u(1-u)^2 [u^3 + u^2 x(3x - 1) + 3ux^2 + x(3x + 1)]} du, \quad (22)$$

після інтегрування якого можна отримати розподіл Вагнера-Венгреневича (20).

Щоб проінтегрувати рівняння (22), необхідно у знаменнику многочлен третього степеня розкласти відносно  $u$  на прості множники:

$$u^3 + u^2 x(3x - 1) + u3x^2 + x(3x + 1) = (u + b)(u^2 + cu + d), \quad (23)$$

де корінь кубічного рівняння (23), знайдений за формулою Кардана, рівний

$$b = (m/3) - w - n, \quad (24)$$

$$m = 3x^2 - x, \quad w = \sqrt{-(q/2) + \sqrt{z}}, \quad n = \sqrt{-(q/2) - \sqrt{z}}, \quad t = 3x^2 + x, \quad q = (2m^3/27) - (ms/3) + t, \quad s = 3x^2,$$

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

а коефіцієнти

$$d = \left(\frac{w+v}{2}\right)^2 + \left(\frac{w+v}{3}\right)m + \left(\frac{m}{3}\right)^2 + \frac{3}{4}(w+v)^2, \quad c = \frac{2}{3}m + w + n. \quad (25)$$

З урахуванням (23), після інтегрування (22), з точністю до константи  $Q$ , отримуємо розподіл Вагнера-Венгреневича [30]

$$g'(u) = u^s (1-u)^{-a} (u+b)^b (u^2 + cu + d)^g \exp\left(\frac{w}{1-u}\right) \exp\left[\frac{e-gc}{\sqrt{d-c^2/4}} \tan^{-1}\left(\frac{u+c/2}{\sqrt{d-c^2/4}}\right)\right], \quad (26)$$

де,

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

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

$$s = \frac{4x(3x+1)}{bd}, \quad g = \frac{a-s-b-4}{2},$$

$$w = -\frac{3}{(b+1)(c+d+1)},$$

$$e = s(2-b-c) + a(b-1) - w + b(2-c) + 2g(2-b).$$

Варто відзначити, 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 ( $x \rightarrow 0$ ),  $s \rightarrow 4$ ,  $a \rightarrow 5$ ,  $w \rightarrow -3$ ,  $b \rightarrow -1$ ,  $g \rightarrow -1$ ,  $e \rightarrow 0$  і розподіл (26), з точністю до константи  $Q$ , відповідає розподілу V [5]

$$g'(u) = u(1-u)^{-5} \exp\left(-\frac{3}{1-u}\right). \quad (27)$$

В іншому випадку, коли  $x$  прямує до одиниці  $x \rightarrow 1$ , наприклад, при  $x = 0,99999$ :  $s \approx 4$ ;  $a \approx 2,88889$ ;  $b \approx -1,69341$ ;  $g \approx -1,70329$ ;  $w \approx -0,29999$ ;  $e \approx -0,78535$ ;  $b \approx 1,65063$ ;

$c \approx 0,34937$ ;  $d \approx 2,42332$  розподіл (26), з точністю до константи  $Q$ , відповідає розподілу V [12]:

$$g'(u) = \frac{u^4 \exp\left(-\frac{0,3}{1-u}\right)}{(1-u)^{2,88889} (u+1,65063)^{1,69341}} \times \frac{\exp\left[-0,123 \cdot \tan^{-1}(0,64647u + 0,11293)\right]}{(u^2 + 0,34937u + 2,42332)^{1,70329}}, \quad (28)$$

## II. Еволюція розподілу Вагнера-Венгреневича, обумовлена ковзанням дислокацій

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 порушуватися, 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 до  $r$  [31]

$$Z = \frac{Z_0 q^{\frac{1}{2}}}{2pr}, \quad (29)$$

де  $Z_0$  – початкове число дислокацій, закріплених на поверхні НК, радіусом  $r$ .

Потік речовини за рахунок дислокаційної дифузії  $j_d$  (1) з врахуванням (29) набуде вигляду

$$j_d = D_d 2 \frac{Z_0 q^{1/2}}{2pr} q \left( \frac{dC}{dR} \right)_{R=r}. \quad (30)$$

Використовуючи умову (5), рівняння для потоків атомів до НК за рахунок дислокаційної дифузії (30) та вагнерівського механізму масопереносу (3), а також співвідношення між потоками (7), можна отримати вирази для швидкостей росту НК

$$\frac{dr}{dt} = A^{**} \frac{1}{r} \left( \frac{x}{1-x} \frac{1}{u^4} + 1 \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (31)$$

$$\frac{dr}{dt} = B^{**} \frac{1}{r^5} \left( 1 + \frac{1-x}{x} u^4 \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (32)$$

де  $A^{**} = su_m^2 C_\infty b / TR$ ,  $B^{**} = su_m^2 C_\infty Z_0 q^{3/2} D_d / 4p^2 RT$ .

Вираз (31) (або (32)) дозволяє визначити відношення  $r_{g_1} / r_{k_1}$  для досліджуваного механізму росту

$$\frac{r_{g_1}}{r_{k_1}} = \frac{2+4x}{1+4x}, \quad (33)$$

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

$$r_{g_1}^2 = 2A^{**} \frac{t}{1-x^2}, \quad r_{k_1}^2 = 2A^{**} \frac{1+x}{(1-x)(2+x)^2} t, \quad (34)$$

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

$$r_{k_1} = \left( \frac{6B^{**} (5-3x)^5}{(6-3x)^6 (1-x)} t \right)^{1/6}. \quad (35)$$

Рівняння (34) визначають часові залежності для максимального  $r_{g_1}$  і критичного  $r_{k_1}$  радіусів НК, в умовах, контрольованих кінетичним коефіцієнтом  $b$  з внеском  $x$  дислокаційної дифузії.

При  $x=0$ , ріст НК повністю контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків [5]

$$r_{g_1}^2 = 2A^{**} t, \quad r_{k_1}^2 = \frac{1}{2} A^{**} t, \quad \frac{r_{g_1}}{r_{k_1}} = 2. \quad (36)$$

Рівняння (35) 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 дифузійю розчинених атомів вздовж дислокаційних трубок [10, 12]:

$$r_{g_1}^6 = \frac{6}{5} B^{**} t, \quad r_{k_1}^6 = \left( \frac{5}{6} \right) B^{**} t, \quad \frac{r_{g_1}}{r_{k_1}} = \frac{6}{5}. \quad (37)$$

Для знаходження функції розподілу за розмірами

$$g_1(u) = Q_1 \cdot g''(u), \quad (38)$$

де  $Q_1 = 3M / (4pr \int_0^1 u^3 g''(u) du)$ , у рівнянні неперервності (4) замість  $f(r,t)$  і  $\mathfrak{R}$  потрібно підставити їх значення із (16) і (31) (або (32)), і перейшовши від диференціювання по  $r$  і  $t$  до диференціювання по  $u$  у ньому розділяться змінні:

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = - \frac{4u_g + \frac{u}{u^2} - \frac{1}{u} \frac{du}{du}}{uu_g - \frac{u}{u}} du, \quad (39)$$

де враховано, що  $u = \mathfrak{R} / A^{**}$ ,

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = -\frac{4u^6 + u^4(4x^2 - 3x - 1) + u(16x^2 + 8x) - (20x^2 + 5x)}{u(1-u)^2(u^4 + u^3(4x^2 - 2x) + u^2(4x^2 - x) + 4ux^2 + (4x^2 + x))} du. \quad (40)$$

Для того, щоб проінтегрувати (40) необхідно у знаменнику многочлен четвертого степеня розкласти на прості множники. В свою чергу многочлен четвертого степеня можна подати, як

$$(u^4 + u^3(4x^2 - 2x) + u^2(4x^2 - x) + 4ux^2 + (4x^2 + x)) = (u^2 + au + d)(u^2 + bu + p), \quad (41)$$

або

$$(u^2 + au + d)(u^2 + bu + p) = u^4 + (a+b)u^3 + (ab+d+p)u^2 + (ap+bd)u + dp \quad (42)$$

Перепишемо (42) у вигляді

$$u^4 + (a+b)u^3 + (ab+d+p)u^2 + (ap+bd)u + dp = A'u^3 + B'u^2 + E'u + D', \quad (43)$$

де,

$$\left. \begin{aligned} A' &= (a+b) \\ B' &= (ab+d+p) \\ E' &= (ap+bd) \\ D' &= dp \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Таким чином отримали систему рівнянь з якої знаходимо

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

$$n \geq \sqrt{L^2 - 4H + 8\sqrt{D'}}, \quad M \geq 2\sqrt{D'}, \quad D' = 4x^2 + x, \quad H = 34x^2 - x,$$

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

З врахуванням цього (40) перепишеться:

$$\frac{dg''(u)}{g''(u)} = -\frac{4u^6 + u^4(4x^2 - 3x - 1) + u(16x^2 + 8x) - (20x^2 + 5x)}{u(1-u)^2(u^2 + au + d)(u^2 + bu + p)} du. \quad (45)$$

Для того щоб проінтегрувати (45) перетворимо цей дріб в суму елементарних простих дробів

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

$$\frac{A \cdot du}{u} + \frac{B \cdot du}{1-u} + \frac{C \cdot du}{(1-u)^2} + \frac{(Du + E) \cdot du}{u^2 + au + d} + \frac{(Fu + G) \cdot du}{u^2 + bu + p}, \quad (46)$$

