

**Виникнення впорядкованих проміжних фаз.  
Нанорівнені моделі фазоутворення у метастабільних  
сплавах та дифузійних парах**

## АНОТАЦІЯ

**Актуальність.** Основою багатьох важливих технологічних процесів є розпад та упорядкування сплавів. Ці процеси спостерігаються під час старіння сплавів; зміцнення сплавів дрібнодисперсними включеннями, які слугують стопорами для розповсюдження тріщин; з'єднання матеріалів за допомогою впорядкованих фаз (наприклад, утворення і ріст зерен впорядкованої фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  при пайці); утворення впорядкованих з'єднань алюмінію, цинку, бору, при нанесенні захисних покриттів. Існує багато теорій нуклеації, починаючи із Гіббса, Фольмера, Френкеля, Зельдовича, Тернбола, і не так багато детальних комп'ютерних кінетичних моделей нуклеаційних стадій цих процесів. Особливу роль у з'ясуванні можливої та дійсної картини нуклеації грають атомістичні моделі – Монте-Карло та середнього поля. На наш погляд вони є більш «чесними» у порівнянні із загально прийнятим розв'язком рівнянь Фоккера-Планка у просторі розмірів. Тому наша поставлена задача є безумовно **актуальною**.

**Мета.** Дослідити кінетику гомогенної нуклеації при розпаді бінарного твердого розчину, а також кінетику росту впорядкованих фаз під час реакційної дифузії та окремо під впливом поля градієнта концентрації.

### **Завдання.**

1. Розглянути бінарний сплав, що має тенденцію до розпаду та побудувати методом Монте-Карло залежності часу інкубаційного часу від двох різних параметрів пересичення. Визначити який з параметрів пересичення краще підходить для опису нуклеації у бінарному твердому розчині.

2. Порівняти результати, що стосуються дослідження кінетики нуклеації у бінарному твердому розчині, отримані за класичною теорією нуклеації (CNT) та методом SKMF.

3. Перейти до бінарних сплавів, що мають тенденцію до упорядкування. Дослідити та порівняти методом Монте-Карло кінетику росту впорядкованих фаз L12 та L10 під час реакційної дифузії в інкрементальній парі та одночасному рості фаз, побудувавши залежність квадрату ширини впорядкованої фази від часу (перевірка параболічного закону дифузії).

4. Дослідити методом Монте-Карло вплив градієнта концентрації на час формування проміжних впорядкованих фаз L10 та B2, побудувавши залежність часу формування впорядкованої фази від квадрату градієнта концентрації.

**Методика дослідження.** Основним методом дослідження був Монте-Карло метод (алгоритм Метрополіса). Але отримані цим методом результати порівнювалися з результатами класичної теорії нуклеації (CNT) та SKMF.

**Метод Монте-Карло.** Загальною характеристикою методу Монте-Карло є багаторазове застосування послідовності математичних та логічних операцій відповідно до певного імовірнісного алгоритму. Цей метод є ефективним при дослідженні процесів у твердих тілах на атомному рівні. Його основу складає випадковий вибір дозволених траєкторій системи у фазовому просторі. Положення системи у фазовому просторі змінюється завдяки розігрування випадкового числа. У дифузійних задачах це досягається зміщенням атомів у реальному просторі.

Згідно алгоритму Метрополіса атомістичного методу Монте-Карло – ймовірність стрибка атома з положення  $i$  в положення  $j$ , визначається залежністю:

$$P_{i \rightarrow j} = \begin{cases} 1, & (\Delta E \leq 0); \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), & (\Delta E > 0). \end{cases} \quad (1)$$

де  $\Delta E = E_j - E_i$ ,  $E_i$  та  $E_j$  – енергії системи до та після стрибка, відповідно,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура системи.

**Метод SKMF.** Stochastic Kinetic Mean-Field (SKMF) метод був запропонований у [17, 5] і в подальшому розвинений у [14-16, 3, 5]. Це нелінійна самоузгоджена атомістична версія методу середнього поля зі шумом, винайдена внаслідок розвитку детерміністичного підходу середнього поля Мартіна. Основні кінетичні рівняння в SKMF сформульовані самостійно для ймовірностей зайнятості кожного вузла атомом сорту A, з частотами залежно

від конфігурації енергії у наближенні середнього поля, і з шумом мікропотоків (або шумом частот) між сусідніми вузлами:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{j=1}^Z \left[ C_i(1-C_j) \left( \Gamma_{i,j}^{mean-field} + \delta\Gamma_{i,j}^{Lang} \right) - C_j(1-C_i) \left( \Gamma_{j,i}^{mean-field} + \delta\Gamma_{j,i}^{Lang} \right) \right] \quad (2)$$

де

$$\Gamma_{i,j}^{mean-field} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\overline{E}_{i,j}}{kT}\right) \quad (3)$$

$$\overline{E}_{i,j} = (M - E_{mix}) \sum_{l=1}^{Z=12} C_l + (M + E_{mix}) \sum_{n=1}^{Z=12} C_n \quad (4)$$

$V_{\alpha,\beta}$  ( $\alpha, \beta = A, B$ ) парна енергія взаємодії з  $Z=12$  найближчими сусідами;  $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$  – параметр асиметрії;  $E_{mix} = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$  – енергія змішування;  $\Gamma_0 = \nu_0 \exp\left(\frac{-E^s + Z(V_{AB} + V_{BB})}{kT}\right)$  ( $\nu_0$  – частота спроб;  $E^s$  – сідлова точка енергії, взята в КМФ константою для всіх стрибків);  $\delta\Gamma_{i,j}^{Lang}$  – шум частоти стрибків;  $\delta\Gamma_{i,j}^{Lang} = \Gamma_0 \frac{A_n}{\sqrt{\Gamma_0 dt}} \sqrt{3}(2random - 1)$  де  $A_n$  безрозмірна амплітуда шуму;  $\Gamma_0 dt$  – безрозмірний крок по часу.

**Загальна характеристика роботи.** Вперше здійснено порівняння застосування трьох методів (CNT, SKMF та Монте-Карло) для прогнозування залежності інкубаційного часу швидкості зародкоутворення від пересичення.

Досліджено методом Монте-Карло ріст і конкуренцію проміжних впорядкованих фаз з решіткою ГЦК при врахуванні взаємодії в двох координаційних сферах. При цьому була побудована діаграма стану відповідної системи, яка демонструє вузькі концентраційні інтервали існування проміжних фаз, що було раніше проблемою при моделюванні з урахуванням взаємодії в одній координаційній сфері.

Досліджено вплив градієнта концентрації на час формування впорядкованих фаз B2 та L10.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	6
РОЗДІЛ 1. ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ ПРИ РОЗПАДІ МЕТАСТАБІЛЬНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ .....	7
1.1. Бінодаль та спінодаль .....	7
1.2. Застосування класичної теорії нуклеації (CNT) до розпаду метастабільного регулярного твердого розчину.....	8
1.3. Аналітичне наближення для малих пересичень .....	9
1.4. Числові розрахунки для довільних пересичень .....	10
1.5. Моделювання нуклеації методом Монте-Карло.....	13
1.5.1. Побудова фазової діаграми розпаду сплаву методом Монте- Карло.....	13
1.5.2. Критерій нуклеації .....	14
1.5.3. Результати комп'ютерного експерименту.....	16
1.6. Моделювання нуклеації методом SKMF .....	18
1.6.1. Залежність інкубаційного часу від амплітуди шуму .....	18
1.6.2. Залежність інкубаційного часу від пересичення твердого розчину при різних значеннях приведеної температури.....	19
1.7. Порівняння екстрапольованого SKMF з Монте-Карло та CNT .....	20
РОЗДІЛ 2. УТВОРЕННЯ ТА КОНКУРЕНЦІЯ ПРОМІЖНИХ ВПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ.....	22
2.1. Закономірності та феноменологічні моделі реакційної дифузії .....	22
2.3. Моделювання реакційної дифузії в парах А-АВ та АЗВ-АВ методом Монте-Карло.....	23
2.5. Моделювання реакційної дифузії в парі А-АВЗ методом Монте-Карло ..	25
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	31
ДОДАТКИ.....	34

## ВСТУП

**Актуальність.** Основою багатьох важливих технологічних процесів є розпад та упорядкування сплавів. Ці процеси спостерігаються під час старіння сплавів; зміцнення сплавів дрібнодисперсними включеннями, які слугують стопорами для розповсюдження тріщин; з'єднання матеріалів за допомогою впорядкованих фаз (наприклад, утворення і ріст зерен впорядкованої фази  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  при пайці); утворення впорядкованих з'єднань алюмінію, цинку, бору, при нанесенні захисних покриттів. Існує багато теорій нуклеації, починаючи із Гіббса, Фольмера, Френкеля, Зельдовича, Тернбола, і не так багато детальних комп'ютерних кінетичних моделей нуклеаційних стадій цих процесів. Особливу роль у з'ясуванні можливої та дійсної картини нуклеації грають атомістичні моделі – Монте-Карло та середнього поля. На наш погляд вони є більш «чесними» у порівнянні із загально прийнятим розв'язком рівнянь Фоккера-Планка у просторі розмірів. Тому наша поставлена задача є безумовно **актуальною**.

## РОЗДІЛ 1. ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ ПРИ РОЗПАДІ МЕТАСТАБІЛЬНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

### 1.1. Бінодаль та спінодаль

Для якісного термодинамічного аналізу властивостей бінарних сплавів достатньо використовувати модель регулярного твердого розчину [19]. Згідно цієї моделі питомий потенціал Гіббса має вигляд:

$$g = \frac{Z}{2}(C_A V_{AA} + C_B V_{BB} + 2C_A C_B E_{mix}) + kT(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) + p(C_A \Omega_A + C_B \Omega_B)$$

де

$V_{\alpha,\beta} (\alpha, \beta = A, B)$  парна енергія взаємодії з  $Z=12$  найближчими сусідами;  
 $E_{mix} = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$  – енергія змішування;  $C_A, C_B$  – концентрації компонентів системи;  $\Omega_A, \Omega_B$  – парціальні об'єми компонентів системи;  $p$  – тиск.

