ORCID: 0000-0002-4950-394X
А. Р. Гонда
аспірант,
ЧНУ імені Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
andriy.gonda@vu.cdu.edu.ua

ORCID: 0000-0002-2594-5559
А. М. Гусак
доктор ф.-м. наук, професор,
ЧНУ імені Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
amgusak@ukr.net

DOI: 10.31651/2076-5851-2022-47-60 PACS 02.30.Jr, 02.70.-c, 05.70.Fh, 05.70.Ln

ДИФУЗІЙНІ «СЮРПРИЗИ» В МОДЕЛЯХ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ

В статті розглянуто оптимізований алгоритм розв'язання рівняння дифузії для випадку нескінченних дифузійних пар із застосуванням нерівномірної шкали по просторовій координаті. Описано модель реакційної дифузії в квазістаціонарному наближенн, її результати порівнюються з прямим чисельним розвязком другого закону Фіка з кусочно-неперервною залежністю коефіцієнта взаємної дифкзіїї від концентрації, у якій цей коефіцієнт приймається рівним нулю всюди за межами інтервалів гомогенності проміжних і крайніх фаз. Здійснено комп'ютерне моделювання фазоутворення та конкуренції фаз для випадку росту однієї проміжної фази, росту та конкуренції двох та трьох проміжних фаз, перевірено виконання параболічного закону росту для фаз. Оптимізовано модель для дослідження руху інертних маркерів в околі початкового інтерфейсу дифузійної пари інтерфейсу та досліджено можливу біфуркацію та можливу нестійкість площини Кіркендала. При цьому стабільні К-площини є атракторами маркерів.

Ключові слова: взаємна дифузія, реакційна дифузія, конкуренція фаз, ефект Кіркендала, інертні маркери, чисельні методи у фізиці.

1. Вступ

Для аналізу процесів взаємної та реакційної дифузії у твердих фазах, основним є метод дифузійних пар. Серед фундаментальних феноменологічних моделей дифузії можна виділити моделі реакційної дифузії в бінарній системі з утворенням проміжних впорядкованих фаз із ненульовими інтервалами гомогенності, а також взаємної дифузії з різкою концентраційною залежністю парціальних коефіцієнтів дифузії та пов'язаного з їх різницею ефекту Кіркендала.

Мета статті є в першу чергу методичною: продемонструвати можливості нових феноменологічних підходів до моделювання традиційних задач взаємної та реакційної дифузії.

В загальному випадку задача про взаємну дифузію з одночасним утворенням і ростом кількох проміжних фазових прощарків є складною навіть при дифузійному контролі процесу (коли атоми не затрачають помітного часу для перетину міжфазових меж) [1]. Навіть у цьому випадку чисельний розв'язок означає узагальнену задачу

Стефана про взаємну дифузію з концентраційно залежним коефіцієнтом дифузії в кожній окремій фазовій області з відповідними крайовими умовами у вигляді балансів потоків на рухомих міжфазових межах. При цьому виникають проблеми з узгодженням вибору розбиття на скінченні інтервали в сусідніх фазових прошарках, проблема узгодження цих дискретних розбиттів із неперервним рухом меж тощо. Виникає також проблема чисельного еквівалента граничних умов на «лівій і правій нескінченностях» - адже при еквідистантній дискретній просторовій сітці для кінцевих різниць треба десь її закінчувати, ще не доходячи до нескінченностей і в той же час не примушувати систему в крайніх точках мати фіксовані концентрації або їх градієнти (граничні умови першого або другого роду).

Частковий вихід із вказаних труднощів дає наближення майже постійних по координаті потоків всередині кожного прошарку проміжної фази, справедливість якого доведена для фаз із вузькими концентраційними інтервалами [2-4]. Цей підхід закриває питання про явний вигляд концентраційного профілю всередині кожного фазового прошарку. Цей профіль, виявляється, на кінетику росту фази майже не впливає, як і конкретна концентраційна залежність коефіцієнта всередині кожного інтервалу гомогенності – впливає лише інтеграл від цього коефіцієнта взаємної дифузії по інтервалу гомогенності – коефіцієнт дифузії за Вагнером. А саме, дифузійний потік окремого з компонентів (наприклад, В) в загальному випадку для довільної і-ї проміжної фази (приблизно однаковий в усіх перерізах фазового прошарку) можна розрахувати виходячи зі значень Вагнерівських коефіцієнтів дифузії, для цих компонентів:

$$\Omega j_B^{(i)} = \frac{-\int_{C_L^{(i)}}^{C_R^{(i)}} \tilde{D}\, dC}{\Delta x_i} = \frac{-\bar{D}_i \Delta C_i}{\Delta x_i} \equiv -\frac{-D_W^{(i)}}{\Delta x_i} \qquad (1)$$

і цей потік, відповідно, майже однаковий на лівій і на правій границях даної фази.

Задача ще спрощується, якщо можна знехтувати розчинністю А в В і В в А. У випадку системи, де можливий ріст трьох проміжних фаз, а «крайні фази» (розчини А в В і В в А) відсутні (формально мають нульову концентраційну ширину або/і нульові середні коефіцієгти дифузії) рівняння балансу потоків набувають вигляду:

$$\begin{aligned}
&\left(c_L^{(1)} - 0\right)\frac{dx_{1L}}{dt} = 0 - \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1},\\
&(c_L^{(2)} - c_R^{(1)})\frac{dx_{2L}}{dt} = \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} - \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2},\\
&(c_L^{(3)} - c_R^{(2)})\frac{dx_{3L}}{dt} = \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} - \frac{D_3 \Delta c_3}{\Delta x_3},\\
&(1 - c_R^{(3)})\frac{dx_{3R}}{dt} = \frac{D_3 \Delta c_3}{\Delta x_3} - 0
\end{aligned} \qquad (2)$$