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:

$$\left\{ \begin{aligned} A - B + D + F &= -4 \\ A(a+b-2) + B(1-b-a) + C + D(b-2) + E + F(a-2) + G &= 0 \\ A(-2a+ab-2b+1+p+d) + B(-ab+b-p+a-d) + C(b+a) + \\ + D(p+1-2b) + E(b-2) + F(d+1-2a) + G(a-2) &= -4x^2 + 3x + 1 \\ A(-2p-2ab-2d+ap+a+db+b) + B(p-ap+d-db+ab) + \\ + C(p+ab+d) + D(b-2p) + E(p+1-2b) + F(a-2d) + G(d+1-2a) &= 0 \cdot \\ A(d-2db+p+ab+dp-2ap) + B(ap+db-dp) + C(ap+db) + \\ + Dp + E(b-2p) + Fd + G(a-2d) &= 0 \\ A(ap-2dp+db) + Bdp + Cdp + Ep + Gp &= -(16x^2 + 8x) \\ Adp &= (20x^2 + 5x). \end{aligned} \right. \quad (47)$$

Проінтегрувавши (46), з точністю до константи  $Q$ , отримаємо аналітичний вигляд функції розподілу за

відносними розмірами для будь-якого:

$$g''(u) = \frac{u^5 (u^2 + au + d)^{D/2} (u^2 + bu + p)^{F/2}}{(1-u)^B} \exp\left(\frac{C}{1-u}\right) \times \exp\left(\frac{E - \frac{Da}{2}}{\sqrt{d - \frac{a^2}{4}}} \tan^{-1} \frac{u + \frac{a}{2}}{\sqrt{d - \frac{a^2}{4}}}\right) \times \exp\left(\frac{G - \frac{Fb}{2}}{\sqrt{p - \frac{b^2}{4}}} \tan^{-1} \frac{u + \frac{b}{2}}{\sqrt{p - \frac{b^2}{4}}}\right), \quad (48)$$

При  $x$  прямує 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 (48), з точністю до константи  $Q$ , відповідає розподілу  $W$  [5]

$$g''(u) = u(1-u)^{-5} \exp\left(-\frac{3}{1-u}\right). \quad (49)$$

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 (49), з точністю до константи  $Q$ , відповідає розподілу отриманому у роботі [31]

$$g''(u) = \frac{u^5 (u^2 + 2,578u + 2,394)^{-1,562} (u^2 - 0,578u + 2,088)^{-1,571}}{(1-u)^{2,734}} \times \exp\left(-\frac{0,2}{1-u}\right) \exp\left(-0,277 \tan^{-1} \frac{u + 1,289}{0,856}\right) \exp\left(-0,11 \tan^{-1} \frac{u - 0,289}{1,416}\right). \quad (50)$$

### III. Оствальдівське дозрівання наночастинок зміцнюючої фази, контрольоване одночасно матричною дифузією, дифузією вздовж дислокацій і швидкістю переходу атомів через межу розділу фаз. Швидкість росту

Дифузійний механізм росту в процесі ОД був уперше запропонований Ліфшицем і Сльозовим у їх відомій роботі [3]. Теорію, у якій ріст частинок у процесі ОД відбувається окремо в умовах або дифузійного чи вагнерівського механізмів росту, називають теорією ЛСВ.

Більшість теоретичних робіт, присвячених ОД, виконані в дифузійному наближенні росту кластерів (КЛ), не враховуючи вагнерівський механізм, вважаючи швидкість переходу атомів через міжфазну межу досить високою [32-36]. Багато із цих робіт знайшли своє експериментальне підтвердження.

Слід зазначити, що в сучасній науковій літературі поняття КЛ розглядають у більш широкому змісті: у ряді випадків дрібні частинки називають КЛ або нанокластерами, нанокристаллами (НК), залежно від того, у якому діапазоні розмірів вони перебувають. Іноді вагнерівський механізм росту трактують ще як хімічну реакцію, яка протікає на поверхні КЛ, у процесі утворення міжатомних зв'язків.

Однак, останнім часом, у зв'язку з розвитком нанотехнологій, спостерігаються істотні відхилення від класичної теорії ЛСВ. Прикладом таких

відхилень є експериментальні роботи Сарми та його учнів [37-39], у яких показано, що експериментальні розподіли частинок за розмірами не описуються теоретичною кривою  $LS$  і не виконується залежність  $\langle r \rangle \sim t^{1/3}$ . Це означає, що в наведеному прикладі експериментальних досліджень, коли синтез НЧ здійснюється хімічними методами, дифузійний механізм росту НЧ не працює.

Не працює окремо дифузійний механізм росту й у випадку нанокомпозитів і гетеросистем, що містять квантові точки (КТ) [40-44]. Їх розподіл за розмірами не описується ні теоретичною кривою  $LS$ , ні теоретичним розподілом  $W$ . Експериментальні розподіли КТ за розмірами у таких системах цілком адекватно описуються узагальненим розподілом Ліфшица-Сльозова-Вагнера (GDLSW) в 3D-системах, або узагальненим розподілом Чакраверті-Вагнера (ChW) в 2D-системах [25, 27, 28, 41, 43, 45].

Як ми вже відзначали, модифікована теорія ЛСВ розроблена для систем, у яких ріст частинок контролюється одночасно дифузією (об'ємною або поверхневою) і швидкістю переходу атомів через межу розділу фаз або хімічною реакцією. При цьому, однак, виникає питання, а як бути у випадку металевих систем, у яких ріст КЛ може відбуватися в умовах дислокаційної дифузії, тобто дифузії уздовж окремих дислокацій або дислокаційних трубок?

При дислокаційному механізмі росту когерентних з матрицею частинок потік атомів уздовж дислокацій  $j_d$  задається виразом (1).

У випадку росту КЛ в умовах змішаної, дислокаційно-матричної дифузії, потік

$$j' = j_u + j_d, \quad (51)$$

де потік атомів за рахунок матричної дифузії, що характеризується коефіцієнтом об'ємної дифузії  $D_u$  рівний [3,4]

$$j_u = D_u 4\pi r^2 \frac{\langle C \rangle - C_r}{r}. \quad (52)$$

При цьому, загальний потік атомів  $j$ , які беруть участь в утворенні міжатомних зв'язків набуває вигляду

$$j = j' + j_i = j_u + j_d + j_i. \quad (53)$$

При дифузійному механізмі росту, запропонованому Ліфшицем і Сльозовим [3,4], априорі вважається, що всі атоми, які досягають КЛ шляхом об'ємної дифузії повністю засвоюються їх поверхню, тобто дуже швидко утворюють міжатомні зв'язки, відтворюючи структуру речовини КЛ. У багатьох випадках такий підхід є правильним, що підтверджується рядом експериментальних досліджень. Однак дифузійний механізм росту можливий за умови, що швидкість утворення міжатомних зв'язків набагато вища, ніж швидкість дифузії – матричної або дислокаційно-матричної. Швидкість ж утворення міжатомних зв'язків визначається природою (фізичною та хімічною) речовини КЛ. Якщо швидкість утворення міжатомних зв'язків або швидкість хімічної реакції є невисокою, то тільки незначна частина атомів, що досягають поверхонь КЛ шляхом дислокаційно-матричної дифузії, буде утворювати міжатомні зв'язки або брати участь у хімічній реакції на їх поверхні. Переважне ж число атомів з потоку (51), внаслідок невисокої швидкості переходу атомів через межу розділу фаз, будуть заблоковані навколо КЛ, що приведе до їх нагромадження.

З якою концентрацією, виникає питання? Загалом кажучи невідомою ( $C_x$ ). І все ж, у першому наближенні, для того, щоб уникнути динамічної нестабільності, її можна вважати рівною середній концентрації атомів, розчинених у матриці:  $C_x = \langle C \rangle$ .

Внаслідок теплового руху, деяка частина, із заблокованого масиву атомів навколо КЛ, буде переходити на їх поверхню. Потік  $j_i$  цих атомів в одиницю часу буде пропорційний концентрації заблокованих атомів  $\langle C \rangle$ , площі поверхні КЛ ( $4\pi r^2$ ), вважаючи їх сферичними, і коефіцієнту пропорційності  $b$ , який називають кінетичним коефіцієнтом

$$j_i = b 4\pi r^2 \langle C \rangle. \quad (54)$$

Оскільки швидкість утворення міжатомних зв'язків невисока, то не всі атоми з потоку  $j_1$  будуть задіяні в їх утворенні. Тому зворотний потік  $j_2$  атомів в одиницю часу з поверхні КЛ

$$j_2 = b 4\pi r^2 C_r, \quad (55)$$

де  $C_r$  – концентрація атомів на поверхні КЛ або в безпосередній близькості до неї. Різниця між цими потоками визначає число атомів, які в одиницю часу утворюють міжатомні зв'язки

$$j_i = j_1 - j_2 = b 4\pi r^2 (\langle C \rangle - C_r).$$

Потік  $j_i$ , на відміну від дифузійного потоку  $j'$ , називають кінетичним (див. ф.(3)).