Фазова діаграма розпаду сплаву характеризується двома кривими (куполами розпаду) – бінодаллю та спінодаллю, які визначені концентраційними інтервалами  $(C_{\alpha}, C_{\beta})$  та  $(C_{B1}, C_{B2})$  відповідно (Рис. 1). Крива бінодалі побудована з точок, що визначаються правилом спільної дотичної, а спінодалі – з точок, у яких друга похідна кривої термодинамічного потенціалу Гіббса  $g(C)$  змінює знак. В області між бінодаллю та спінодаллю однофазний твердий розчин може існувати лише певний час, і зрештою, обов'язково розпадеться. Такий стан називається метастабільним. Саме розпад твердого розчину в метастабільній області ми будемо досліджувати у подальшому в цій роботі.

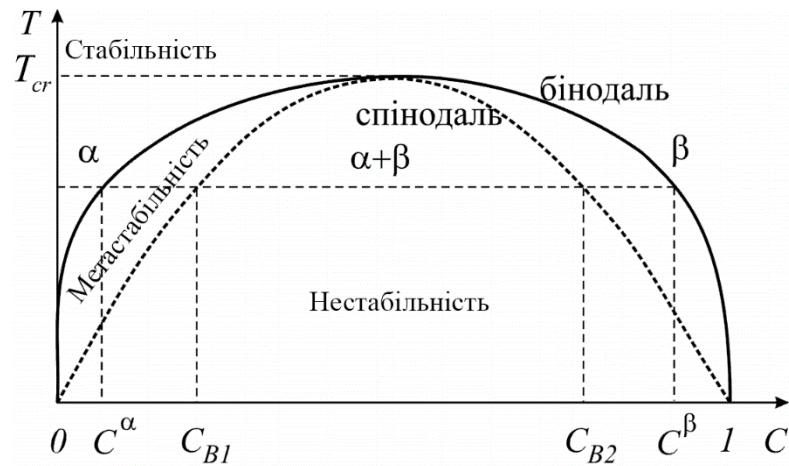


Рис. 1. Фазова діаграма розпаду сплаву.

## 1.2. Застосування класичної теорії нуклеації (CNT) до розпаду метастабільного регулярного твердого розчину

Нижче ми розглянемо інкубаційний час як обернену частоту зародкоутворення, що припадає на одиницю об'єму системи. У стаціонарному наближенні ця частота (потік зародків у просторі розмірів) пропорційна експоненті приведенної висоти нуклеаційного бар'єру та коефіцієнта дифузії

Нернста-Планка  $D_{NP} = \frac{D_A D_B}{C_A D_A + C_B D_B}$  в твердому розчині [7, 8]. Класичний підхід

з використанням CNT для знаходження висоти нуклеаційного бар'єру у випадку бінарного твердого розчину такий: нехай вихідна концентрація однорідного бінарного твердого розчину знаходиться між кривими бінодалі та спінодалі. У CNT найбільш сприятлива концентрація критичного зародка та максимальна рушійна сила зародкоутворення, що припадає на один атом зародка, визначаються правилом паралельних дотичних [3] (слід звернути увагу, що правило паралельних дотичних зводиться до правила спільної дотичної тільки тоді, коли пересичення прагне до нуля):

$$\frac{\partial g(C_{eq} + \Delta C)}{\partial \Delta C} = \frac{\partial g(C_{new})}{\partial C_{new}} \equiv g' \quad (5)$$

$$\Delta g = g(C_{eq} + \Delta C) + g' \cdot (C_{new} - (C_{eq} + \Delta C)) - g(C_{new})$$



Концентрація  $C_{new}$ , визначена правилом паралельних дотичних, являє собою концентрацію зародка, що виникає, та відповідає максимуму рушійної сили зародкоутворення, що припадає на один атом зародка. Згідно з CNT ця концентрація відповідає критичному зародку.

У рівнянні (5) також є  $C_{eq}(T)$  (точка бінодалі при фіксованій температурі) та вихідна концентрація метастабільного розчину  $C_{eq} + \Delta C$  із пересиченням  $\Delta C$ .

Іншим альтернативним способом вимірювання пересичення є:

$$S = \ln(C / C_{eq}) = \ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C_{eq}}\right). \text{ У випадку малих пересичень } \ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C_{eq}}\right) \approx \frac{\Delta C}{C_{eq}(T)}.$$

### 1.3. Аналітичне наближення для малих пересичень

Елементарні виведення з використанням розкладу в ряд Тейлора для малих пересичень приводять до наступних формул:

$$\Delta g \approx \Delta C \cdot (1 - 2C_{eq}) \left. \frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right|_{C_{eq}} = \Delta C \cdot (1 - 2C_{eq}) \cdot \left( \frac{kT}{C_{eq}(1 - C_{eq})} - 2ZE_{mix} \right) \quad (6)$$

Тоді у випадку гомогенної нуклеації сферичного зародка приведену висоту нуклеаційного бар'єру можна визначити як:

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{1}{kT} \frac{1}{3} \gamma \cdot 4\pi \left( \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \right)^2 = \alpha^{theor} \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} \quad (7)$$

Тут коефіцієнт  $\alpha^{theor}$  є функцією від температури:

$$\alpha^{theor}(T) = \frac{16\pi\Omega^2 (\gamma / E_{mix})^3 \left[ \frac{C_{eq}(T)(1 - C_{eq}(T))}{1 - 2C_{eq}(T)} \right]^2}{3(Z/2)^2 (2kT / ZE_{mix}) (2kT / ZE_{mix} - 4C_{eq}(T)(1 - C_{eq}(T)))^2} \quad (8)$$

Поки ми нехтували складовою залежністю поверхневого натягу. Насправді, у випадку твердого розчину він пропорційний квадрату різниці концентрацій у материнській фазі та в новій. Якщо взяти справедливність правила паралельних дотичних, то ця різниця залишається практично постійною під час нуклеації.

#### 1.4. Числові розрахунки для довільних пересичень

Ми можемо розрахувати напряму приведену висоту нуклеаційного бар'єру

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{1}{3} \gamma \cdot 4\pi \left( \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \right)^2, \text{ як функцію } 1/(\Delta C)^2.$$

Прямі розрахунки показують, що ця залежність є дійсно близька до лінійної для малих пересичень ( $\Delta C$  у нашому випадку лежить в інтервалі від 0.001 до 0.02, Рис. 2а), але дещо відхиляється від лінійної для великих пересичень ( $\Delta C$  лежить в інтервалі від 0.04 до 0.08, Рис. 2б).

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{*CNT} \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*CNT} \quad (9)$$

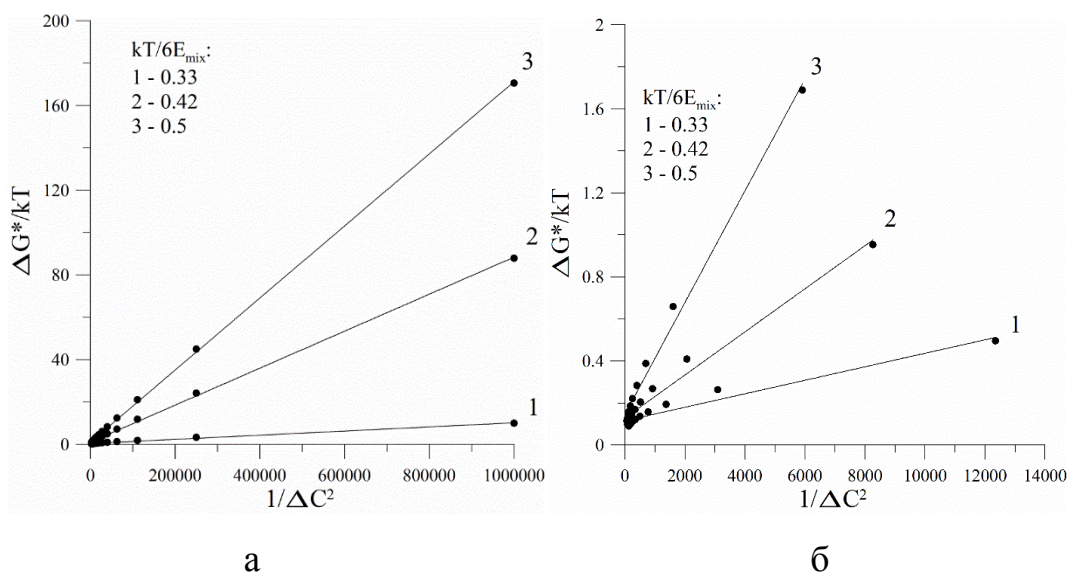


Рис. 2. Залежності приведені висоти нуклеаційного бар'єру згідно CNT від  $1/(\Delta C)^2$  при різних значеннях зведеної температури добре апроксимуються

лінійною залежністю  $\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{*CNT} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*CNT}$  для малих пересичень (а), але не так гарно як для великих пересичень (б).

Температурна залежність нахилу  $\alpha^{*CNT}$  показана на Рис. 3.