В загальному випадку рівняння для одночасного товщин n проміжних фаз, аналогічно до рівнянь (1) та (2), мають вигляд:

$$\frac{d\Delta X_i}{dt} = \frac{c_{i+1} - c_{i-1}}{(c_{i+1} - c_i)(c_i - c_{i-1})}\frac{D_i \Delta c_i}{\Delta X_i} - \left[\frac{D_{i+1}\Delta c_{i+1}}{\left(c_{i+1} - c_i\right)\Delta X_{i+1}} + \frac{D_{i-1}\Delta c_{i-1}}{\left(c_i - c_{i-1}\right)\Delta X_{i-1}}\right], \qquad (3)$$

$$i = 1..n$$

При цьому для крайніх фаз (розчини а в В і В в А) припускається нульова розчинність і нульові потоки: $c_i\big|_{i=0} = 0,\ c_i\big|_{i=n+1} = 1,\ \left.\frac{D_i \Delta c_i}{\Delta X_i}\right|_{i=0} = 0, \left.\frac{D_i \Delta c_i}{\Delta X_i}\right|_{i=n+1} = 0$

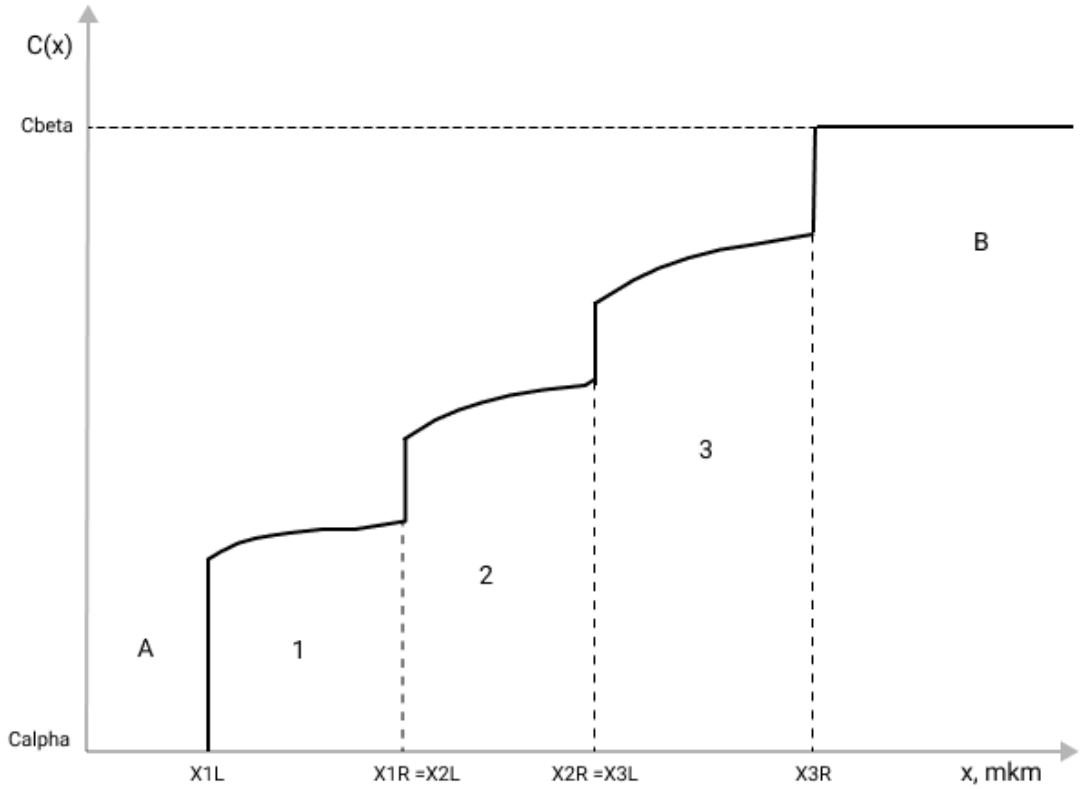


Рис. 1. Профіль концентрації у випадку росту трьох проміжних фаз.
Fig. 1. Concentration profile in case of three intermediate phase growth.

Однак, застосування навіть цих спрощених рівнянь (3) в деяких випадках є проблемним. По-перше, далеко не всі проміжні фази мають вузьку область гомогенності, а це є основна умова квазістаціонарності. По-друге, в багатьох реальних випадках, принаймні з одного боку дифузійної пари, розчинність у одному з матеріалів не можна вважати нульовою. Крім того, при застосуванні до реакцій у тонких плівках необхідно постійно слідкувати за перерозподілом потоків проміжних фаз після вичерпання спочатку однієї з крайніх фаз (розчину), а потім і тих проміжних фаз, які одна за одною стають крайніми а враховуючи те, що проміжні фази можуть народжуватись і зникати, то чисельний розв'язок рівняння (3) потребує певних алгоритмічних нюансів з народженням зародків проміжних фаз та забезпечення при цьому закону збереження матерії.

2. Псевдоконтинуальний підхід до моделювання утворення, росту і конкуренції проміжних фаз.

Бінарну дифузійну систему характеризують концентраційними залежностями (або наближеними середніми значеннями) всередині кожного концентраційного інтервалу гомогенності усіх проміжних фаз. Перепади концентрацій між цими інтервалами гомогенності є двофазними областями на діаграмі станів: кожна точка всередині такої

області відповідає на якійсь одній фазі (розчину чи впорядкованій сполуці), а суміші двох фаз у рівновазі між собою. Дві різних точки всередині однієї двофазної області відповідають двом сумішам одних і тих же двох рівноважних між собою фаз. Тому перепад концентрацій всередині двофазної області не означає перепаду хімічних потенціалів (той залишається нульовим) і тому не призводить до дифузійного потоку (той теж залишається нульовим). Якщо таку ситуацію продовжувати описувати законом Фіка, то в описаних випадках ненульовий градієнт концентрації може давати нульовий потік лише якщо коефіієнт дифузії в першому законі Фіка дорівнює нулю. Тому ми пропонуємо описувати реакційну дифузію не як кілька дифузійних задач у фазових областях, пов'язаних граничними умовами балансу потоків на рухомих міжфазних межах, а як одну дифузійну задачу у всьому інтервалі концентрацій від A до B з кусочно-неперервною залежністю коефіцієнта взаємної дифузії. А саме, зручно використати в якості регулятора росту фаз ступінчастий профіль коефіцієнта взаємної дифузії $\tilde{D}$, в якому на ділянках, де необхідно забезпечити (при ненульових стрибках концентрацій) нульовий стрибок хімічних потенціалів, коефіцієнт дифузії рівний нулю (як показано на рис 2.). В такому випадку достатньо задати інтервали існування фаз для отримання профілів концентрації при реакційній дифузії для заданих інтервалів існування фаз.