Таким чином, в утворенні міжатомних зв'язків беруть участь атоми, які належать до двох різних потоків – дифузійного  $j'$  й кінетичного  $j_i$ , формула (53). Однак внесок, кожної зі складових потоку (53) у загальний потік  $j$ , який визначає сумарне число атомів, які утворюють міжатомні зв'язки, невідомий. Якщо позначити через  $x$  внесок складової  $j_u$ , а через  $y$  – внесок складової  $j_d$  в загальний потік  $j$ , то:

$$x = \frac{j_u}{j}, \quad y = \frac{j_d}{j}, \quad (56)$$

і тоді на кінетичний потік  $j_i$  припадає частка

$$1 - x - y = \frac{j_i}{j}. \quad (57)$$

Якщо врахувати, що  $j' = xj + yj$ , а  $j_i = (1 - x - y)j$ , то співвідношення між дифузійним і кінетичним потоками рівне

$$\frac{j'}{j_i} = \frac{x + y}{1 - x - y}. \quad (58)$$

При  $x=0$  й  $y=0$ , як слідує з (53), загальний потік  $j = j_i$ . Це означає, що ріст КЛ контролюється швидкістю утворення міжатомних зв'язків, тобто реалізується крайній вагнерівський механізм росту. Розподіл КЛ за розмірами у цьому випадку повинен описуватися розподілом W.

Якщо  $x=1$  й  $y=0$ ,  $j = j_u$ : ріст КЛ контролюється матричною або об'ємною дифузією – крайній дифузійний механізм росту, запропонований авторами [3]. Розподіл за розмірами набуває вигляду LS.

І, нарешті, при  $x=0$  й  $y=1$ ,  $j = j_d$ . Ріст частинок контролюється дислокаційною дифузією, а розподіл за розмірами набуває вигляду, отриманому в [12].

Для всіх інших значень параметрів  $x$  і  $y$ , що змінюються в інтервалі  $0 \leq x, y \leq 1$ , коли потік  $j$  визначається трьома складовими – (53), аналітичний вигляд функції розподілу КЛ за розмірами ще потрібно знайти.

Функцію розподілу за розмірами  $f(r, t)$  можна визначити з рівняння неперервності (4). Її знаходять із умови (5). Потік  $j$  – задається рівнянням (53), яке в явному вигляді записується як

$$j = D_u 4\pi r^2 \frac{\langle C \rangle - C_r}{r} + D_d 2Zq \frac{\langle C \rangle - C_r}{r} + b 4\pi r^2 (\langle C \rangle - C_r), \quad (59)$$

Підставивши (54) в (5), після нескладних перетворень рівняння для швидкості росту можна записати в трьох виглядах

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A}{r} \left( 1 + \frac{x}{1-x-y} \frac{r_g}{r} + \frac{y}{1-x-y} \frac{r_g^3}{r^3} \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (60)$$

де  $A = \frac{2C_{\infty} b s u_m^2}{kT}$ ,  $s$  – питоме значення поверхневої енергії,  $k$  – постійна Больцмана;

$$\frac{dr}{dt} = \frac{B}{r^2} \left( 1 + \frac{1-x-y}{x} \frac{r}{r_g} + \frac{y}{x} \frac{r_g^2}{r^2} \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (61)$$

де  $B = \frac{2C_{\infty} D_u s u_m^2}{kT}$ ;

$$\frac{dr}{dt} = \frac{C}{r^4} \left( 1 + \frac{x}{y} \frac{r^2}{r_g^2} + \frac{1-x-y}{y} \frac{r^3}{r_g^3} \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (62)$$

де  $C = \frac{C_{\infty} D_d s u_m^2 Z q}{p k T}$ .

Рівняння (60) описує швидкість росту КЛ, яка контролюється переважно швидкістю утворення міжатомних зв'язків із внеском  $x$  матричної дифузії й  $y$  – дифузії уздовж дислокацій.

Рівняння (61) відповідає швидкості росту КЛ, яка контролюється переважно потоком атомів за рахунок матричної дифузії із внеском  $y$  за рахунок потоку атомів уздовж дислокацій, і кінетичного потоку –  $1-x-y$ .

Аналогічно (62) – це швидкість росту КЛ в умовах дислокаційної дифузії із внеском  $y$  – матричної дифузії й  $1-x-y$  – кінетичного потоку.

#### IV. Часові залежності для максимальних $r_g$ і критичних $r_k$ (середніх $\langle r \rangle$ ) розмірів КЛ

Якщо в рівняннях (60)-(62) покласти  $r = r_g$ , то шляхом їх інтегрування можна визначити часові залежності для  $r_g$ . Однак, їх можна проінтегрувати за умови, якщо відоме відношення  $r_g / r_k$ . Згідно [32] його можна визначити з рівняння для питомої швидкості росту  $\mathcal{R}/r$ , прирівнявши її похідну до нуля у точці досягнення максимуму  $-\frac{d}{dr} \left( \frac{\mathcal{R}}{r} \right)_{r=r_g} = 0$ .

Здійснивши зазначену операцію, використовуючи, наприклад, рівняння (60), отримаємо

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{x+3y+2}{x+3y+1}. \quad (63)$$

Знаючи відношення  $r_g / r_k$ , після інтегрування рівнянь (60)-(62) отримаємо:

для переважно вагнерівського механізму росту

$$r_g^2 = \frac{2A}{(1-x-y)(x+3y+1)} t; \quad (64)$$

для переважно дифузійного росту

$$r_g^3 = \frac{3B}{x(x+3y+1)} t; \quad (65)$$

і для переважного росту КЛ в умовах дифузії по дислокаціях

$$r_g^5 = \frac{5C}{y(x+3y+1)} t. \quad (66)$$

Використовуючи (64)-(68) з рівняння (63) можна визначити часові залежності для  $r_k$  відповідно

$$r_k^2 = \frac{2A(x+3y+1)}{(x+3y+2)^2(1-x-y)} t, \quad (67)$$

$$r_k^3 = \frac{3B(x+3y+1)^2}{x(x+3y+2)^3} t, \quad (68)$$

$$r_k^5 = \frac{5C(x+3y+1)}{y(x+3y+2)^5} t. \quad (69)$$

З рівнянь (64)-(69) можна знайти відповідні значення для крайніх (граничних) механізмів росту: вагнерівського ( $x=0, y=0$ )

$$r_g^2 = 2At, \quad r_k^2 = \frac{A}{2} t, \quad [8]; \quad (70)$$

дифузійного ( $x=1, y=0$ )

$$r_g^3 = \frac{3}{2} Bt, \quad r_k^3 = \frac{4}{9} Bt \quad [9]; \quad (71)$$

дислокаційного ( $x=0, y=1$ ).

$$r_g^5 = \frac{5}{4} Ct, \quad r_k^5 = \frac{4^4}{5^4} Ct \quad [31]. \quad (72)$$

#### V. Розподіл наночастинок (кластерів) за розмірами

Функцію розподілу КЛ за розмірами  $f(r,t)$  можна визначити із (4), використовуючи один із виразів для швидкості росту, наприклад (60).

$$f(r,t) = \frac{1}{r_g^4} g(u), \quad (73)$$

де  $g(u)$  функція розподілу НЧ за відносними розмірами ( $g(u) = Qg'(u)$ ).

Однак для визначення  $g(u)$  необхідно знати  $g'(u)$ . Для її знаходження в рівняння неперервності замість  $f(r,t)$  підставляють значення з (73), а замість  $\mathcal{R}$  – (60). Потім в (4) переходять від диференціювання по  $r$  і  $t$  до диференціювання по  $u$ . Виконавши зазначений перехід до диференціювання по  $u$ , в (4) розділяються змінні й воно набуває вигляду

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = - \frac{4u_g u^2 - \frac{du}{du} u + u}{u^3 u_g - uu} du, \quad (74)$$

де безрозмірна швидкість росту:

$$u = \frac{r}{A} \frac{dr}{dt} = \left( 1 + \frac{x}{1-x-y} \frac{1}{u} + \frac{y}{1-x-y} \frac{1}{u^3} \right) \times \left( \frac{x+3y+2}{x+3y+1} u - 1 \right),$$

$$a \ u_g = \frac{r_g \ dr_g}{A \ dt} = \frac{1}{(1-x-y)(x+3y+1)}.$$

Підставивши в (74) значення  $u$ ,  $\frac{du}{du}$  і  $u_g$  воно набуде вигляду:

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = - \frac{4u^5 + u^3(-2y^2 + 7yx + 2x^2 + 3y^2 + 2x - 1) - u^2(6yx + 2x^2 + 2x) + 3u(3y^2 + 2y + yx) - 4y(3y + yx + 1)}{u(1-u)^2(u^3 + u^2(4yx - y + x + 3y^2 + x^2) + u(3y^2 + yx) + y(3y + x + 1))} du \quad (75)$$

Після розкладу в знаменнику (75) многочлена третього ступеня на прості множники і наступного інтегрування,  $g'(u)$ , з точністю до постійної  $Q$ , визначає розподіл КЛ за відносними розмірами:

$$g'(u) = u^s (1-u)^{-a} (u+b)^b (u^2 + cu + d)^g \times \exp\left(\frac{w}{1-u}\right) \exp\left(\frac{e-gc}{\sqrt{d-\frac{c^2}{4}}} \tan^{-1} \frac{u+\frac{c}{2}}{\sqrt{d-\frac{c^2}{4}}}\right), \quad (76)$$

де значення коефіцієнтів  $b, c, d, s, a, b, g, e$  та їх знаходження, наведено в додатку 1. Знаючи  $g'(u)$ , можна визначити  $Q$ , а відповідно  $g(u)$  і  $f(r, t)$ .

Вираз (76) справедливий для загального випадку, коли в рості (розчиненні) КЛ задіяні всі три потоки  $j_u, j_d$  і  $j_i$ , тобто коли параметри  $0 \leq x, y \leq 1$ . Якщо теоретичний розрахунок (76) виконаний правильно, то з нього, для крайніх випадків росту, повинні виходити – розподіл W, розподіл LS і розподіл, отриманий в [12].