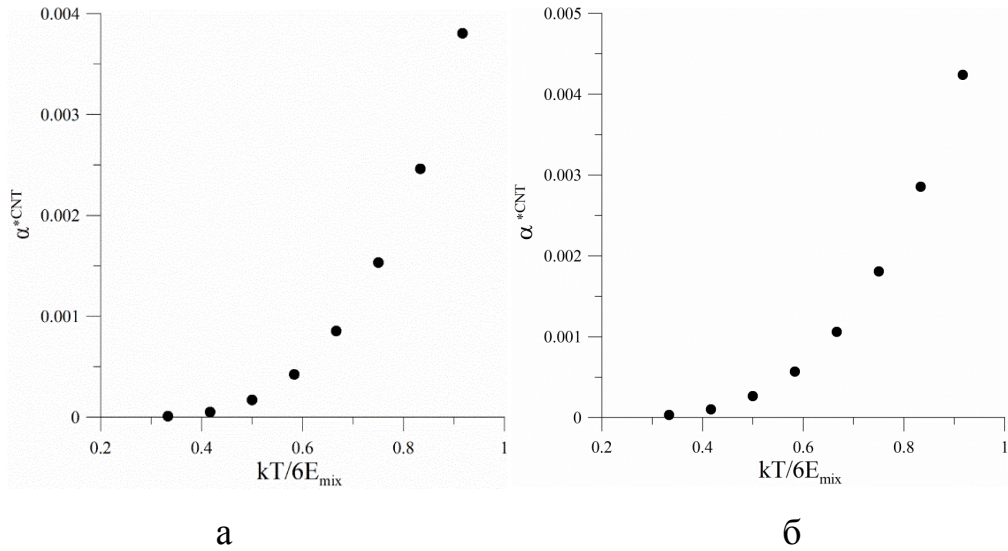


Рис. 3. Температурна залежність  $\alpha^{*CNT} (kT / 6E_{mix})$  згідно з CNT для малих пересичень (а) та великих пересичень (б).

Залежності  $\frac{\Delta G^*}{kT}$  від  $1/S^2$  є також практично лінійними принаймні при низьких температурах (Рис. 4):

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{**CNT} \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**CNT}. \quad (10)$$

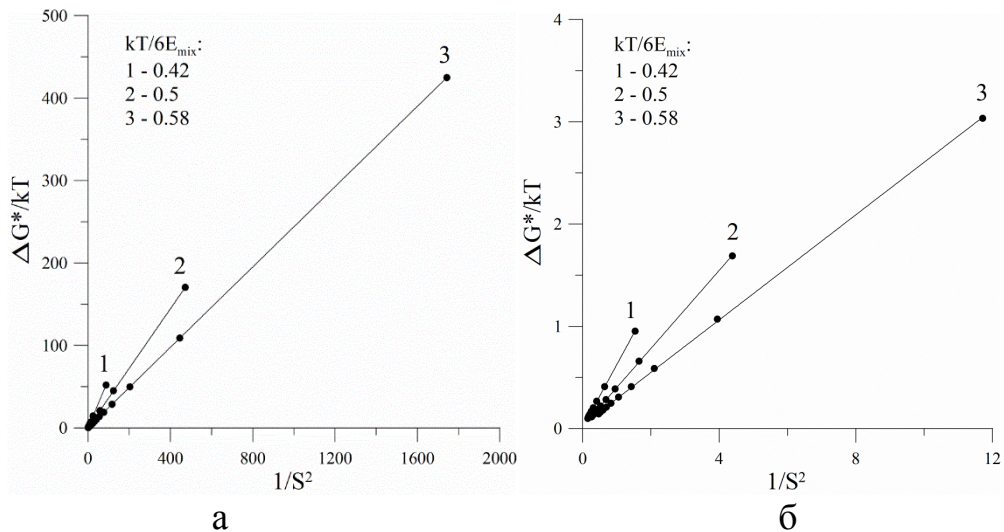


Рис. 4. Залежності приведенного нуклеаційного бар'єру від оберненого альтернативного пересичення  $S$ , для малих пересичень (а) та для великих пересичень (б) є також близькими до лінійної функції

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{**CNT} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**CNT}.$$

Температурна залежність нахилу  $\alpha^{**CNT}$  показана на Рис. 5. Як можна помітити, то вона має інакшу поведінку ніж на Рис. 3. Звичайно, це пов'язано з досить різкою температурною залежністю  $(C_{eq})^2$ .

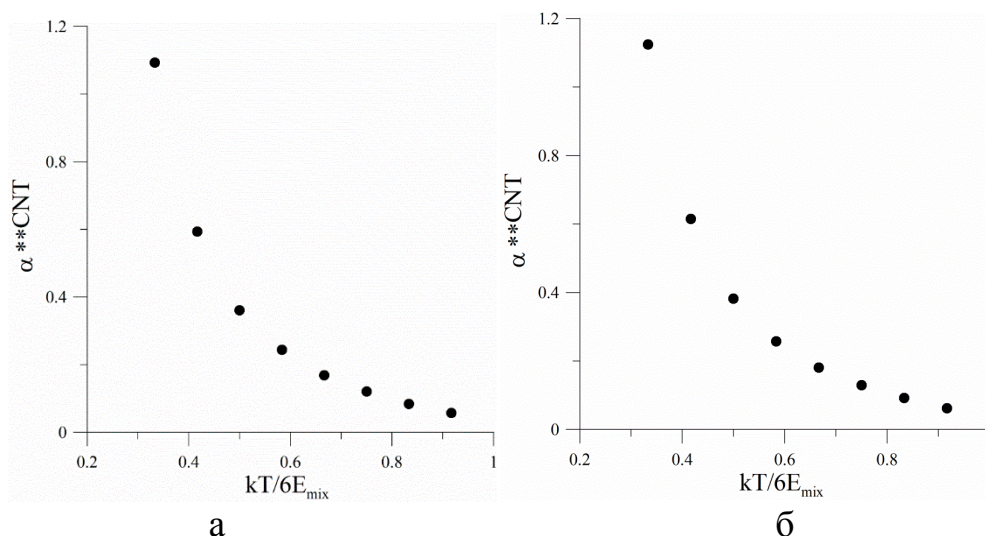


Рис. 5. Температурна залежність  $\alpha^{**CNT}$  в рівнянні

$$\frac{\Delta G^*}{kT} \approx \alpha^{**CNT} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**CNT} \text{ для малих пересичень (а) та для великих пересичень (б).}$$

Можна побачити, що в усіх випадках лінійна апроксимація для залежності  $\frac{\Delta G^*}{kT}$  від  $1/S^2$  є кращою ніж від  $1/(\Delta C)^2$  (див. Додатки, Таблиця 1).

Згідно CNT, де нуклеація контролюється об'ємною дифузією в материнській фазі, частота успішних нуклеацій в одиниці об'єму (потік життєздатних зародків у просторі розмірів) є пропорційною до експоненти, що містить суму термодинамічного та кінетичного доданків:

$$j \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q^{dif}}{kT}\right). \quad (11)$$

Тут  $\Delta G^*$  є висота нуклеаційного бар'єру та  $Q^{dif}$  енергія активації взаємної дифузії в материнській фазі:

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{C_A D_A + C_B D_B} \approx \tilde{D}_0 \exp\left(-\frac{Q^{dif}}{kT}\right).$$

Важливим є те, що  $\Delta G^*$  строго залежить від пересичення та  $Q^{dif}$  є майже константою на інтервалі в декілька відсотків.. Інкубаційний час є обернено пропорційний частоті нуклеацій так, що

$$\tau \sim \exp\left(+\frac{\Delta G^*(\Delta C) + Q^{dif}}{kT}\right),$$

$$\ln \tau \sim \frac{\Delta G^*(\Delta C)}{kT} + const. \quad (12)$$

Об'єднуючи рівняння (9, 10, 12) отримуємо:

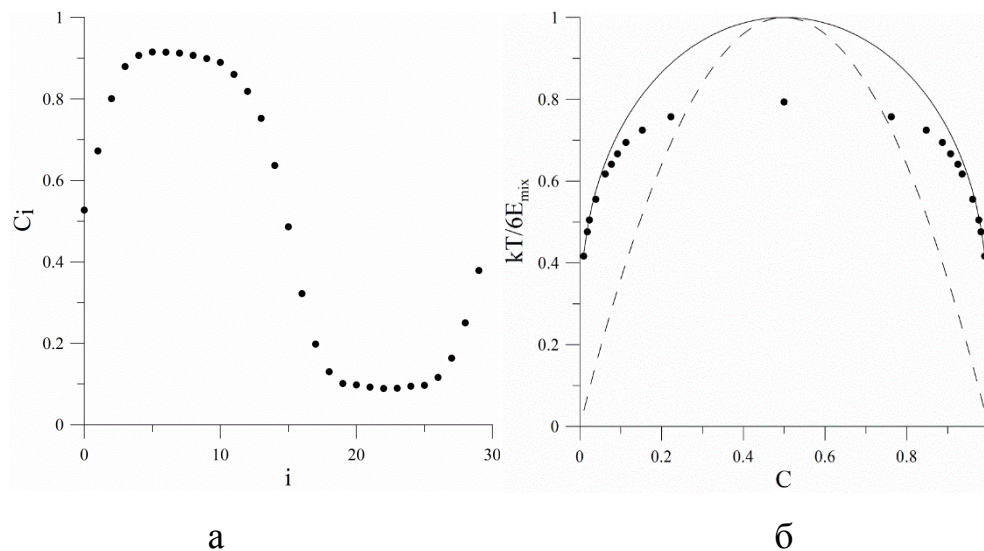
$$\ln \tau^{CNT} \simeq \alpha^{*CNT} \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + const, \quad (13)$$

$$\ln \tau^{CNT} \simeq \alpha^{**CNT} \cdot \frac{1}{S^2} + const \quad (14)$$

## 1.5. Моделювання нуклеації методом Монте-Карло

### 1.5.1. Побудова фазової діаграми розпаду сплаву методом Монте-Карло

Застосування методу Монте-Карло неявно враховує кореляційні ефекти, які в свою чергу не враховує модель регулярного твердого розчину. Тому слід будувати МК-діаграму самостійно. Для побудови бінодалі ми застосували описаний вище алгоритм Метрополіса до дифузійних пар А-В (використовуючи ГЦК ґратку, взаємодію в першій координаційній сфері та періодичні граничні умови) при різних значеннях приведеної температури  $kT/6E_{mix}$ . Природно, у разі додатної енергії змішування таке моделювання неминуче закінчується поетапним концентраційним розподілом два плато з різними –концентраціями, які відповідають рівноважним (Рис. 6а). Отримана крива бінодалі зображена на Рис. 6б. Ми порівнювали розчинності отримані методом Монте-Карло та моделлю регулярного твердого розчину.