Тоді для розрахунку профілю концентрації при реакційній дифузії достатньо використати рівняння другого закону Фіка для залежного від концентрації коефіцієнта дифузії:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\tilde{D}(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \tag{3}$$

Для коефіцієнта дифузії можна використати наступну залежність:

$$\tilde{D}(c) = \begin{cases} D_\alpha(c), & 0 \le c \le c_\alpha \\ \quad \ldots & \\ 0, & c_{(n-1)R} \le c < c_{nL} \\ D_n(c), & c_{nL} \le c < c_{nR} \\ 0, & c_{nR} \le c < c_\beta \\ \ldots & \\ D_\beta(c), & c_\beta \le c \le 1 \end{cases}, \; n = 1..N \tag{4}$$

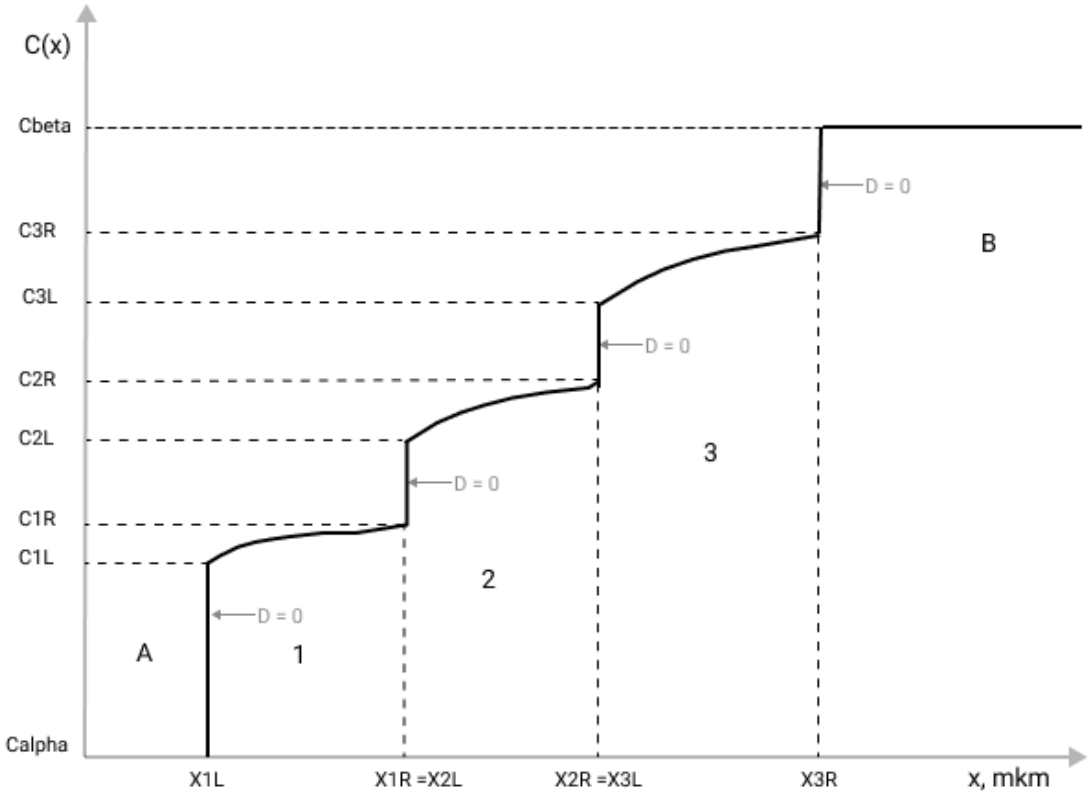


Рис.2. Профіль концентрації для трьох проміжних фаз при реакційній дифузії. (D = 0 вказує на двофазні концентраційні області, на яких необхідно задати нульовий коефіцієнт дифузії, CnL, CnR , n=1,2,3 – концентраційні межі проміжної фази).
Fig. 2. Concentration profile for three intermediate phases in reaction diffusion. (D = 0 corresponds to the two-phaser concentration, CnL,CnR, n=1,2,3 - intermediate phase concentration bounds).

Для чисельного розв'язання рівняння дифузії із концентраційно залежним коефіцієнтом дифузії використано наступну чисельну схему:

$$c_{i+1,j} = c_{i,j} + \frac{\Delta t}{h}\left[a_{i,j+1}\frac{c_{i,j+1}-c_{i,j}}{h} - a_{i,j}\frac{c_{i,j}-c_{i,j-1}}{h} \right],$$
$$a_{i,j} = \frac{1}{2}\left(D_{i,j} + D_{i,j-1}\right),\ a_{i,j+1} = \frac{1}{2}\left(D_{i,j+1} + D_{i,j}\right), \quad (5)$$

де Δt - крок по часу, i-номер кроку по часу, h - крок по просторовій координаті, в якій відбувається дифузійний перерозподіл.

3. Метод оптимізації розрахунку дифузійних профілів у нескінченній дифузійній парі.

Розрахунок дифузійних профілів в бінарній системі потребує значних обчислювальних ресурсів, коли необхідно розрахувати профіль концентрації для достатньо великих зразків, однак схема насправді є неоптимальною. Під час розрахунку важливішими є значення концентрації в точках, найближчих до дифузійної зони, ніж на краях зразків. Для досягнення більш оптимального результату запропоновано ввести нерівномірну шкалу для просторової координати, та здійснити перетворення рівняння другого закону Фіка до форми, придатної для розрахунку в нерівномірній шкалі просторових координат. Найбільш зручною функцією для перетворення є тангенс,

оскільки зміна аргумента тангенса від -π/2 до +π/2 відповідає зміні функції від мінус нескінченності до плюс нескінченності Ідею використати подібне перетворення у свій час підказав одному з авторів проф. Борис Головня. Для зручності здійснимо заміну змінної просторової координати (для одновимірного випадку):

$$x = \frac{2L}{\pi} tg\left(\frac{\pi y}{2L}\right), \tag{6}$$

де L - довжина інтервалу, на який необхідно масштабувати координату.