Дійсно, при вагнерівському механізмі росту, коли  $x \rightarrow 0$  та  $y \rightarrow 0$ , розподіл (76), з точністю до константи  $Q$ , збігається з розподілом W

$$g'(u) = u(1-u)^{-5} \exp\left(-\frac{3}{1-u}\right). \quad (77)$$

Для крайнього дифузійного механізму росту: ( $x \rightarrow 1, y \rightarrow 0$ ), і (75) з точністю до постійної збігається з розподілом LS

$$g'(u) = u^2(1-u)^{-1/3} (u+2)^{-7/3} \exp\left(-\frac{1}{1-u}\right). \quad (78)$$

І при  $x \rightarrow 1, y \rightarrow 0$ , коли ріст частинок контролюється дифузією по дислокаційних трубках, розподіл (76) збігається з розподілом, отриманим в [12] Венгреневичем, розподіл V:

$$g'(u) = \frac{u^4 \exp\left(-\frac{0,3}{1-u}\right) \exp\left[-0,123 \tan^{-1} \frac{u+\frac{c}{2}}{\sqrt{d-\frac{c^2}{4}}}\right]}{(1-u)^a (u+b)^b (u^2 + cu + d)^g}. \quad (79)$$

## VI. Обговорення

На рис. 1 а зображені криві, які відповідають розподілу Вагнера-Венгреневича (20), розраховані при різних значеннях параметра  $x$ , через інтервал  $\Delta x = 0,1$ .

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 W (27) до розподілу V (28).

Ці ж криві нормовані на свої максимуми показані на рис. 1 б. 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 цієї метою, на горизонтальній осі гістограми, вздовж якої відкладаються радіуси ( $r$ ) або діаметри ( $d$ ) НК, наприклад в нм, переходять до відносної змінної (відносному діаметру)  $u = r/r_g = d/d_g$ , де максимальний діаметр  $d_g$  береться із гістограми. У цьому випадку відносний 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 (20), 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).

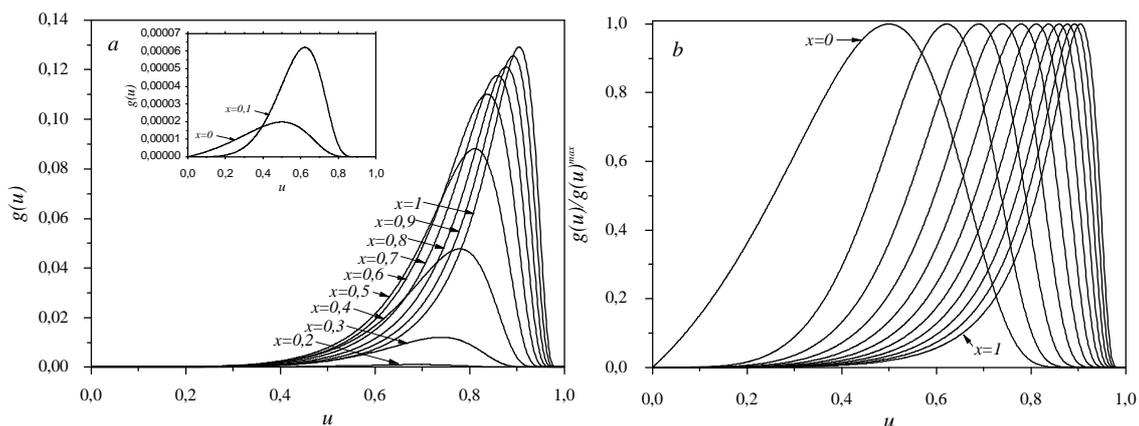


Рис. 1. Криві, які відповідають розподілу Вагнера-Венгреновича (20), розраховані через інтервал  $\Delta x = 0,1$  – (а). Ці ж криві, нормовані на свої максимуми – (б).

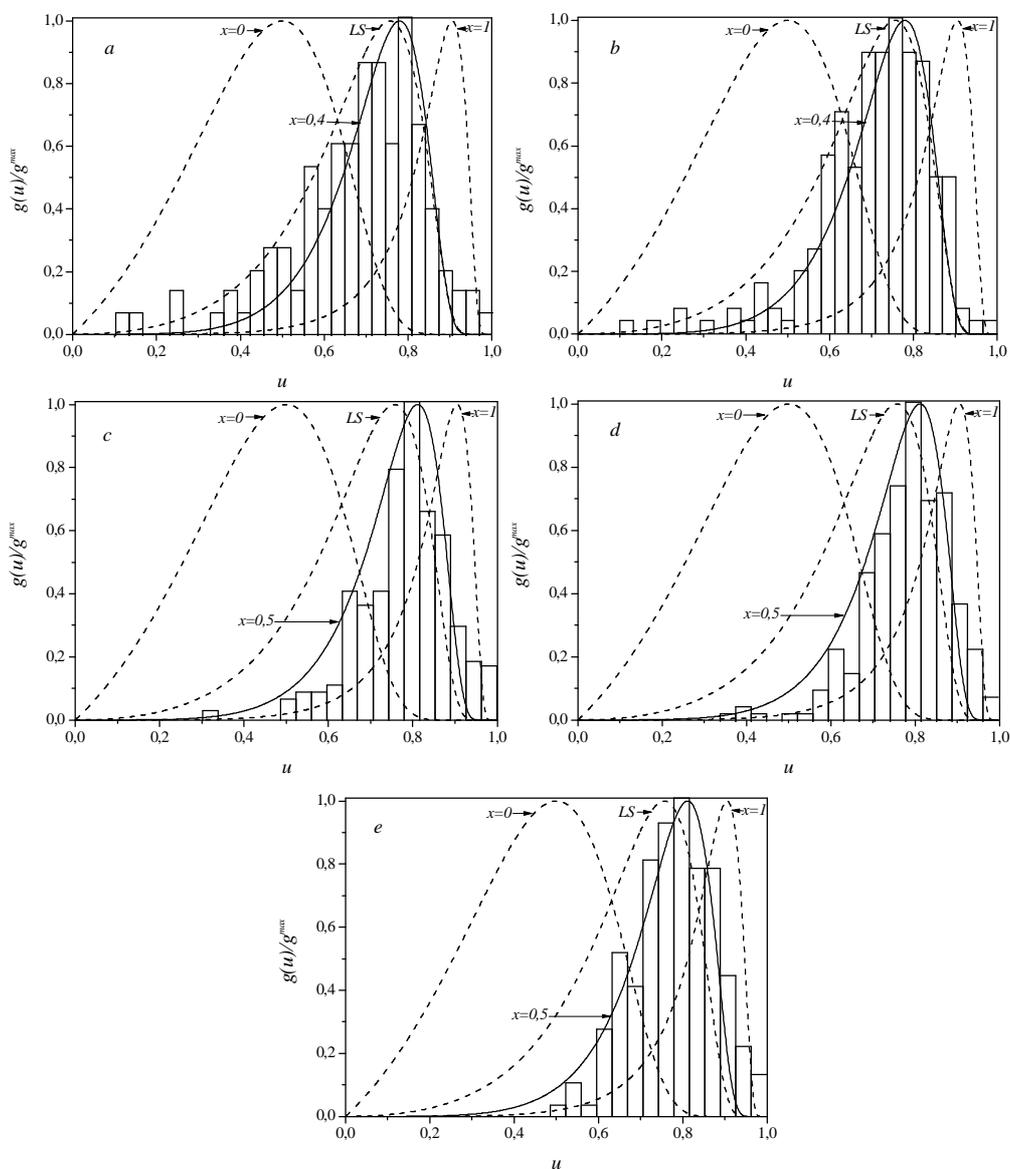


Рис. 2 – Порівняння експериментальних гістограм НК  $Al_3Sc$  [45] з розподілом Вагнера-Венгреновича (23) (суцільна крива), у процесі витримки сплавів  $Al-Sc$  (0,12 ат. %  $Sc$ ) при температурі  $350^\circ C$  протягом: а) - 2; б) - 5; в) - 72; д) - 104; е) - 168 годин.

Витримка сплавів проводилась при температурі 350°C протягом: а)–2; б)–5; с)–72; д)–104; е) – 168 годин [45].

Пунктирні криві відповідають розподілам  $W$  ( $x=0$ ) і  $V$  ( $x=1$ ).

Також, для порівняння, окремо пунктирною кривою, з точністю до постійної інтегрування, у безрозмірній змінній  $u$ , зображено розподіл LS [78]:

Суцільною лінією проведено розподіл Вагнера-Венгреневича (20), при відповідних значеннях

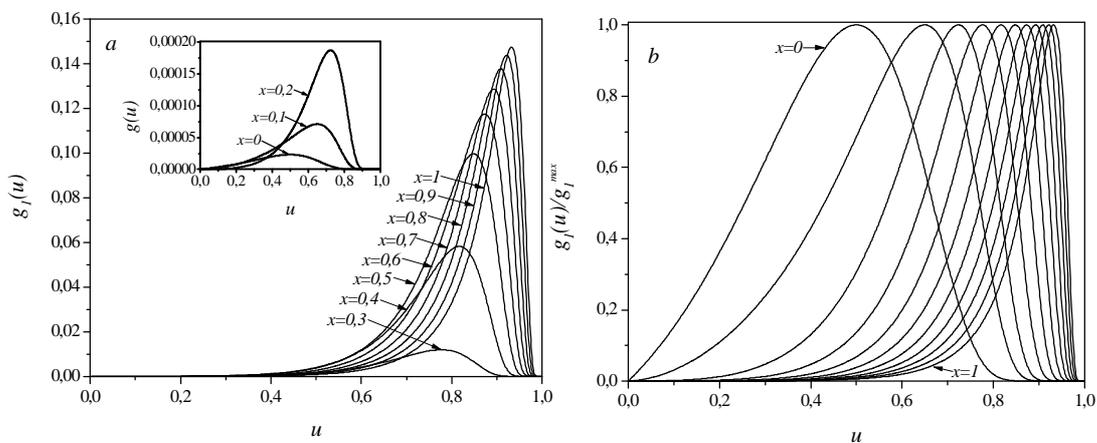


Рис. 3. Криві, які відповідають розподілу (38), розраховані через інтервал  $\Delta x = 0,1$  – (а). Ці ж криві, нормовані на свої максимуми – (б).