*Рис .6. Побудова фазової діаграми розпаду сплаву методом Монте-Карло.  
 а. Типовий розподіл концентрацій (усереднених в площині перпендикулярній до напрямку взаємної дифузії) вздовж дифузійної пари з періодичними граничними умовами.  
 б. Бінодаль і спінодаль, розраховані за моделлю регулярного розчину, зображені відповідно суцільною та пунктирною лініями. Точки бінодалі, отримані методом Монте-Карло, зображені точками.*

Як очікувалося МК-купол є нижчим, тобто розчину важче здійснити розпад через вплив кореляційних ефектів.

### **1.5.2. Критерій нуклеації**

Критерій досягнення критичного розміру завжди був певною проблемою у теорії нуклеації. З точки зору термодинаміки критичний розмір відповідає сідловій точці на поверхні потенціалу Гіббса як функції складу та розміру зародка і є величиною однозначною, але фактор випадковості (“майже випадкові блукання” поблизу сідлової точки) робить ситуацію неоднозначною. Згідно з CNT враховується можливість розчинення закритичного зародка та можливість подальшого росту докритичного зародка внаслідок випадкових блукань зародка у просторі розмірів (фактор Зельдовича). Простіше кажучи, маючи перед собою кластер певного розміру і класу, в загальному випадку, не можна передбачити, буде він рости чи зменшуватися. Тому при формулюванні критерію ми намагалися визначити його із «закритичною гарантією».

Розрахуємо для кожного вузла системи загальну кількість атомів сорту А у першій координаційній сфері та позначимо її  $S_A$ . Якщо нас цікавить утворення зародків навколо певного вузла  $(i, j, k)$ , то обрахуємо середнє значення параметра  $S_A$  по першій координаційній сфері цього вузла. Величина  $\frac{S_A(i, j, k)}{z}$  ( $z$  – кількість найближчих вузлів, в нашому випадку  $z = 12$ ) має сенс ймовірності того, що у сусідньому (до даного вузла) випадково вибраному вузлі знаходиться атом сорту А. Візьмемо суму по цим ймовірностям по всіх вузлах першої координаційної сфери і поділимо на  $z$ . Отриманий параметр, як ми сподіваємося, дає значення, яке можна наближено вважати середньою концентрацією в кластері. Таким чином вводимо величину  $s(i, j, k)$ :

$$s(i, j, k) = \frac{\sum_{q=1}^{12} S_A(i_s(q), j_s(q), k_s(q))}{144} \quad (15)$$

де  $i, j, k$  – координати вузла, для якого виконується перевірка критерію зародкоутворення;  $i_s, j_s, k_s$  – координати сусіднього вузла для  $(i, j, k)$  в межах першої координаційної сфери;  $q$  – номер сусіда;  $S_A(i_s, j_s, k_s)$  – кількість атомів сорту А, що оточують вузол  $(i_s, j_s, k_s)$  в межах першої координаційної сфери.

Ми фіксували появу життєздатного зародка навколо вузла  $(i, j, k)$ . «Інкубаційним часом» будемо називати кількість МК-кроків, після якої для цього вузла виконується умова  $s(i, j, k) > w$ . В даному комп'ютерному експерименті ми вибрали  $w = 0.95(1 - C_{bin})$ ,  $C_{bin}$  – рівноважна концентрація за МК моделлю.

Для визначення коректності введеного вище критерію потрібно порівняти розрахунки для різних значень  $w$ . Результати комп'ютерного експерименту показали, що при значеннях  $w$  більших за  $0.95(1 - C_{eq})$ , нахил залежності

$$\ln \tau^{MC} \simeq \alpha \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta$$

є майже не чутливим до зміни параметра  $w$ .

### 1.5.3. Результати комп'ютерного експерименту

Експеримент проводився над системою, що характеризувалася двома параметрами, такими як зведена температура та концентрація материнської фази. Інкубаційний час отримувався як усереднення часу до появи першого життєздатного зародку по ансамблю з 1000 випробувань над системою за одних тих самих параметрів. Результати комп'ютерного експерименту подані на Рис. (7, 8). Відмітимо, що отримані залежності корелюють із результатами класичної нуклеаційної теорії. Згідно CNT, інкубаційний час повинен бути обернено пропорційний потоку зародків у просторі розмірів і відповідно пропорційний експоненті висоти нуклеаційного бар'єру, поділеного на  $kT$ . Як ми вказали в пункті 1.4, CNT передбачає, що логарифм інкубаційного часу повинен бути лінійною функцією від оберненого квадрату пересичення. Схоже до пункту 1.4 ми спробували апроксимувати залежність логарифму інкубаційного часу від оберненого квадрату пересичення з двома можливими варіантами параметра пересичення.

Залежності на Рис. 7 можна апроксимувати як:

$$\ln \tau^{MC} = \alpha^{*MC} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*MC} \quad (16)$$

де  $\alpha^{*MC}$  – коефіцієнт пропорційності між  $\ln \tau^{MC}$  та  $\frac{1}{(\Delta C)^2}$ ;  $\beta^{*MC}$  – константа.

Величина  $\beta^{*MC}$  по теорії повинна бути спільною для всіх залежностей, але в нашому випадку вона дещо відхиляється від константи. Однак, ці відхилення незначні.

Паралельно, ми також можемо апроксимувати логарифм інкубаційного часу як лінійну функцію від оберненого квадрату альтернативного параметра пересичення  $S$  як:

$$\ln \tau = \alpha^{**MC} (kT / 6E_{mix}) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**MC} \quad (17)$$

Результати відповідних апроксимацій зображені на Рис.7.



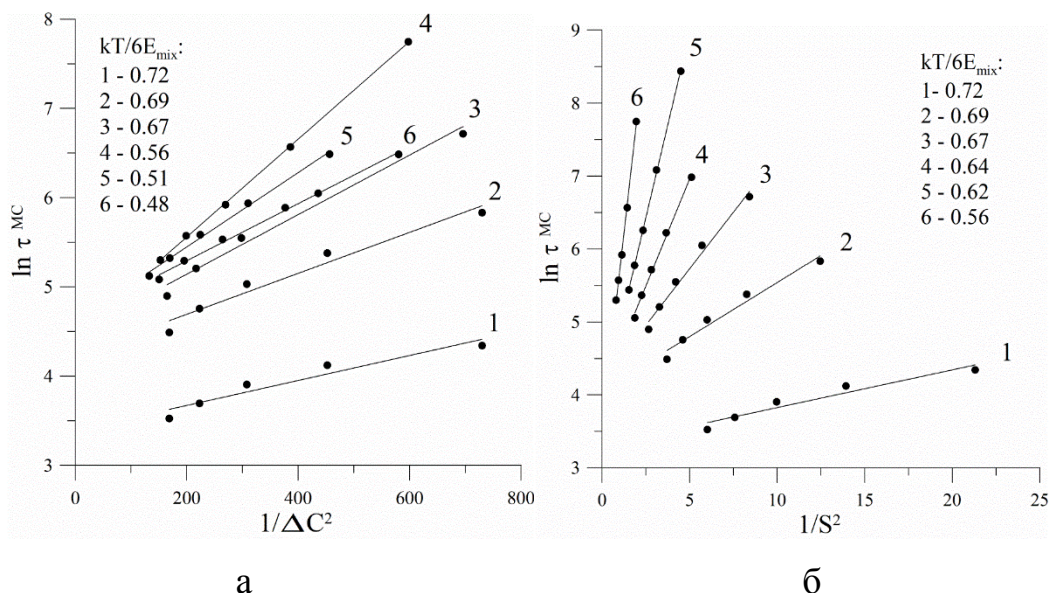


Рис. 7. Залежність інкубаційного часу від різних параметрів пересичення.  
 а. Залежності  $\ln \tau^{MC}$  від  $1/(\Delta C)^2$  при різних значеннях зведеної температури

може бути апроксимовано лінійною функцією  $\ln \tau^{MC} = \alpha^{*MC} \frac{1}{\Delta C^2} + \beta^{*MC}$ . Час виміряний в МК-кроках.

б. Залежності  $\ln \tau^{MC}$  від  $1/S^2$  при різних значеннях зведеної температури може бути апроксимовано лінійною функцією  $\ln \tau^{MC} = \alpha^{**MC} \frac{1}{S^2} + \beta^{**MC}$ . Час виміряний в МК-кроках.

Результати, які зображені на Рис. 7б, є схожими до тих, що отримані у [8], але тут представлені при більшій кількості значень пересичення та температури.

Більше того, точність лінійної апроксимації (17) є кращою, ніж (16) – див. Додатки, Таблиця 2. Також, слід відмітити, що лінійна апроксимація при нижчих температурах є кращою.