Зауважимо,що тоді як координата x може приймати значення від мінус до плюс нескінченності, нова координата y змінюється в скінченному інтервалі від $-L$ до $+L$, довжину якого можемо вибирати із міркувань оптимізації алгоритму. При цьому еквідистантні інтервали змінної y відповідають нерівномірній сітці для змінної x, так що в центральній області дифузійної зони інтервал найменший, а далеко від центру – найдовший.

Відповідно диференціал dx виражено наступним виразом:

$$dx = \frac{1}{\cos^2\left(\frac{\pi y}{2L}\right)} dy \tag{7}$$

Оператор диференціювання $\frac{\partial}{\partial x}$ набуде вигляду:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos^2\left(\frac{\pi y}{2L}\right)\frac{\partial}{\partial y} \tag{8}$$

Застосувавши оператор(9) до правої частини рівняння (3), отримаємо:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \cos^4\left(\frac{\pi y}{2L}\right)\frac{\partial}{\partial y}\left[D(c(y))\frac{\partial c}{\partial y}\right] = \cos^4\left(\frac{\pi y}{2L}\right)\left[\frac{\partial \tilde{D}(c)}{\partial c}\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)^2 + \tilde{D}(c)\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right] \tag{9}$$

Перетворивши чисельну схему (5) згідно з рівнянням (9) отримаємо оптимізовану схему:

$$\begin{aligned} c_{i+1,j} &= c_{i,j} + \frac{dt}{dy}\left[\cos^4\left(\frac{\pi y}{2L}\right)\right]\left[a_{i,j+1}\frac{c_{i,j+1}-c_{i,j}}{dy} - a_{i,j}\frac{c_{i,j}-c_{i,j-1}}{dy}\right], \\ a_{i,j} &= \frac{1}{2}\left(D_{i,j} + D_{i,j-1}\right),\ a_{i,j+1} = \frac{1}{2}\left(D_{i,j+1} + D_{i,j}\right) \end{aligned} \tag{10}$$

4. Дослідження біфуркації кіркендалових площини та руху маркерів.

Після відкриття у 1947 році ефекту Кіркендала (руху інертних маркерів у дифузійній зоні, який свідчить про рух решітки як цілого у дифузійній зоні, викликаний нерівністю парціальних коефіцієнтів дифузії) це явище вважається фундаментом наших уявлень про взаємну дифузію і доведенням вакансійного механізму. При цьому ніхто не задавав питання, чому власне ряд вставлених в площину вихідного контакту інертних маркерів повинен продовжувати рухатись у вигляді цієї ж площини. Виявляється, цей факт не є загальним правилом. Близько 20 років тому група дослідників із Технічного Університету Ейндховена під керівництвом проф. Франса Ван Лоо (і в яку тимчасово входив і один із авторів даної статті) відкрила можливість біфуркацій та нестабільностей площин Кіркендала при взаємній дифузії [5-7]. Для детального вивчення і прогнозування подібних ефектів необхідно мати швидкодіючу програму прогнозування

еволюції руху решітки і перерозподілу інертних маркерів у дифузійній зоні. При цьому потрібно моделювати довгі періоди дифузійних відпалів і широкі дифузійні зони. Тому для оптимізації розв'язку рівняння дифузії використано схему оптимізації розв'язку, описану в розділі 3. Згідно з аналізом Даркена, коефіцієнт взаємної дифузії і розподіл швидкостей руху маркерів у довільній точці дифузійної зони визначається рівняннями (12) і (13):

$$\tilde{D}(c) = c \cdot D_A(c) + (1-c) \cdot D_B(c) \tag{11}$$

$$\vartheta = (D_B - D_A)\frac{\partial c}{\partial x} \tag{12}$$

Зручно для дослідження можливих нестабільностей і біфуркацій площини Кіркендала використати наступнц концентраційні залежності парціальних коефієнтів дифузії:

$$\begin{aligned} D_A(c) &= D_{A0}\exp(-\alpha_A c), \\ D_B(c) &= D_{B0}\exp(-\alpha_B(1-c)) \end{aligned} \tag{13}$$

де, α_A, α_B - масштабні множники ~ $1 \div 10$, D_{A0}, D_{B0} ~ $10^{-14}\,\frac{м^2}{c}$.

Швидкість руху маркера поблизу площини можна визначити зі співвідношення для швидкості течії гратки за Даркеном (12) .

Зручніше швидкість розраховувати з оптимізованої схеми через наступний вираз:

$$\upsilon = \cos^2\left(\frac{\pi y}{2L}\right)(D_B - D_A)\frac{\partial c}{\partial y} \ . \tag{14}$$

5. Результати чисельних експериментів.

5.1. Моделювання конкуренції фаз в бінарній дифузійній системі з використанням псевдоконтинуального підходу.

Для побудови комп'ютерної моделі був використаний підхід, описаний в розділі 2.

Використано граничні умови другого роду для рівняння дифузії.

Для забезпечення більш швидкого фазоутворення у якості початкової умови використано функцію помилок вигляду:

$$c_0(x) = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\max} kdt}}\right),\ \mathrm{k} \in \mathrm{N} \tag{15}$$

де, $D_{\max}$ - максимальне значення коефіцієнта дифузії , kdt - кількість кроків для забезпечення початкового розповзання дифузійного профілю.