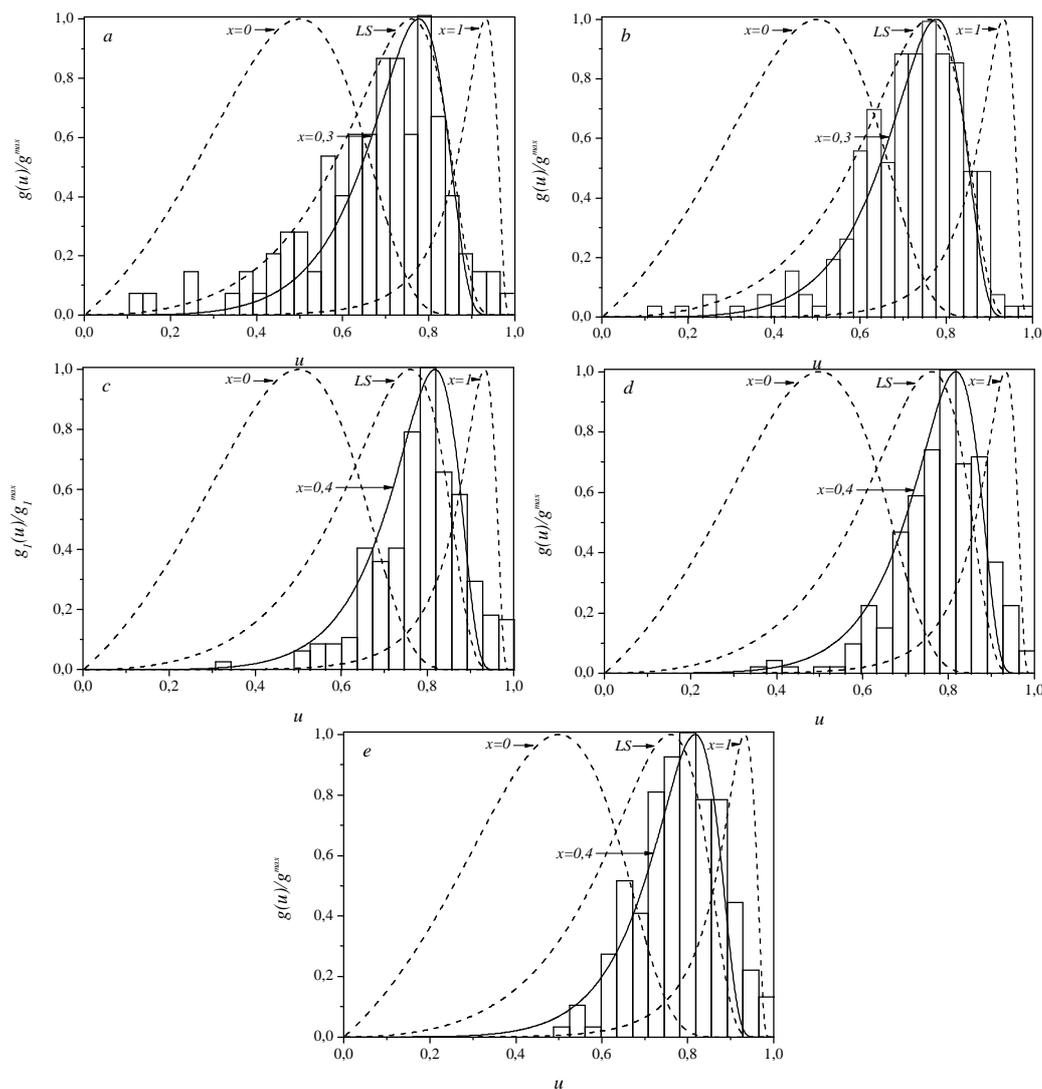


Рис. 4. Порівняння експериментальних гістограм, зображених на рис. 2, з розподілом (38) (суцільна крива).

параметра  $x$ . З рисунка видно, що ні розподіл  $W$ , ні розподіл  $V$ , не можуть бути використані для описання наведених гістограм. Більше підходять для пояснення експериментальних даних розподіл  $LS$  і, при відповідному значенні параметра  $x$ , розподіл Вагнера-Венгреневича. Проте з рис. 2 також видно, що розподіл Вагнера-Венгреневича (20) більше відповідає експериментальним розподілам, ніж розподіл Ліфшица-Сльозова.

На рис. 3 *a* зображені криві, які відповідають розподілу (38), коли число дислокацій  $Z$  не залишається постійним, а зменшується зі збільшенням розмірів НК, обернено пропорційно до  $r$ , 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. 3*b*.

На рис. 4 наведені результати порівняння експериментальних гістограм, зображених на рис. 2, з теоретично розрахованими розподілами (38), при різних значеннях параметра  $x$ . Пунктирні криві відповідають розподілу  $W$  ( $x = 0$ ), розподілу (38) при  $x = 1$  і розподілу  $LS$ .

Результати співставлення також показують досить добре узгодження експериментальних даних із теоретичним розподілом (38) при значенні параметра  $x = 0,3$  та  $x = 0,4$ .

Проте видно, що майже у всіх випадках, розподіл

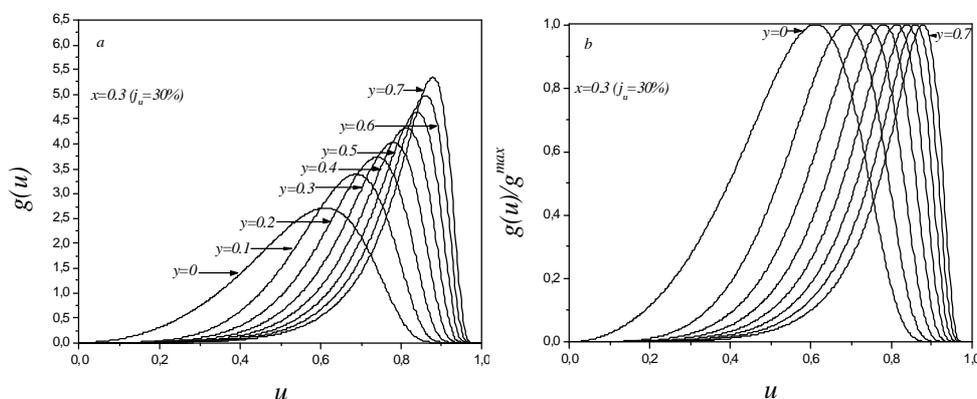


Рис. 5. Розподіл (73\*): а) – у залежності від  $y$ ; б) – криві (73\*), нормовані на свої максимуми.

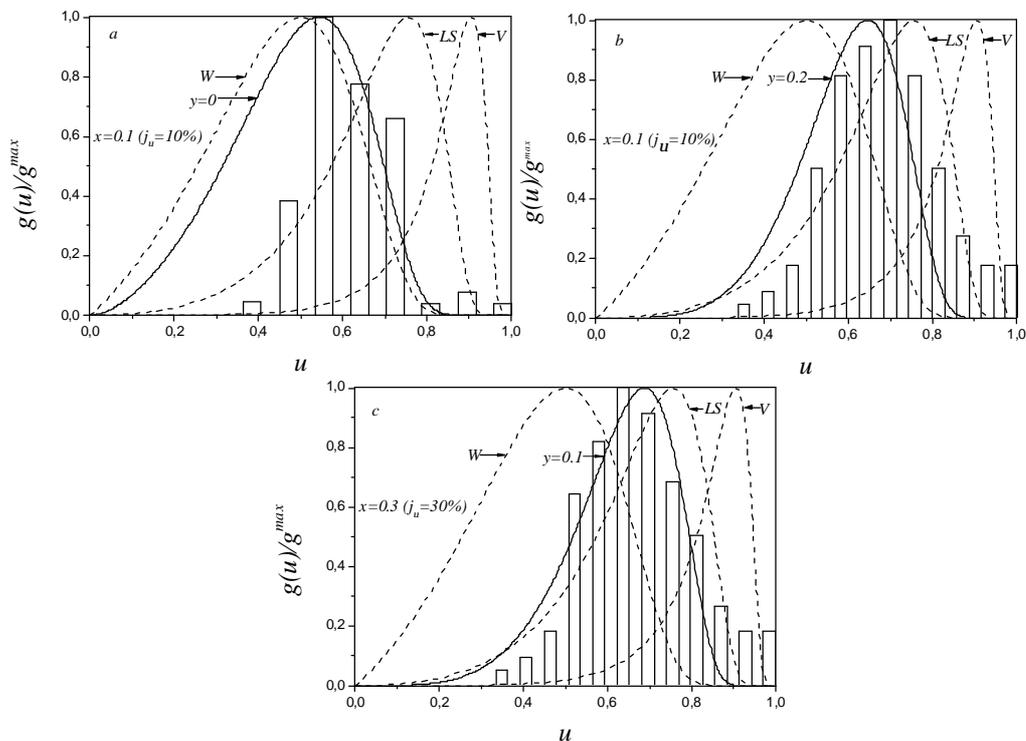


Рис. 6. Порівняння кривої (73\*) з експериментальними гістограмами НК  $Ni_3Al$  у сплавах  $CuNi_{15}Al_5$  у процесі їх витримки при температурі  $450^\circ C$  протягом а) – 24; б) – 96; в) – 380 годин [47].