Залежності  $\alpha^{*MC}, \alpha^{**MC}$  в рівняннях (16, 17) від приведеної температури показані на Рис. 8. Слід відмітити, що Рис. 8б для  $\alpha^{**MC}(T)$  відповідає Рис. 5 для  $\alpha^{**CNT}$ , але Рис. 8а для  $\alpha^{*MC}(T)$  істотно відрізняється від залежності  $\alpha^{*CNT}(T)$  на Рис. 3. Таким чином, параметр  $S$ , здається, є кращим параметром для вимірювання пересичення.

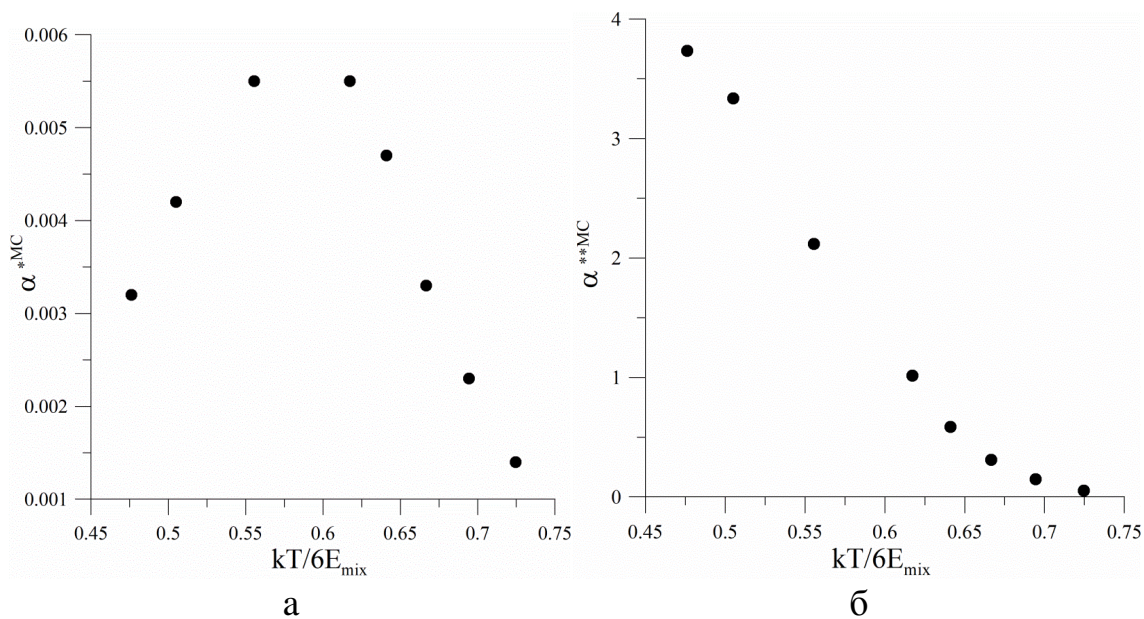


Рис. 8. Залежності нахилів  $\alpha^{*MC}$  (а),  $\alpha^{**MC}$  (б) в рівняннях (16, 17) від приведеної температури  $kT / 6E_{mix}$ .

## 1.6. Моделювання нуклеації методом SKMF

### 1.6.1. Залежність інкубаційного часу від амплітуди шуму [26]

Логарифм інкубаційного часу може бути апроксимований лінійною функцією від оберненого квадрату амплітуди шуму  $1/A^2$  (Рис. 9).

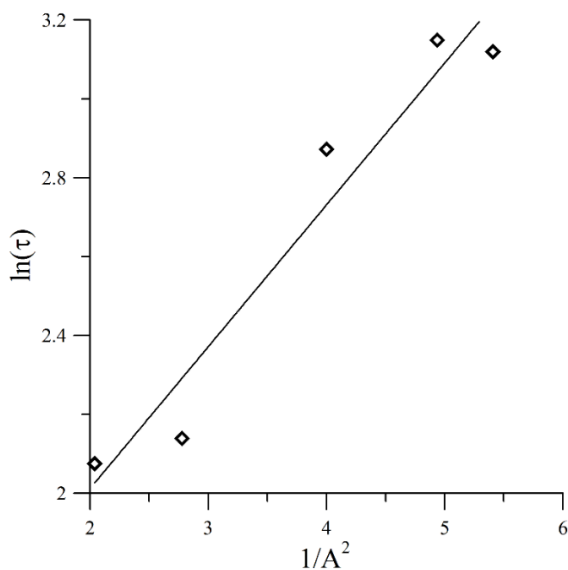


Рис. 9. Лінійна апроксимація логарифму інкубаційного часу від оберненого квадрату амплітуди шуму.

**1.6.2. Залежність інкубаційного часу від пересичення твердого розчину при різних значеннях приведеної температурах [26]**

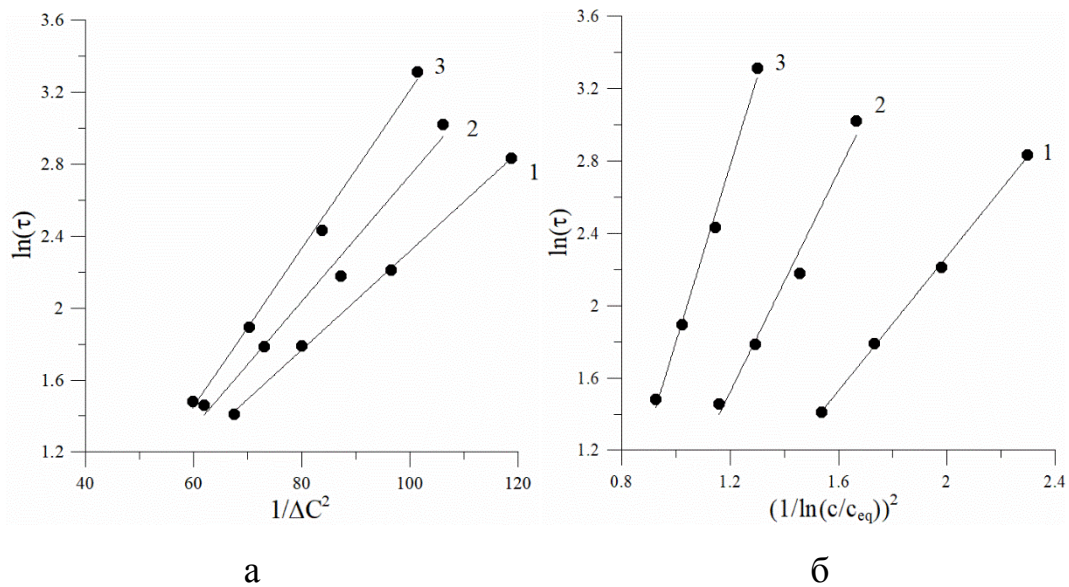


Рис. 10. Типові залежності логарифма інкубаційного часу від: а –  $1/(\Delta C)^2$ ; б –  $1/S^2$  при фіксованій амплітуді шуму  $A=0.6$  та (1)  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.725$ , (2)  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.694$ , (3)  $\frac{kT}{6E_{mix}} = 0.667$ .

Залежності  $\ln(\tau)$  від  $1/(\Delta C)^2$  при різних значеннях приведеної температури можна апроксимувати лінійними функціями:

$$\ln(\tau) = \alpha^{*SKMF} \left( \frac{kT}{6E_{mix}} \right) \cdot \frac{1}{(\Delta C)^2} + \beta^{*SKMF} \quad (18)$$

і залежності  $\ln(\tau)$  від  $\frac{1}{S^2}$  – можуть бути апроксимовані лінійними функціями

$$\ln(\tau) = \alpha^{**SKMF} \left( \frac{kT}{6E_{mix}} \right) \cdot \frac{1}{S^2} + \beta^{**SKMF} \quad (19)$$

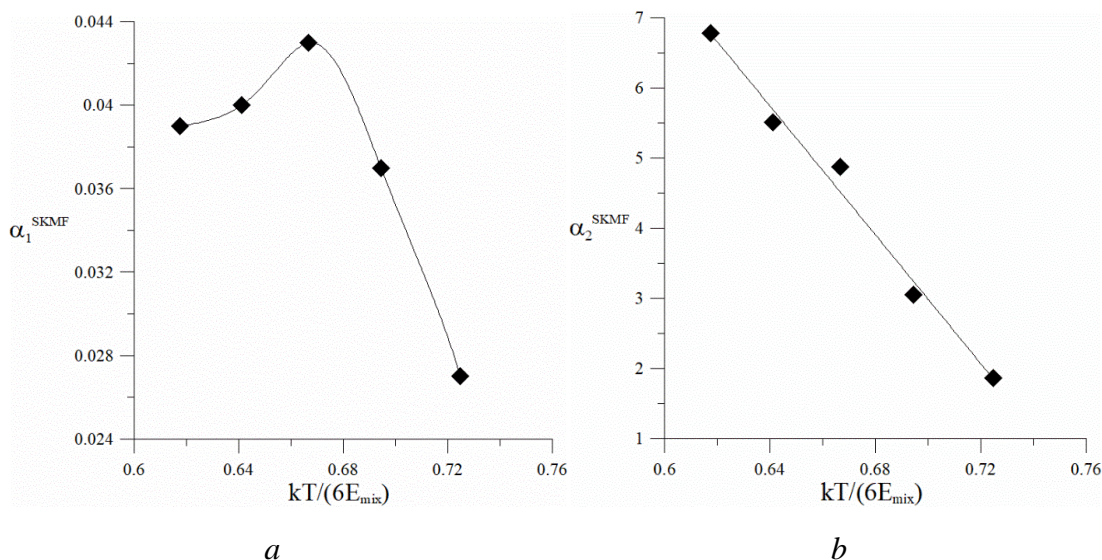


Рис. 11. Залежності нахилів  $\alpha^{*SKMF}$  (а),  $\alpha^{**SKMF}$  (б) від приведеної температури  $kT / 6E_{mix}$ .