У випадку росту однієї фази, залежно від середньої концентрації, за якої існує фаза, спостерігається ситуація під'їдання материнської фази (α , або β , рис. 3)

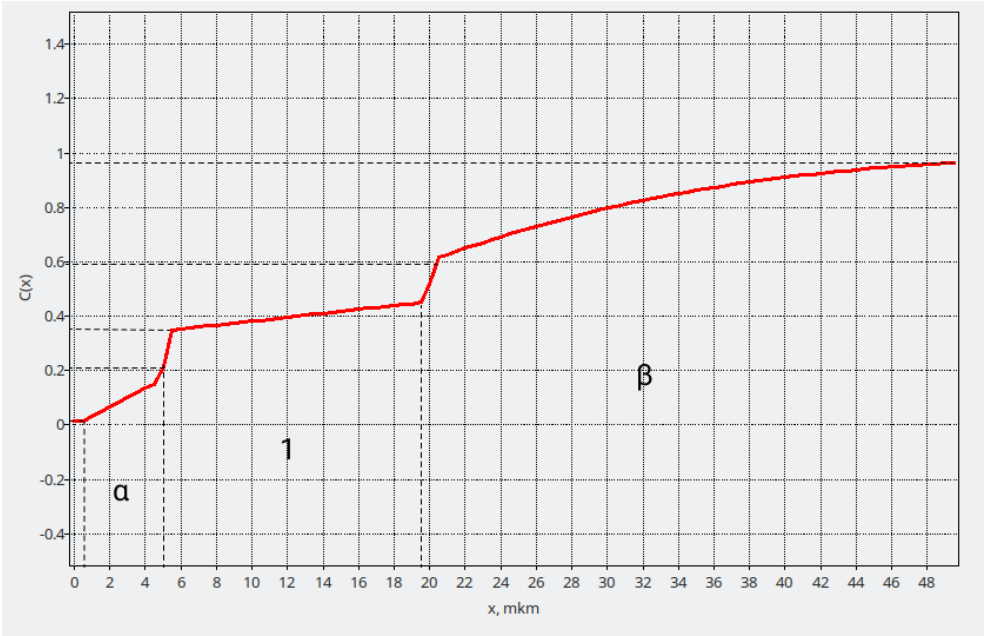


Рис. 3. Профіль концентрації у випадку росту однієї проміжної фази
Fig. 3. Concentration profile in case of single intermediate phase growth

У випадку, коли наявна материнська фаза, квадрат ширини нової, проміжної фази зростає за лінійним законом, що узгоджується з параболічним законом росту фаз. Після повного