Вагнера-Венгреневича (20) краще узгоджується для описання експериментальних даних ніж розподіл (38), коли  $Z \neq const$ .

У випадку одночасної дії трьох механізмів масопереносу (рис. 2) речовини від матриці до НЧ (від НЧ до матриці), що визначаються коефіцієнтом об'ємної дифузії  $D_u$ , коефіцієнтом дифузії вздовж дислокаційних трубок  $D_d$  і швидкістю переходу атомів через міжфазну границю розділу (кінетичним коефіцієнтом  $b$ ), кінетика ОД нанодисперсних фаз в металевих сплавах значно ускладнюється. Це проявляється в тому, що всі кінетичні характеристики нанодисперсних систем, включно з функцією розподілу НЧ за розмірами, залежить від двох параметрів –  $x$  і  $y$  (формули (61) – (69), (73\*), (76)).

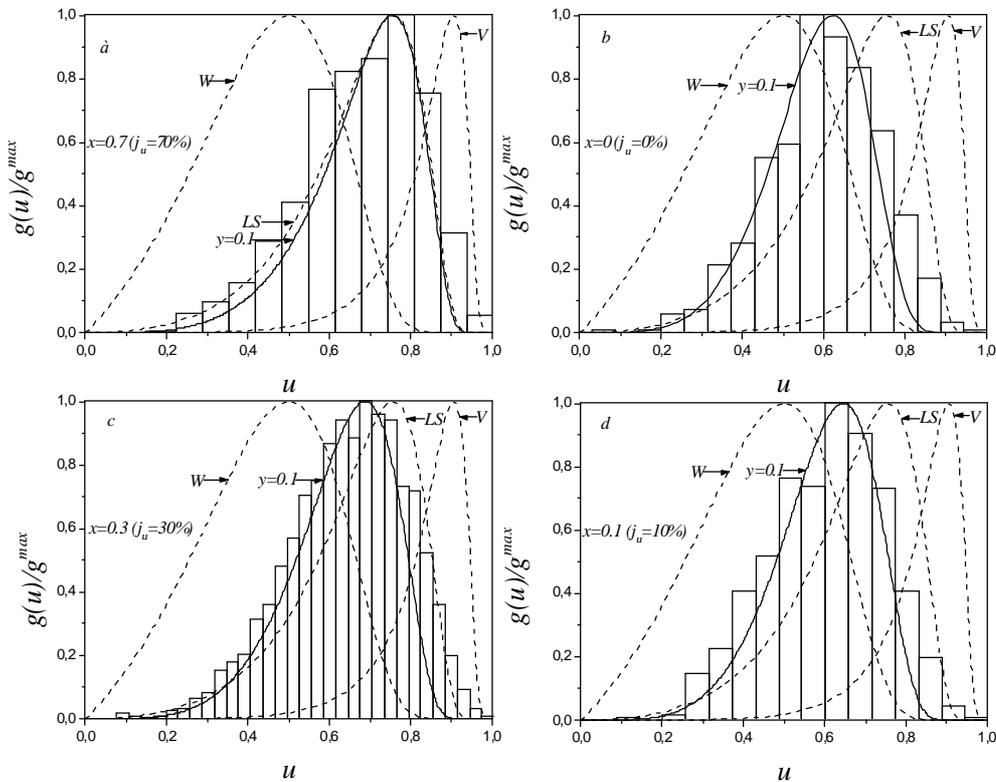
На рис. 5 *a, b* як приклад, наведено сімейство теоретичних кривих, розрахованих згідно формули  $g(u) = Qg'(u)$ , де  $g'(u)$  задається виразом (76), при фіксованому значенні параметра  $x$  та різних значеннях параметра  $y$ . Значення  $x = 0,3$  означає, що внесок потоку  $j_u$ , за рахунок матричної дифузії, у загальний потік  $j$  становить 30%. Інтервал змін  $y$  визначається з умов

$$\begin{cases} 0 \leq x, y \leq 1 \\ 0 \leq x + y \leq 1 \end{cases} \quad (80)$$

тобто при  $x = 0,3$  інтервал змін  $y$  становить  $[0 \div 0,7]$ . Крива на рис. 5 *a*, наприклад при  $y = 0,4$ , відповідає внеску в загальний потік  $j$ :  $j_u$  – 30%;  $j_d$  – 40%;  $j_i$  – 30%. Таким чином, теоретичні криві на рис. 5 *a*, відповідають розподілам частинок за розмірами, коли в їх рості задіяні всі три потоки  $j_u, j_d$  і  $j_i$ . На рис. 5 *b* наведені ці ж криві, нормовані на свої максимуми.

Весь спектр теоретичних кривих, розрахованих відповідно до розподілу  $g(u) = Qg'(u)$ , при всіх допустимих значеннях параметрів  $x$  та  $y$ , наведений, у вигляді рисунків, у додатку 2.

На рис. 6 показані результати порівняння експериментальних гістограм з теоретично розрахованими кривими, відповідно до теоретичного розподілу, при різних значеннях параметрів  $x$  та  $y$ . Експериментальні гістограми, як і теоретичні криві, нормовані по координатних осях на свої максимуми, тобто нормовані на одиницю. Гістограми на рис. 6 відповідають розподілу за розмірами НК  $Ni_3Al$  у сплавах  $CuNi_{15}Al_5$  у процесі їх витримки при температурі  $450^\circ C$  протягом *a*) – 24; *b*) – 96; *c*) – 380 годин [46]. При цьому в процесі витримки спостерігається ріст НК у середньому від 10 до 30 нм. Пунктирні криві відповідають розподілам W, LS і V. Суцільною кривою показано розподіл теоретичний розподіл, при значеннях  $x$  та



**Рис. 7.** Порівняння теоретичної кривої (73\*) з гістограмами НК  $Al_3Li$  ( $d'$ -фаза) у сплавах  $Al-Li$ , з різним вмістом  $Li$ , витриманих при температурі  $225^\circ C$  протягом: *a*) – 36 (2.1 ат%  $Li$ ); *b*) – 96; *c*) – 240; *d*) – 36 (2.45 ат.%  $Li$ ) годин [47].

у вказаних на рис. 6.

З рис. 6 видно, що жоден з розподілів – W, LS, V – не може бути використаний для опису наведених гістограм. Більш близьким до експериментальних гістограм, є теоретично розрахований нами розподіл. При цьому, як випливає з рис. 6 механізмом, що визначає ріст НК  $Ni_3Al$  є вагнерівський механізм, в основі якого лежить швидкість переходу атомів через межу розділу фаз.

Цілком задовільно, теоретично розрахований розподіл, описує експериментальні гістограми й у системі Al-Li. На рис. 7 *a, b, c* показано порівняння експериментальних розподілів за розмірами НК  $Al_3Li$  ( $d'$ -фаза) у сплавах Al-Li (2.1 ат%), з теоретичною кривою (суцільна лінія). Старіння сплавів відбувалося при температурі 225°C протягом *a*) – 36 ( $\langle d \rangle \sim 41$  нм); *b*) – 96 ( $\langle d \rangle \sim 60$  нм); *c*) – 240 ( $\langle d \rangle \sim 83$  нм) годин [47]. Цікаво відзначити, що при невеликих часах витримки, рис. 7 *a*, ближче всього до експериментального розподілу крива LS, тобто при невеликих часах витримки (36 годин) переважаючим механізмом росту КЛ є матрична або об'ємна дифузія. Однак із збільшенням часу витримки знову починає переважати вагнерівський механізм росту (рис. 7 *b, c*).

На рис. 7 *d* наведена гістограма  $d'$ -фази в сплавах Al-Li з підвищеним вмістом Li (до 2.45 ат. %). Витримка проводилася при тій же температурі (225°C) протягом 36 годин. Збільшення в сплавах вмісту  $Li$  від 2.21 до 2.45 ат. %, згідно [47], не приводить до істотного збільшення середнього розміру виділень  $d'$ -фази (45 нм проти 41). Однак механізм росту НК  $Al_3Li$  змінюється: гістограма на рис. 7 *d* уже не описується кривою LS, як на рис. 7 *a*, а теоретично розрахованим розподілом при відповідних значеннях  $x$  і  $y$ .

Таким чином, як випливає із результатів порівняння, наведених на рис. 6, 7, теоретично розрахований розподіл цілком адекватно описує експериментальні гістограми в сплавах  $CuNi_{15}Al_5$  і Al-Li (таких порівнянь існує набагато більше, не дозволяє їх привести обмеження на об'єм статті). Це означає, що запропонований механізм росту КЛ у процесі ОД, коли враховуються всі три потоки  $J_u$ ,  $J_d$  і  $J_i$ , може бути реалізований на практиці, а розрахований розподіл (73\*) може бути використаний для порівняння з експериментальними гістограмами, з метою встановлення можливих механізмів росту.