### 1.7. Порівняння екстрапольованого SKMF з Монте-Карло та CNT

Проста лінійна залежність логарифма інкубаційного часу від оберненого квадрату амплітуди шуму дозволяє нам перевірити можливість екстраполяції. Як показано в [12] для ідеального розчину та в [15] для регулярного твердого розчину, скінченна амплітуда шуму  $A$  відповідає усередненню по скінченній кількості МК-запусків (чи, еквівалентно, по скінченній кількості  $M$  копій канонічного ансамблю). А саме:

$$M = \frac{1}{\bar{C}(1-\bar{C})A^2}. \quad (20)$$

Комп'ютерний експеримент дослідження нуклеації методом Монте-Карло відповідає випадку  $M=1$ , що означає, що SKMF повинен бути близьким до Монте-Карло якщо ми екстраплюємо результати, отримані при деякій амплітуді шуму  $A$ , до певного екстрапольованого значення:

$$A_{extrapolated}^2 = \frac{1}{\bar{C}(1-\bar{C})}. \quad (21)$$

Базуючись на лінійній залежності  $\ln(\tau)$  від оберненого квадрата амплітуди шуму ми можемо припустити наступні відповідності:

$$\frac{A^2}{A_{extrapolated}^2} \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_A = A^2 \bar{C} (1 - \bar{C}) \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_A \approx \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_{MC} \text{ and / or } \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \frac{1}{\Delta C^2} \right)} \Bigg|_{CNT} \quad (22)$$

чи

$$A^2 \bar{C} (1 - \bar{C}) \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \ln(C / C_{eq}) \right)^2} \Bigg|_A \approx \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \ln(C / C_{eq}) \right)^2} \Bigg|_{MC} \text{ and / or } \frac{\Delta \ln \tau}{\Delta \left( \ln(C / C_{eq}) \right)^2} \Bigg|_{CNT} \quad (23)$$

Таблиця 4. Порівняння нахилів, які були отримані CNT, Монте-Карло та екстрапольованого SKMF від  $A=0.6$  до  $A_{extrapolated} = 1/\sqrt{\bar{C}(1-\bar{C})}$ .

$\frac{kT}{6E_{mix}}$	$\alpha^{*SKMF} \cdot A^2 \bar{C} (1 - \bar{C})$	$\alpha^{*MC}$	$\alpha^{*CNT}$ для великих $\Delta C$	$\alpha^{**SKMF} \cdot A^2 \bar{C} (1 - \bar{C})$	$\alpha^{**MC}$	$\alpha^{**CNT}$ Для великих S
0.725	0.00158	0.0014	0.0016	0.109	0.0517	0.1427
0.694	0.00209	0.0023	0.0013	0.172	0.148	0.1609
0.667	0.00233	0.0033	0.0011	0.265	0.3098	0.1804
0.641	0.00208	0.0047	0.0009	0.286	0.5869	0.2
0.617	0.00193	0.0055	0.0007	0.336	1.0141	0.2218

З Таблиці 4 можна бачити, що майже завжди значення нахилів, отримані екстрапольованим SKMF, знаходяться між значеннями, що були отримані методом Монте-Карло та CNT. І тільки в одному випадку (для  $\alpha^{**}$  при  $kT/6E_{mix} = 0.694$ ) нахили, отримані екстрапольованим SKMF лежать за межами CNT та Монте-Карло.

## РОЗДІЛ 2. УТВОРЕННЯ ТА КОНКУРЕНЦІЯ ПРОМІЖНИХ ВПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ

### 2.1. Закономірності та феноменологічні моделі реакційної дифузії

Взаємну дифузію, яка приводить до фазоутворення називають реакційною дифузією. Експериментальні дослідження відпалу дифузійних пар, зазвичай, дозволяють знаходити залежності товщини нової проміжної впорядкованої фази від часу. Такі дослідження майже завжди показують наявні стадії параболічного росту [23]. Закон параболічного росту підтверджується і теоретично, зокрема починаючи з робіт Вагнера і Френкеля [24–25].

$$\Delta x^2 = kt \quad (24)$$

де  $\Delta x$  – ширина впорядкованої проміжної фази;  $k$  – константа росту;  $t$  – час.

Параболічний закон росту був отриманий з тих міркувань, що швидкість зміщення границь фаз обмежується процесом дифузійного постачання атомів до тих границь, на яких відбувається утворення нової фази. Це свідчить про те, що реакція повинна відбуватися досить швидко для того, щоб забезпечити рівноважну концентрацію на границях. Однак на ранніх стадіях коли прошарок фази є ще малих розмірів може виявитись, що швидкість постачання атомів до границі, де відбувається реакція, є більшою ніж швидкість самої реакції. Відхилення концентрації на границі від рівноважної буде відбуватися до тих пір поки потік крізь границю не зрівняється з потоком атомів, викликаним градієнтом концентрації у шарі нової фази. Описаний режим називають режимом граничної кінетики. Для цього режиму реакційної дифузії не справджується закон параболічного росту, а діє лінійна залежність між шириною фази та часом.

### 2.2. Побудова фазової діаграми бінарного сплаву з ГЦК граткою методом Монте-Карло

Для побудови фазової діаграми бінарного сплаву з ГЦК граткою ми застосували описаний вище алгоритм Метрополіса до дифузійних пар А-А3В та А3В-АВ (див. підпункт 1.5.1) (використовуючи взаємодію в другій

координаційній сфері та періодичні граничні умови) при різних значеннях приведеної температури. Використовувались наступні модельні параметри:

$$V_{AA}^I = V_{BB}^I = -10^{-21} \text{ Дж}, \quad V_{AB}^I = -3.9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \quad V_{AA}^{II} = V_{BB}^{II} = -8.76 \cdot 10^{-21} \text{ Дж},$$

$V_{AB}^{II} = -2 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$  в температурному діапазоні від 650 К до 950 К.

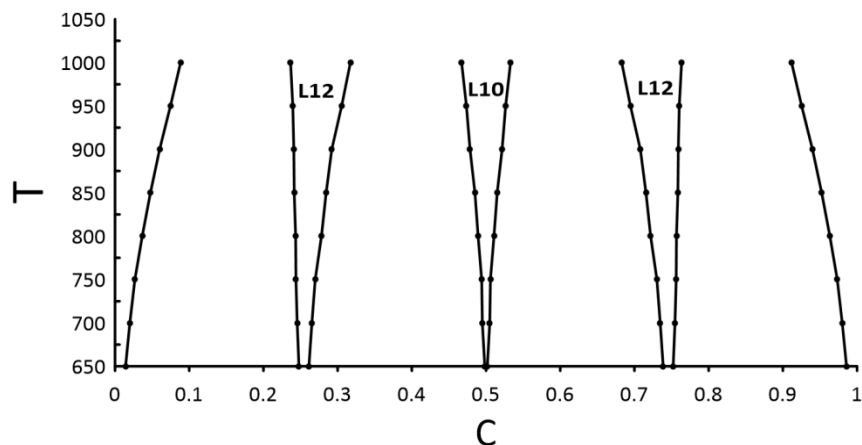


Рис. 12. Фазова діаграма стану для бінарного сплаву з ГЦК ґраткою отримана методом Монте-Карло.

### 2.3. Моделювання реакційної дифузії в парах А-АВ та АЗВ-АВ методом Монте-Карло

Ми розпочали моделювання реактивної дифузії методом Монте-Карло у випадку росту фази АЗВ у дифузійній парі А-АВ. Як ми побачимо нижче, результати моделювання дають утворення майже горизонтального концентраційного плато (Рис. 13) при цьому його ширина з часом збільшується відповідно до параболічного закону дифузії.

В загальному випадку, об'єм впорядкованої проміжної фази можна визначити шириною концентраційного плато за умови, що фаза росте паралельними шарами. Але нова фаза може також рости латерально від малого зародка згідно моделі Странського-Крастанова. Тому більш доцільно визначити об'єм фази через кількість вузлів, для яких локальний параметр порядку більший ніж певне критичне значення. Ми обрали  $\eta_{cr} = 0.85$  так само як у [20]. Тому для перевірки справедливості параболічного закону ми будували залежність квадрату відносної кількості вузлів  $\xi^2$ , для яких локальний

параметр порядку більше  $\eta_{cr}$ , від часу в МК-кроках. Сімейство цих залежностей при різних значеннях температури показано на Рис. 14.

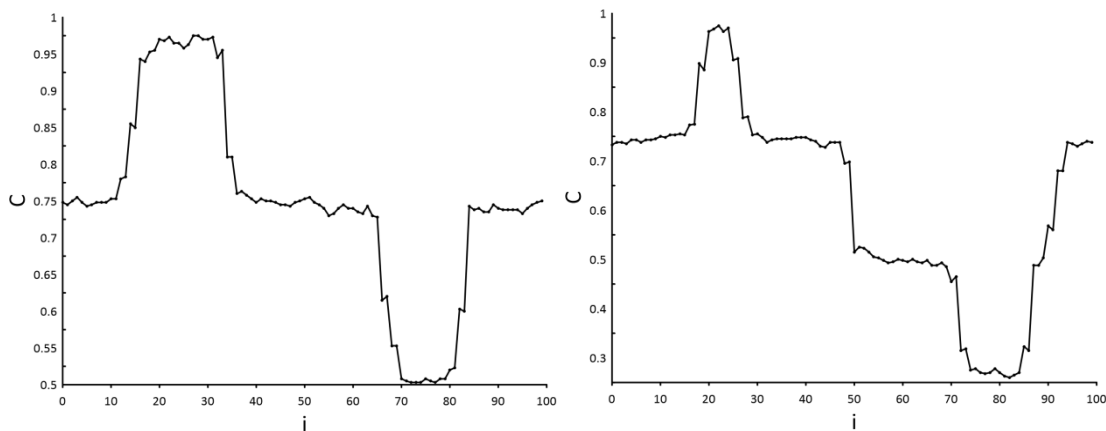


Рис. 13. Типовий концентраційний профіль, який утворюється внаслідок реакційної дифузії у парах (а) А-АВ та (б) А-АВЗ.