перетворення материнської фази ріст сповільнюється і припиняється (рис. 4.)

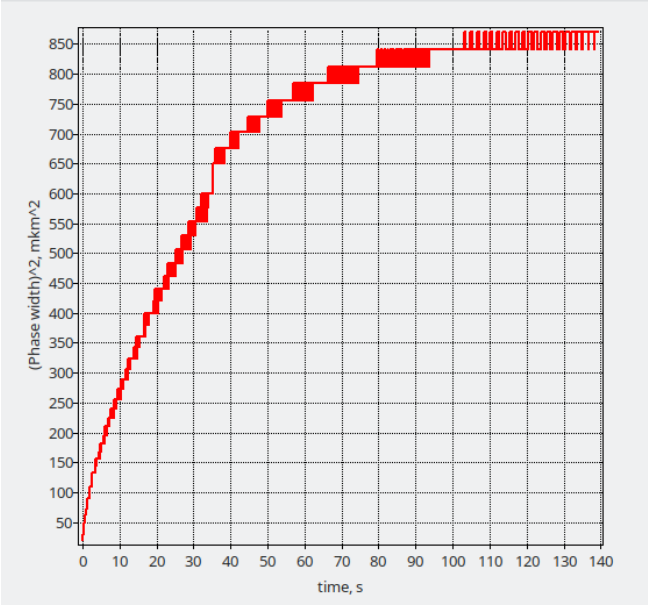


Рис. 4. Залежність квадрату товщини фази від часу дифузії у випадку росту однієї фази. Прямолінійна ділянка відповідає параболічному закону. По мірі вичерпання материнських фаз у тонкійф плівці ріст проміжної фази припиняється.
Fig. 4. Squared phase width dependence on time in case of single phase growth

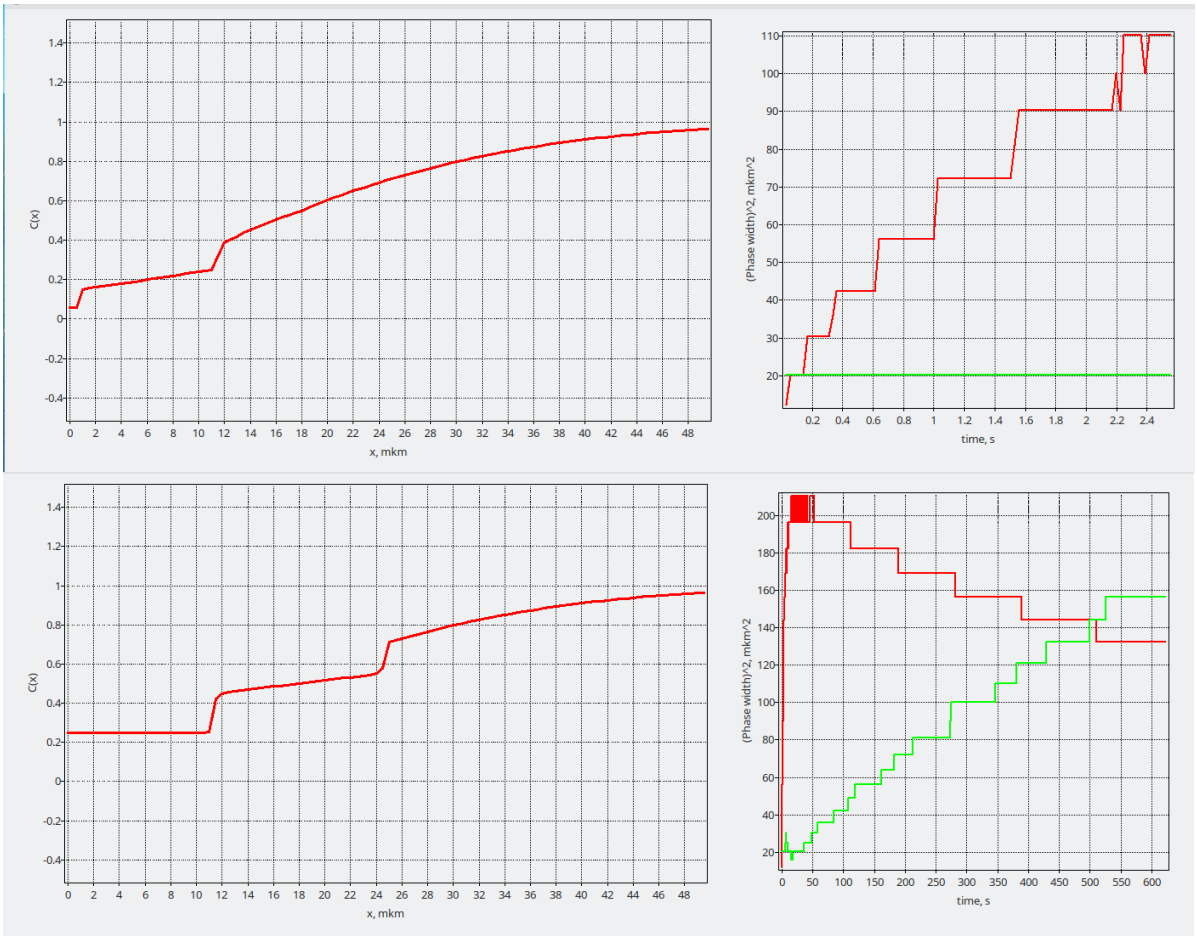
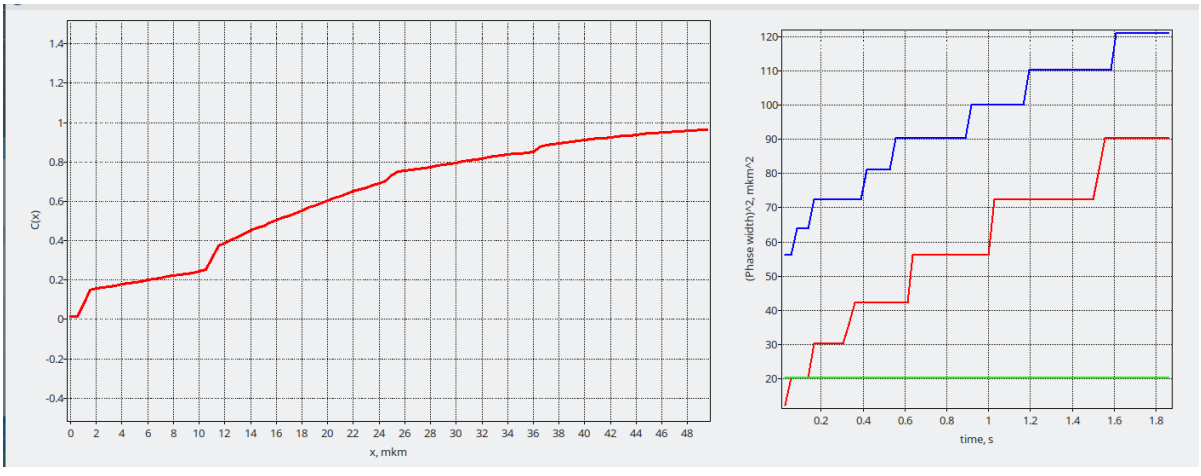