## Висновки

Дослідження особливостей ОД нанорозмірних фаз в металевих сплавах, в залежності від механізмів росту НЧ показало, що кількість задіяних механізмів росту і їх природа в значній мірі впливають на кінетику дозрівання. Встановлено, що при одночасній дії двох механізмів росту, контрольованих коефіцієнтами  $D_u$  і  $D_d$ , яким відповідають дифузійні потоки  $J_u$ ,  $J_d$ , функція розподілу НЧ за розмірами, включно з іншими кінетичними величинами, залежить від параметра  $X$ , який служить підгоночним коефіцієнтом при порівнянні експериментальних гістограм з теоретично розрахованими розподілами.

У випадку одночасної дії трьох механізмів росту, коли додатково враховується кінетичний потік  $J_i$  на межі розділу фаз, задача значно ускладнюється. Функція розподілу за розмірами тепер залежить від двох параметрів  $x$  і  $y$ , які з одного боку ускладнюють процедуру порівняння експериментальних і теоретичних даних, а з другого – дозволяють більш точно вибирати теоретичну криву, що відповідає експериментальному розподілу. Результати співставлення експериментальних і теоретичних розподілів вказують на можливість реалізації на практиці, розглянутих в огляді механізмів росту НЧ в процесі ОД.

**Венгреневич Р.Д.** – професор, д.ф.-м.н., професор кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики;

**Іванський Б.В.** – к.ф.-м.н., асистент;

**Стасик М.О.** – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики;

**Ярема С.В.** – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики;

**Москалюк А.В.** – к.ф.-м.н., доцент;

**Кривецький В.І.** – к.ф.-м.н., молодший науковий співробітник кафедри кореляційної оптики;

**Фесів І.В.** – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики.

- [1] У. Хартманн, Очарование нанотехнологии [пер. с нем. Т.Н. Захаровой] (БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва, 2008).
- [2] W. Ostwald, Zs. Phys. Chem. 34, 495 (1900).
- [3] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, ЖЭТФ 35, 479 (1958).
- [4] I.M. Lifshits, V.V. Slesov, Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1/2), 35 (1961).
- [5] C. Wagner, Zeitschrift für elektrochemie 65 (7), 581 (1961).

- [6] В.В. Слезов, ФТТ 9, 1187 (1967).
- [7] Н.О.К. Kirchner, Metall. Trans. 2, 2861 (1971) (doi.org/10.1007/BF02813264).
- [8] В.К. Chakraverty, J. Phys. Chem. Solids 28, 2401 (1967) (doi.org/10.1016/0022-3697(67)90026-1).
- [9] Р.Д. Венгреневич, УФЖ 22, 219 (1977).
- [10] Н. Креге, Zs. Metallkunde 61 (2), 108 (1970).
- [11] А.А. Ardell, Acta Metall 20, 602 (1972) (doi.org/10.1016/0001-6160(72)90015-6).
- [12] Р.Д. Венгреневич, ФММ 39 (2), 436 (1975).
- [13] Р.Д. Венгреневич, Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема, ФММ 91, 16 (2001).
- [14] R.D. Vengrenovich, Yu.V. Gudyma, S.V. Yarema, Scripta Materialia 46, 363 (2002) (doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01252-0).
- [15] А.В. Коропов, Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка 6, 01025 (2014).
- [16] А.В. Коропов, Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка 93, 49 (2006).
- [17] А.В. Коропов, Фізика твердого тела 50, 2093 (2008).
- [18] А.В. Короров, Journal of Nano- and Electronic Physics 2, 31 (2010).
- [19] А.В. Коропов, ЖТФ, 81, 83 (2011).
- [20] А. Markworth, Metall. Trans, 4, 2651 (1973) (DOI: 10.1007/BF02644271).
- [21] П.Н. Остапчук, В.В. Слезов, В.В. Сагалович, Фізика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 28, 27 (1983).
- [22] А.В. Коропов, В.В. Слезов, В.В. Сагалович, Поверхность. Фізика, химия, механика 2, 63 (1982).
- [23] А.М. Гусак, Г.В. Луценко, Металлофиз. новейшие технол 25, 381 (2003).
- [24] М.О. Пасчний, А.М. Гусак, Металлофиз. новейшие технол 27, 1001 (2005).
- [25] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Иванский, А.В. Москалюк, ЖЭТФ 131, 1040 (2007).
- [26] R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, A.V. Moskalyuk, [end etc.], Mass Transfer – Advanced Aspects, edited by HironoryNakajama (In Tech – Open Access Publisher, Croatia, 2011).
- [27] R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, I.I. Panko, M.O. Stasyk, J. Phys. Chem. C. 117, 13681 (2013) (doi.org/10.1021/jp402729h).
- [28] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Иванський, А.В. Москалюк, УФЖ. 11, 1102 (2008).
- [29] R.D. Vengrenovich, Acta Metall. 20, 1079 (1982) (DOI: 10.1016 / 0001-6160 (82) 90004-9).
- [30] B.V. Ivanskii, A.V. Moskalyuk, S.V. Yarema, I.I. Panko, M.O. Stasyk, ISRN Nanomaterials 2013, 8(2013) (doi.org/10.1155/2013/651576).
- [31] R.D. Vengrenovich, Yu.V. Gudymaand, S.V. Yarema, Scripta Materialia 46, 363 (2002) (doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01252-0).
- [32] T. Philippe, P.W. Voorhees, Acta Materialia 61, 4237 (2013) (doi.org/10.1016 / j.actamat.2013.03.049).
- [33] H.Y. Jian, K.R. Elder, G. Hong, G. Martin, Phys. Rev. B. 47, 14110 (1993) (doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14110).
- [34] S.A. Kukushkin, D.A. Grigoriev, Journal of Physics and Chemistry of Solids 61, 1337 (2000) (DOI: 10.1016 / S0022-3697 (99) 00422-9).
- [35] I.L. Maksimov, P.Y. Gubanov, Philosophical Magazine Letters 88, 115 (2008) (doi.org/10.1080/09500830701528727).
- [36] A.V. Koropov, J. Nano- Electron. Phys 4, 03013 (2012).
- [37] S. Sapra, D.D. Sarma, Phys. Rev. B. 69, 125304 (2004) (doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125304).
- [38] R. Viswanatha, H. Amenitsch, D.D. Sarma, J. Am. Chem. Soc. 129, 4470 (2007) (doi.org/10.1021/ja068161b).
- [39] R. Viswanatha, P.K. Santra, C. Dasgupta, D.D. Sarma, Phys. Rev. Lett. 98, 255501 (2007) (doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.255501).
- [40] A.K. Simonyan, Journal of Contemporary Physics 48, 220 (2013) (DOI: 10.3103 / S106833721305006X).
- [41] R.D.Vengrenovich, B.V. Ivanskii, I.I. Panko, Yu.M. Kushnir, V.I. Kryvetskyi, Journal of Contemporary Physics 49, 158 (2014) (DOI: 10.3103/S1068337214040045).
- [42] S. Gwo, Ch.P. Chou, Ch.L. Wu etc. Phys. Rev. Lett. 90, 185506 (2003) (DOI:10.1103 / PhysRevLett.90.185506).
- [43] R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, A.V. Moskalyuk, Opto-electronics review 18, 168 (2010) (DOI: 10.2478/s11772-010-0001-3).
- [44] R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, S.V. Yarema, I.I. Panko, M.O. Stasyk, A.V. Moskalyuk, Applied Optics 53, B87 (2014) (doi.org/10.1364/AO.53.000B87).
- [45] G.M. Novotny, A.J. Ardell, Material Science and Engineering A. 318, 144 (2001).
- [46] J.P. Stobrawa, Z.M. Rdzawski, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 15, 21 (2006).
- [47] B.A. Pletcher, K.G. Wang, M.E. Glicksman, Acta Materialia 60, 5803 (2012) (DOI: 10.1016/j.actamat.2012.07.021).

R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, M.O. Stasyk, S.V. Yarema, A.V. Moskaliuk,  
I.I. Panko, V.I. Kryvetskyi, I.V. Fesiv

## Ostwald Ripening of Nanodispersed Phases in Metal Alloys

*Yuriy Fedkovich Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [office@chnu.edu.ua](mailto:office@chnu.edu.ua)*

The review analyzed the kinetics of Ostwald ripening of nanodispersed phases in metal alloys provided that the growth (dissolution) of the nanoparticles of the strengthening phase is controlled simultaneously with matrix diffusion, diffusion through the dislocation tubes and the rate of transition of atoms through the interphase boundary (Wagner's mechanism of growth). It is established that the general principle of different mechanisms of growth (dissolution) of nanoparticles in the process of ripening is not its single action, but simultaneous. The number of mechanisms involved in growth (one, two, three) depends on a lot of factors, in particular: the chemical composition of the nanodispersed phases, the conditions of exploitation (changes in mechanical loads, regimes of temperature, the outdoor environment), technological conditions of synthesis etc. It has been shown that when the growth (dissolution) of nanoparticles in the Ostwald ripening process is controlled simultaneously with the matrix diffusion  $D_u$  and the diffusion coefficient through the dislocations  $D_d$ , then the corresponding function of particles size distribution depends on one parameter  $x$  which varies within the limits  $0 \leq x \leq 1$ , where  $x$  – determines the relation between the diffuse  $j_u$  and dislocated  $j_d$  fluxes. In the case when three mechanisms of growth (dissolution) simultaneously, the general flux  $j$  which corresponds to the mass transfer between the particles and the matrix consists of three parts  $j = j_u + j_d + j_i$ , where the kinetic component  $j_i$  is determined with the kinetic coefficient  $b$ . At present, the corresponding function of the nanoparticles size distribution depends on two parameters  $x$  and  $y$  which determine the relationship between the diffuse ( $j' = j_u + j_d$ ) and the kinetic flux ( $0 \leq x, y \leq 1$ ). The possibility of realizing the proposed mechanisms of growth of nanoparticles in the Ostwald ripening process can be confirmed or rebutted with comparing experimental and theoretical data. Results of the comparison of experimental histograms with theoretically computed curves point to the realism of the proposed coarsening mechanisms of dispersed phase nanoparticles in the process of ripening.