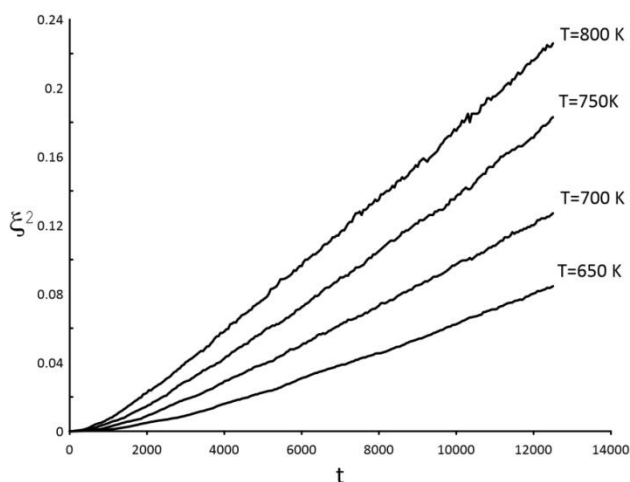


Рис. 14. Сімейство залежностей  $\xi^2$  від часу  $t$  при різних значеннях температури для дифузійної пари А-АВ. Час виміряний в МК-кроках.

Як очікувалося, константа росту фази  $k$  задовольняє закон Арреніуса (Рис. 15.):

$$\ln(k) = -\frac{Q}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (25)$$



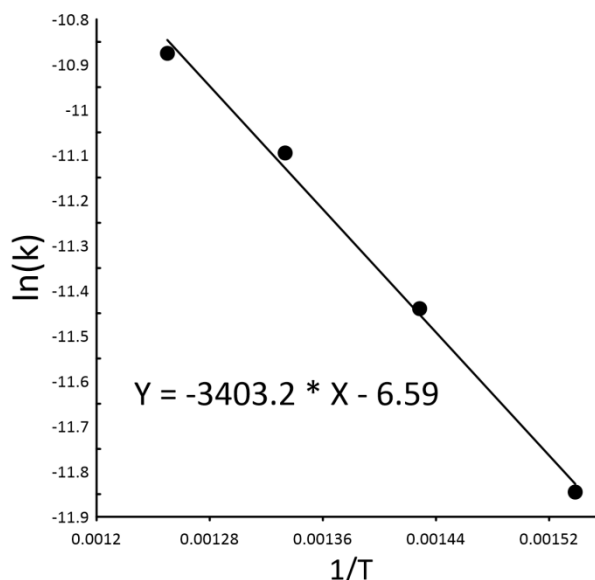


Рис. 15. Залежність коефіцієнта параболічного росту  $k$  від значення оберненої температури для дифузійної пари А-АВ.

Нахил прямої на Рис. 15 відповідає значенню енергії активації поділеної на сталу Больцмана, яка є необхідною для росту проміжної впорядкованої фази АЗВ, отримаємо  $Q_{АЗВ}/k_B = 3403K$ .

Аналогічний комп'ютерний експеримент було проведено для дифузійної пари АЗВ-АВЗ при дослідженні росту фази АВ і отримано  $Q_{АВ}/k_B = 3512K$ .

## 2.5. Моделювання реакційної дифузії в парі А-АВЗ методом Монте-Карло

Наступним нашим етапом вивчення реакційної дифузії було дослідження одночасного росту двох впорядкованих проміжних фаз АЗВ та АВ у дифузійній парі А-АВЗ. На Рис. 13 зображено утворення двох концентраційних плато, які відповідають утворенню двох фаз.

Розглянемо випадок коли параметр асиметрії  $M = 0$ . Результати комп'ютерного експерименту методом Монте-Карло показали, що знайшли залежностей  $\xi^2$  від часу  $t$  для фази АЗВ та АВ різні при однаковій температурі. Тому і значення енергії активації відповідно різні для фаз АЗВ та АВ, а саме  $Q_{АЗВ}/k_B = 2355K$ ,  $Q_{АВ}/k_B = 6162K$ .

## 2.6. Порівняння особливостей росту фаз АЗВ і АВ в інкрементальній парі та при одночасному рості обох фаз

Кінетика росту кожної з фаз в інкрементальній парі виявилась швидшою, ніж при одночасному рості обох фаз. А саме, при  $T = 750K$  константа росту фази АЗВ в парі А-АВ рівна  $k = 1.52 \cdot 10^{-5} MCS^{-1}$  ( $MCS$  – МК-крок), а в парі А-АВЗ вона приблизно вдвічі менша ( $k = 7.26 \cdot 10^{-6} MCS^{-1}$ ). Аналогічно константа росту фази АВ в парі АЗВ-АВЗ рівна  $k = 7.67 \cdot 10^{-6} MCS^{-1}$ , а в парі А-АВЗ вона приблизно втричі менша ( $k = 2.52 \cdot 10^{-6} MCS^{-1}$ ). Причиною цього явища є конкуренція між проміжними фазами за матеріал для їхньої побудови при одночасному рості. Ця конкуренція на початковій стадії може навіть повністю пригнічувати одну із фаз.

Кожна із вказаних констант росту задовольняє закон Арреніуса для температурної залежності (25). При цьому енергія активації при рості в інкрементальній парі і при одночасному рості не співпадають. Енергія активації фази L12 (АЗВ) при одночасному рості менша, ніж при індивідуальному ( $2355 < 3403$ ), а енергія активації фази L10 (АВ) навпаки, при одночасному рості більша, ніж при індивідуальному ( $6162 > 3512$ ). Це свідчить про те, що енергія активації росту фази визначається не лише енергією активації дифузії в цій фазі, але й також результатом конкуренції з сусідніми фазами.

Цікава особливість є знайдена нами для орієнтації доменів фази L10 (АВ), структура якої є шаруватою, а орієнтація паралельних прошарків А та В може бути різною – перпендикулярною, або паралельною до контактної інтерфейсу. При використанні періодичних граничних умов один контактний інтерфейс практично перетворюється на два, при цьому на одному із інтерфейсів росте домен шарами А і В перпендикулярними до контактної інтерфейсу, а на другому інтерфейсі – паралельними шарами. Важливо, що домен із перпендикулярною орієнтацією шарів росте суттєво швидше, ніж домен з паралельною орієнтацією шарів. Така сама закономірність росту фази АВ виявляється при одночасному рості із фазою АЗВ. Очевидно, вказана

закономірність пов'язана з анізотропією дифузії у фазі L10: зазвичай дифузія при паралельному з'єднанні відбувається швидше ніж при послідовному з'єднанні. А саме, якщо однакові по ширині прошарки направлені паралельно

дифузії, то загальний коефіцієнт дифузії рівний  $D_{\parallel} = \frac{D_1 + D_2}{2}$ , а якщо ж

прошарки перпендикулярні дифузії, то  $D_{\perp} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right)$ , тобто  $D_{\perp} = \frac{2D_1D_2}{D_1 + D_2}$ .

Проста алгебра показує, що  $D_{\parallel}$  завжди більше  $D_{\perp}$  за винятком коли  $D_1 = D_2$ .

## РОЗДІЛ 3. ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ ФОРМУВАННЯ ПРОМІЖНИХ ФАЗ В ПОЛІ ГРАДІЄНТА КОНЦЕНТРАЦІЇ.

### 3.1. Дослідження формування впорядкованої фази L10 та B2 в полі градієнта концентрації методом Монте-Карло

Ми моделювали формування впорядкованої фази АВ у ГЦК решітці (фаза L10) та в ОЦК решітці (фаза B2), використовуючи взаємодію в двох координаційних сферах з модельними параметри:  $V_{AA}^I = V_{BB}^I = -10^{-21}$  Джс,  $V_{AB}^I = -3.9 \cdot 10^{-21}$  Джс,  $V_{AA}^{II} = V_{BB}^{II} = -8.76 \cdot 10^{-21}$  Джс,  $V_{AB}^{II} = -2 \cdot 10^{-21}$  Джс. Досліджували дифузійні пари нанометричної ширини, в яких підтримували граничні концентрації постійними, моделюючи пари з такими граничними концентраціями як: 0-1, 0,05-0,95, 0,1-0,9, 0,15-0,85, 0,2-0,8, 0,25-0,75. Ми обчислювали суму абсолютних значень параметрів локального порядку в центральній площині та фіксували формування проміжної фази, коли ця сума перевищила порогове значення.

На рис. 17 зображена залежність логарифму часу формування від квадрату різниці концентрацій між лівою та правою границями. Ця різниця є пропорційною середньому значенню квадрата градієнту концентрації. Результати отримані для трьох варіантів значень порогового параметра порядку (0,75, 0,775 та 0,8). Ці залежності добре апроксимуються лінійними функціями (Рис. 17а).

Ми провели аналогічний експеримент з дифузійними парами з ОЦК граткою досліджуючи формування проміжної фази B2 та отримали схожі результати (Рис. 17б).