Рис. 5. Дифузійний профіль та залежність квадрату ширини фази від часу на: a – початку фазоутворення; b – під час конкуренції двох фаз.

Fig. 5. Concentration profile and the squared phase width time dependence: a – at initial stage, b – during phase competition stage.

У випадку росту двох фаз, коли власний коефіцієнт дифузії однієї з проміжних фаз значно перевищує коефіцієнт дифузії іншої, спостерігається ситуація, коли пригнічена у рості фаза, починає конкурувати з сусідньою фазою, товщина якої була більша, поступово зменшуючи загальну товщину цієї фази (рис. 5).



b

c

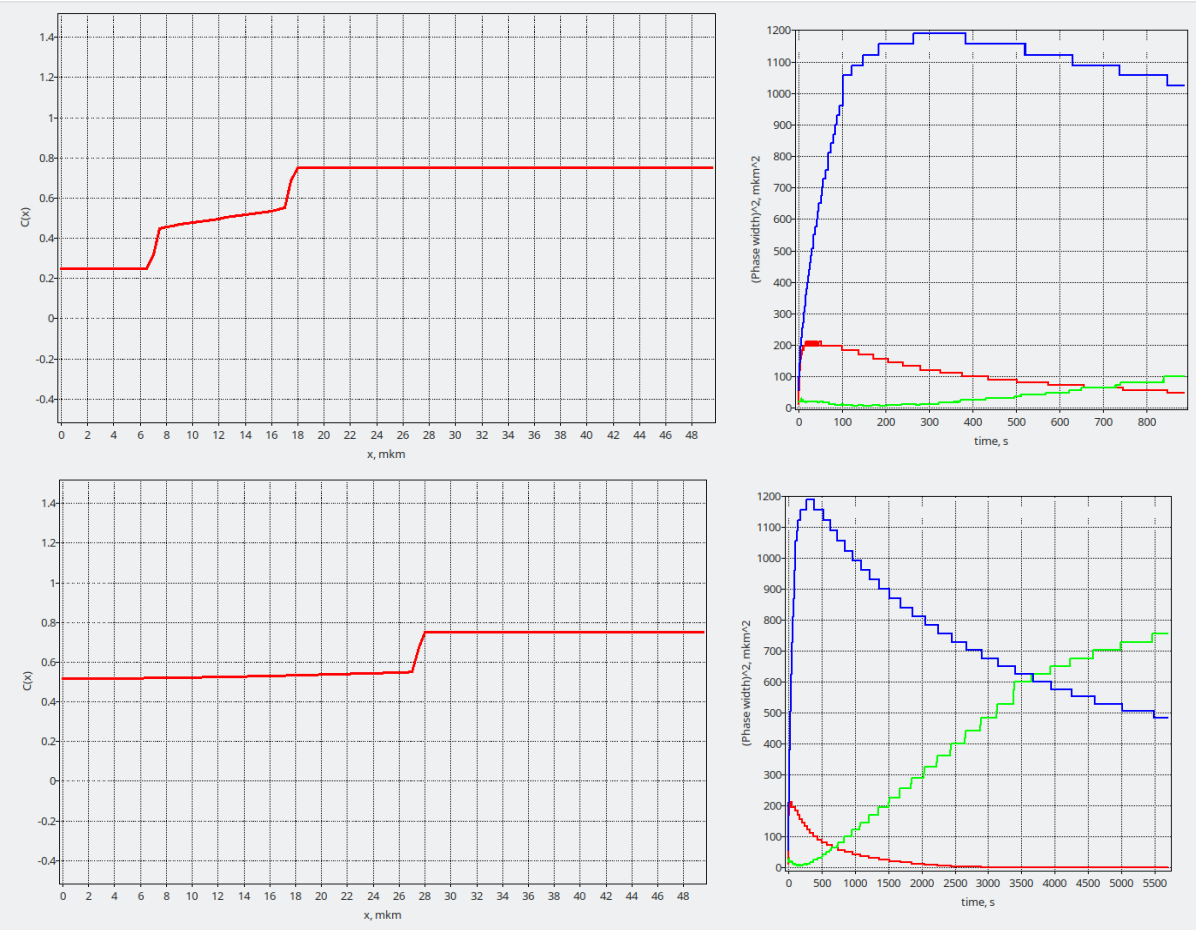


Рис. 6. Ріст трьох фаз: a – початок фазоутворення; b – конкуренція двох сусідніх фаз, c – пригнічення першої проміжної фази, конкуренція другої та третьої проміжних фаз.
Fig. 6. Three phases growth: a – initial stage; b – two neighbour phases competition; c – first intermediate phase inhibition; c – competition of second and third intermediate phases.

У випадку росту трьох фаз, коли коефіцієнт дифузії проміжної, центральної фази більший ніж у сусідніх спостерігається ситуація, коли центральна фаза, спочатку пригнічена, поступово пригнічує фазу що знаходиться нижче в інтервалі концентрацій. Далі спостерігається конкуренція фаз, що залишились з поступовим пригніченням фази з меншим власним коефіцієнтом дифузії.

5.2. Моделювання руху маркерів та біфуркації площини Кіркендала

Для моделювання ефекту Кіркендала в бінарній дифузійній системі використано чисельну схему, описану в розділі 4.

Для оптимізації розрахунків використано чисельну схему (11).

Початкова умова для рівняння дифузії наступна:

$$c(x) = \begin{cases} 0, x < 0 \\ 1, x \geq 0 \end{cases} \qquad (16)$$

Швидкість руху маркерів описується рівнянням (14). Маркери розподілені випадковим чином у вузькому інтервалі.

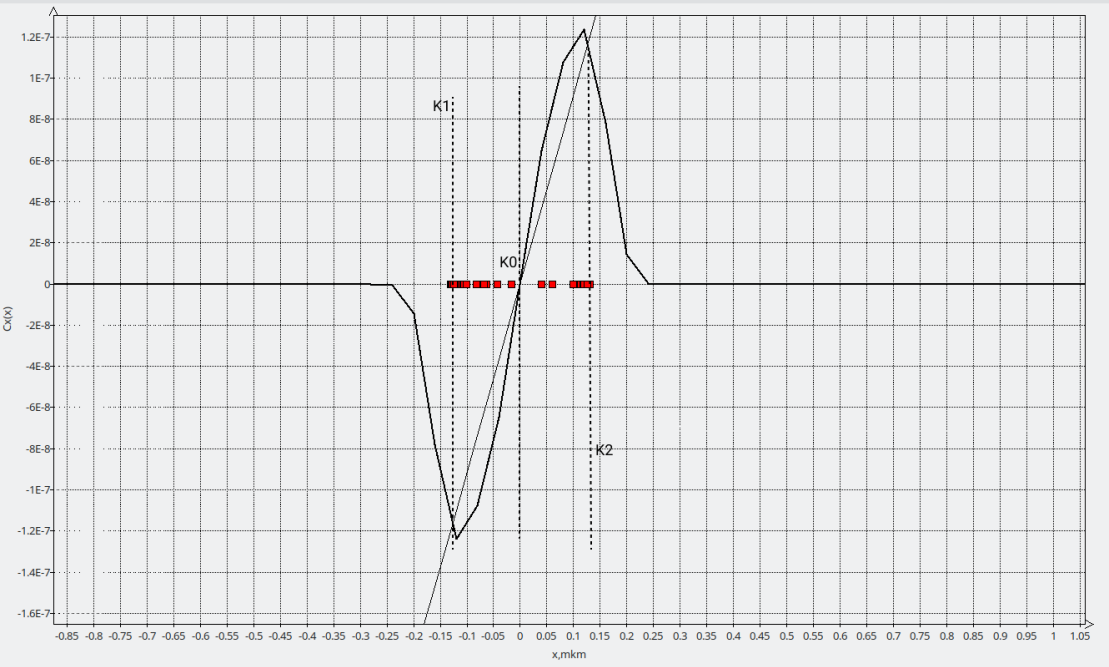


Рис. 7. Біфуркація площини Кіркендала а точніше розщеплення на дві стабільні та одну нестабільну площину

Fig. 7. Kirkendal plane bifurcation into two stable and one unstable planes

У випадку коли $\alpha_A = \alpha_B$ співвідношень (13) ми маємо ситуацію, що площина Кіркендала розділяється на три площини (одну нестабільну в нулі координат) та дві стабільні з протилежних сторін. З рис. 7 зрозуміло, що маркери намагаються рухатись від нестабільної площини до стабільних, при цьому рух маркерів нерівномірний.