**Keywords:** nanoparticle, Ostwald ripening, Lifshitz-Slezov-Wagner theory, nanocrystal, cluster, size distribution function.

Розкладаємо многочлен третього ступеня, відносно  $u$ , у знаменнику (75) на прості множники

$$u^3 + u^2(4yx - y + x + 3y^2 + x^2) + u(3y^2 + yx) + y(3y + x + 1) = (u + b)(u^2 + cu + d), \quad (A1)$$

де корінь кубічного рівняння (A1), знайдений по формулах Кардана, рівний

$$b = \frac{m}{3} - w - n, \quad (A2)$$

$$m = 3y^2 + x^2 + 4yx - y - x, \quad w = \sqrt{-\frac{q}{2} + \sqrt{z}}, \quad n = \sqrt{-\frac{q}{2} - \sqrt{z}}, \quad q = \frac{2m^3}{27} - \frac{ms}{3} + t, \quad s = 3y^2 + yx, \quad t = 3y^2 + yx + y,$$

$$z = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^3, \quad p = \frac{3s - m^2}{3}, \quad \text{а коефіцієнти}$$

$$c = \frac{2}{3}m + w + n, \quad d = \left(\frac{w+n}{2}\right)^2 + \left(\frac{w+n}{3}\right)m + \left(\frac{m}{3}\right)^2 + \frac{3}{4}(w-n)^2. \quad (A3)$$

Після розкладу на прості множники, рівняння (75) можна представити у вигляді

$$\frac{dg'(u)}{g'(u)} = \frac{s}{u} + \frac{a}{1-u} + \frac{w}{(1-u)^2} + \frac{b}{u+b} + \frac{gu+e}{u^2+cu+d}. \quad (A4)$$

Для інтегрування (A4) необхідно визначити коефіцієнти  $s, a, w, b, g, e$ . Привівши до спільного знаменника в (A4), прирівнюємо коефіцієнти при відповідних степенях  $u$  у чисельниках (75) і (A4), оскільки знаменники в них однакові. У результаті одержимо систему рівнянь для визначення зазначених коефіцієнтів:

$$\begin{cases} g + b + s - a = -4 \\ s(c + b - 2) + a(1 - b - c) + w + b(c - 2) + g(b - 2) + e = 0 \\ s(bc - 2c + d - 2b + 1) + g(c + b - bc - d) + w(c + b) + b(d - 2c + 1) + g(1 - 2b) + \\ + e(1 - 2b) = k_1 \\ s(b - 2d + c - 2bc + bd) + a(bc - bd + d) + w(bc + d) + b(c - 2d) + gb + e(1 - 2b) = k_2 \\ s(bc - 2bd) + abd + wbd + bd + eb = -k_3; \\ sbd = k_4 \end{cases}, \quad (A5)$$

де  $k_1 = 2y - 7yx - 2x^2 - 3y^2 + 1 - 2x$ ,  $k_2 = 6yx + 2x^2 + 2x$ ,  $k_3 = 9y^2 + 6y + 3yx$ ,  $k_4 = 4y + 4yx + 12y^2$ .

Розв'язавши (A5), отримаємо:

$$s = \frac{k_4}{bd},$$

$$a = -\frac{k_1(d + 2bd - 1 + bc) + k_2(bd - c - b - 2) + k_3(d + 2b + 2c + 3 + bc)}{(2b + 1 + b^2)(1 + d + c)^2} +$$

$$+ \frac{k_4(-2d - 3c - 3b - 4 - bd - 2bc) - 4(3bc + 4bd + 3d + 2c + 2b + 1)}{(2b + 1 + b^2)(1 + d + c)^2}$$

$$b = -\frac{bk_3 + k_4 + 4b^5 + b^2k_2 - b^3k_1}{b(-2b^2c + 2bd + d + b^2d + b^4 - bc + b^2 + 2b^3 - b^3c)},$$

$$w = -\frac{3}{(b+1)(1+d+c)},$$

$$g = \frac{dk_1(d - bc - 2bd - d^2) + dk_2(b + dc + 2d - bd) + dk_3(2c - bc - 2b - d + c^2 + 1)}{2d(2dc + c^2 + 2c + 2d + 1 + d^2)(b^2 - bc + d)} +$$

$$+ \frac{k_4(c^3 - 2d + c - b + bd - 2bc + 2c^2 - 2dc - bc^2) + 4d(2bdc^2 - dc^2 - 2d^2c - 2bdc + bc^3 + bd^2c + d^2 - d^3 - 2bd^2)}{2d(2dc + c^2 + 2c + 2d + 1 + d^2)(b^2 - bc + d)},$$

$$e = -\frac{d^2k_1(dc - bd + 2d + b) + d^2k_2(d + bc - 2c - c^2 + 2b - 1) + dk_3(2d - c^3 - bd + 2dc - 2c^2 + bc^2 + b - c + 2bc) +$$

$$k_4(c(3dc - c - c^3 + b + bc^2 + 2bc + 4d - 2c^2 - 2bd) + d(-2b - d + 1)) + 4d^2(bd - 2bdc + dc - bd^2 - bc^2 + 2d^2)}{(2dc + c^2 + 2c + 2d + 1 + d^2)d(b^2 - bc + d)}$$

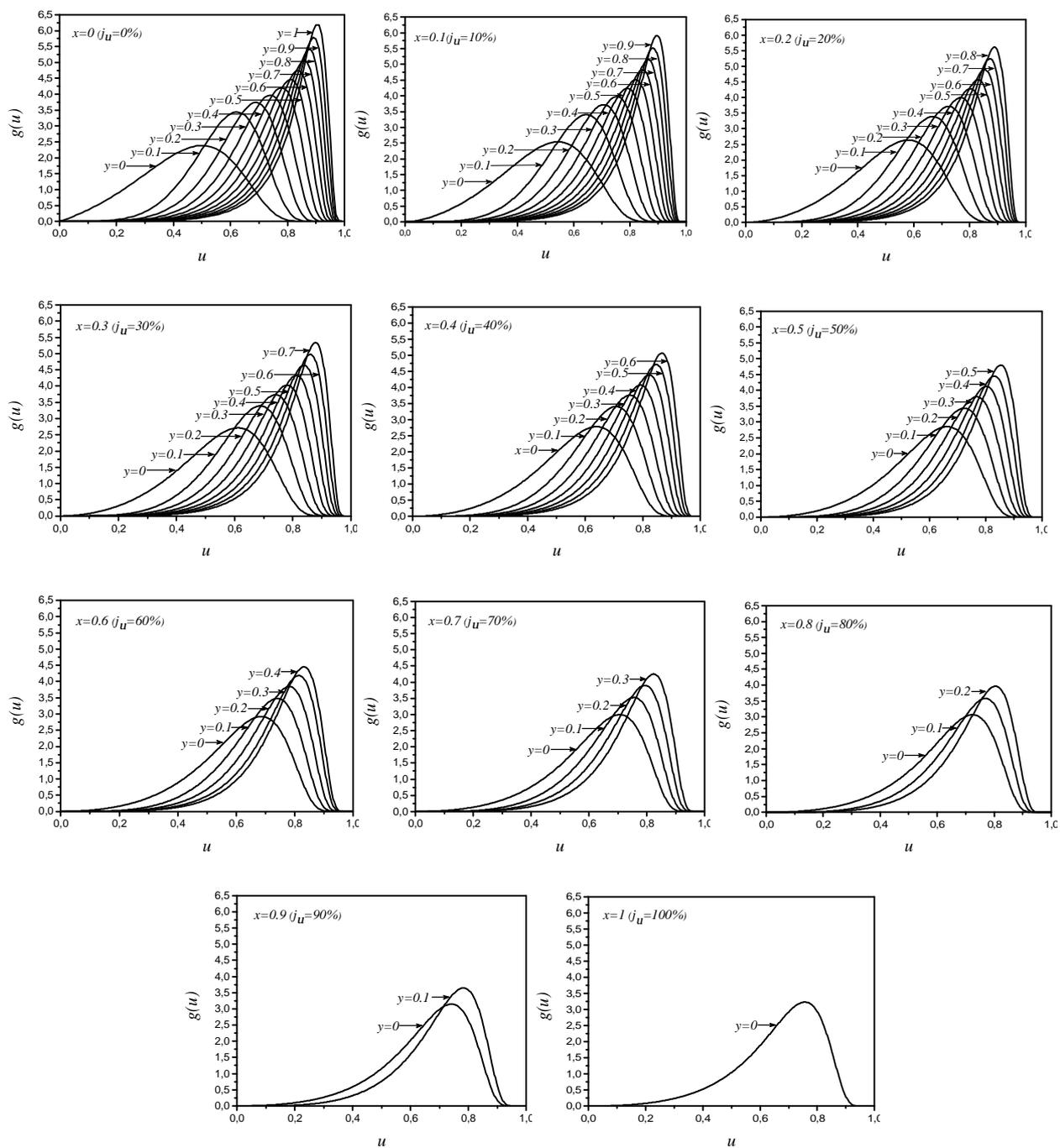


Рис.1. Д2. Ввесь спектр теоретичних кривих, розрахованих відповідно до розподілу (73\*), при всіх допустимих значеннях параметрів  $x$  та  $y$ .