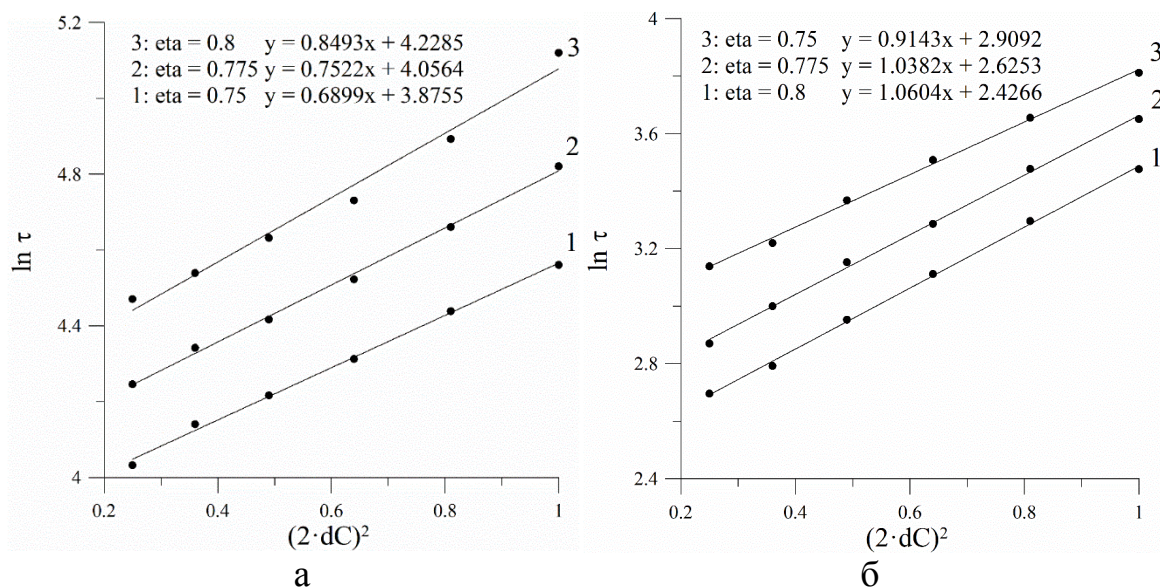


Рис. 17. Залежність логарифма часу формування проміжної фази (а) L10 та (б) B2 від середнього значення квадрата градієнту концентрації.

Таким чином, логарифм інкубаційного часу формування проміжної фази квадратично залежить від градієнта концентрації в області утворення, що узгоджується з теорією зародкоутворення в полі градієнта концентрації [20, 21, 22]. Згідно цієї теорії зміна вільної енергії Гіббса додатково до членів квадратичної (поверхнева енергія, додатна величина), кубічної (рушійна сила зародкоутворення, негативна величина) залежностей містить новий член, пропорційний п'ятому ступеню розміру зародка (його радіуса) та квадрату градієнта концентрації:

$$\Delta G(R) = \alpha R^2 - \beta R^3 + \gamma (\nabla C)^2 R^5 \quad (26)$$

## ВИСНОВКИ

Вперше здійснено порівняння застосування трьох методів (CNT, SKMF та Монте-Карло) для прогнозування залежності інкубаційного часу швидкості зародкоутворення від пересичення. Показано, що оптимальним індикатором пересичення є параметр  $S$ , а не просто різниця між актуальною концентрацією і рівноважною. Зокрема, саме залежність логарифма інкубаційного часу від  $1/S^2$  виявляється лінійною на широкому інтервалі параметрів. Нахили цієї лінійної залежності, отримані методом SKMF попадають в інтервал між CNT та Монте-Карло.

Досліджено методом Монте-Карло ріст і конкуренцію проміжних впорядкованих фаз з решіткою ГЦК при врахуванні взаємодії в двох координативних сферах. При цьому була побудована діаграма стану відповідної системи, яка демонструє вузькі концентраційні інтервали існування проміжних фаз, що було раніше проблемою при моделюванні з урахуванням взаємодії в одній координативній сфері.

Кінетика росту проміжних фаз L12 та L10 виявилась очікувано параболічною та швидшою в інкрементальній парі, ніж при одночасному рості обох фаз, що пояснюється конкуренцією між проміжними фазами за матеріал для їхньої побудови при одночасному рості. Також описана цікава особливість росту фази L10, яка стосувалася її морфології.

Досліджено вплив градієнта концентрації на час формування впорядкованих фаз B2 та L10. Отримано лінійну залежність між логарифмом часу формування впорядкованої фази та квадратом градієнта концентрації.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- [1] Ostwald, W. (1897). Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 22(1), 289-330.
- [2] Schmelzer, J. W., & Abyzov, A. S. (2017). How do crystals nucleate and grow: Ostwald's rule of stages and beyond. In *Thermal Physics and Thermal Analysis* (pp. 195-211). Springer, Cham.
- [3] Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). Diffusion-controlled Solid State Reactions: In Alloys, Thin Films and Nanosystems. John Wiley & Sons.
- [4] Turnbull, D., & Fisher, J. C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of chemical physics*, 17(1), 71-73.
- [5] Turnbull, D., & Fisher, J. C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of chemical physics*, 17(1), 71-73.
- [6] Liashenko, O. Y., Gusak, A., & Hodaj, F. (2015). Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8464-8477.
- [7] Schmelzer J. W. P. (2006). Nucleation theory and applications. John Wiley & Sons.
- [8] Slezov, V. V. (2009). Kinetics of first order phase transitions. John Wiley & Sons.
- [9] Abyzov, A. S., & Schmelzer, J. W. (2014). Kinetics of segregation processes in solutions: Saddle point versus ridge crossing of the thermodynamic potential barrier. *Journal of non-crystalline solids*, 384, 8-14.
- [10] Schmelzer, J. W., Abyzov, A. S., & Möller, J. (2004). Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions. *The Journal of chemical physics*, 121(14), 6900-6917.
- [11] Abyzov, A. S., Schmelzer, J. W., & Davydov, L. N. (2017). Heterogeneous nucleation on rough surfaces: Generalized Gibbs' approach. *The Journal of chemical physics*, 147(21), 214705.

- [12] Soisson, F., & Martin, G. (2000). Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics. *Physical Review B*, 62(1), 203.
- [13] Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpalcuk, V., Tomán, J. J., Gajdics, B., & Gusak, A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37.
- [14] Bezpalcuk, V., Abdank-Kozubski, R., Pasichnyy, M., & Gusak, A. (2018). Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 383, pp. 59-65). Trans Tech Publications.
- [15] Gusak, A., & Zaporozhets, T. (2018). Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited—Frequency Noise Approach versus Monte Carlo. *Металлофизика и новейшие технологии*.
- [16] Gajdics, B., Tomán, J. J., Zapolsky, H., Erdélyi, Z., & Demange, G. (2019). A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening. *Journal of Applied Physics*, 126(6), 065106.
- [17] Storozhuk, N. V., Sopiga, K. V., & Gusak, A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999-2012.
- [18] Смирнов А. А. (1966). Молекулярно-кинетическая теория металлов. Наука, Москва.
- [19] Жданов Г. С., Хунджуа Ф. Г (1988). Лекции по физике твердого тела. Изд-во МГУ, Москва.
- [20] Gusak, A., Zaporozhets, T., & Storozhuk, N. (2019). Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—Stochastic kinetic mean-field approach. *The Journal of chemical physics*, 150(17), 174109.
- [21] Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), 2767.



- [22] Desre, P. J., & Yavari, A. R. (1990). Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients. *Physical review letters*, 64(13), 1533.
- [23] Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. (1981). Взаимная диффузия в многофазный металлических системах. Наука, Москва).
- [24] Wagner, C. (1933). Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 21(1), 25-4.
- [25] Френкель Я. И., Сергеев М. И. (1939). О взаимной диффузии металлов через интерметаллические соединения. *ЖЭТФ*, 9(2), 189.
- [26] Pasichna V. M., Storozhuk N.V., Gusak A. M. (2020). Incubation time at decomposition of solid solution – Stochastic kinetic mean-field versus monte carlo simulation. Accepted to publication.

## ДОДАТКИ

Таблиця 1. Коефіцієнт детермінації  $R^2$  для лінійних залежностей  $\frac{\Delta G^*}{kT}$  від  $1/\Delta C^2$  та  $1/S^2$  при різних температурах.

Малі пересичення				Великі пересичення			
$1/\Delta C^2$		$1/S^2$		$1/\Delta C^2$		$1/S^2$	
$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (CNT)	$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (CNT)	$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (CNT)	$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (CNT)
0.33	0.9931	0.33	1	0.33	0.9556	0.33	0.9999
0.42	0.9991	0.42	1	0.42	0.9815	0.42	0.9999
0.50	0.9998	0.50	1	0.50	0.9912	0.50	0.9999
0.58	0.9999	0.58	1	0.58	0.9956	0.58	0.9998
0.67	1	0.67	1	0.67	0.9977	0.67	0.9998
0.75	1	0.75	1	0.75	0.9985	0.75	0.9998
0.83	1	0.83	1	0.83	0.9989	0.83	0.9997
0.92	1	0.92	1	0.92	0.9992	0.92	0.9996

Таблиця 2. Коефіцієнт детермінації  $R^2$  (MC) для лінійних апроксимацій (13) та (14) при різних значеннях приведеної температури.

$1/(\Delta C)^2$		$1/S^2$	
$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (MC)	$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (MC)
0.72	0.9245	0.72	0.9318
0.69	0.9607	0.69	0.9674
0.67	0.979	0.67	0.9847
0.64	0.9914	0.64	0.9953
0.62	0.9982	0.62	0.9997

Таблиця 3. Коефіцієнт детермінації  $R^2$  (SKMF) для лінійних апроксимацій на Рис. 11 при різних значеннях приведеної температури.

$1/(\Delta C)^2$		$1/(\ln(C/C_{eq}))^2$	
$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (SKMF)	$kT/6E_{mix}$	$R^2$ (SKMF)
0.72	0,999292	0.72	0,999356
0.69	0,9856	0.69	0,98184
0.67	0,996397	0.67	0,99412
0.64	0,993599	0.64	0,99138
0.62	0,994849	0.62	0,99311