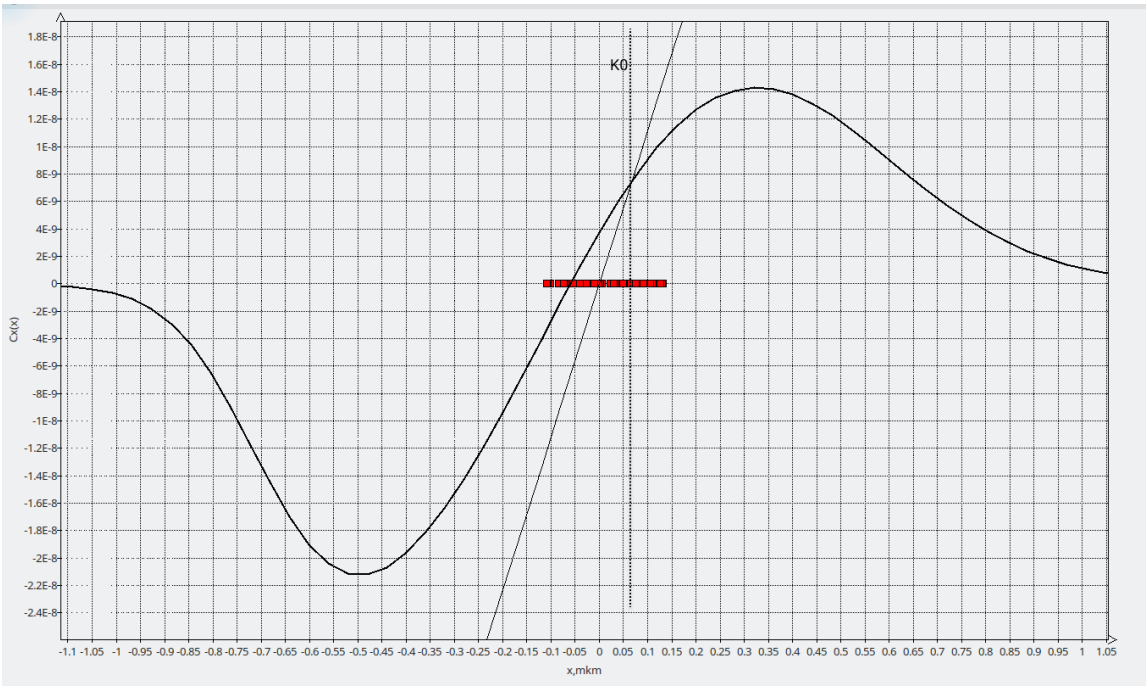


Рис. 8. Рух маркерів за наявності лише однієї нестабільної площини Кіркендала

Fig. 8. Markers moving only by one unstable Kirkendal plane

У випадку коли $\alpha_A >> \alpha_B$ за умови, що ми працюємо з інкрементальною парою, маємо ситуацію нестійкої площини Кіркедала (рис. 8), коли маркери просто «розбрідаються» від початкового вузького розподілу координат, не формуючи жодної площини.

6. Висновки

Розроблений метод моделювання росту фаз в бінарних дифузійних системах дозволяє спростити алгоритм опису фазоутворення та краще підходить для випадків конкурентного фазоутворення в тонких плівках і у випадках проміжних фаз із досить широкими областями гомогенності. Крім того, алгоритм автоматично усуває проблему зародкоутворення проміжних фаз. Також усувається і проблема збереження матерії.

У випадку росту однієї фази можна сверджувати про параболічний закон росту лише до моменту виснаження материнської фази, надалі ріст фази сповільнюється і закон росту змінюється.

У випадку росту двох фаз параболічний закон росту може виконуватись для фази, що знаходиться поблизу материнської фази. Для фаз, які конкурують між собою в обмеженій дифузійній парі, параболічний закон, природньо, не виконується.

У випадку росту трьох фаз, якщо власний коефіцієнт дифузії центральної проміжної фази значно більший, ніж сусідніх, навіть, якщо фаза була пригніченою в рості, вона може утворитись та конкурувати з поступовим пригніченням сусідніх фаз.

Модель, що описана в розділі 4, демонструє, що маркери, початково зосереджені поблизу контактного інтерфейсу, можуть перерозподілятись між рухомими атракторами. При цьому Кіркендалова площина, яка відповідає перетину прямої V=(1/2t)*X з кривою швидкостей V(X) на ділянці додатньої похідної dC/dX, є нестабільно. Маркери від неї або перетікають до інших (стабільних) площин, якщо вони є, або взагалі «розбрідаються», означаючи «забування системою» вихідного місця контакту.

Подяки

Робота підтримана Міністерством науки та освіти України.

Список використаної літератури:

1. Гуров, К. П., Карташкин, Б. А., & Угасте, Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазный металлических системах. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1981. – 360 с.
2. Gusak A. M. A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. / A. M. Gusak, M. V. Yarmolenko // Journal of applied physics. –1993. – Vol. 73, No. 10, P. 4881-4884. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.353805
3. Gusak A. M. (2010). Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nanosystems / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan // John Wiley & Sons. – 2010. – P. 498. – Режим доступу: ISBN: 978-3-527-64156-7
4. Гусак А. М. Моделі твердофазних реакцій – нові результати. Монографія / А. М. Гусак, Т. В. Запорожець, Ю. О. Ляшенко, В. М. Пасічна, М. О. Пасічний, Н. В. Сторожук // Харків. – 2021. – 392 с. – Режим доступу: ISBN 978-617-7886-17-3
5. Van Dal M. J. H. Microstructural stability of the Kirkendall plane in solid-state diffusion / M. J. H. Van Dal, A. M. Gusak, C. Cserháti, A. A. Kodentsov, F. J. J. Van Loo // Physical review letters. – 2001. – Vol. 86, No. 15. – P. 3352. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3352

6. Van Dal M. J. H. Spatio-temporal instabilities of the Kirkendall marker planes during interdiffusion in β'-AuZn / M. J. H. Van Dal, A. M. Gusak, C. Cserháti, A. A. Kodentsov, F. J. J. Van Loo // Philosophical magazine A. – 2002. – Vol. 82, No. 5. –. P. 943-954. Режим доступу: https://doi.org/10.1080/01418610208240011
7. Kodentsov, A. A., Paul, A., Van Dal, M. J. H., Cserháti, C., Gusak, A. M., & Van Loo, F. J. J. (2008). On the spatial stability and bifurcation of the Kirkendall plane during solid-state interdiffusion. / A. A. Kodentsov, A. Paul, M. J. H. Van Dal, C. Cserháti, A. M. Gusak, F. J. J. Van Loo //Critical reviews in solid state and materials sciences. – 2008. – Vol. 33, No. 3-4. – P. 210-233. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/10408430802462958

References:

1. Gurov, K. P., Kartashkin, B. A., & Ugaste, Y. E. (1981) Mutual diffusion in multiphase metallic systems, “Nauka”, p. 360.
2. Gusak, A. M., & Yarmolenko, M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. *Journal of applied physics*, *73*(10), 4881-4884. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.353805
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*. Retrieved from ISBN: 978-3-527-64156-7
4. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Pasichna, V. M. (2021) Models of solid phase reactions - new results. Another. *SG NTM "New course", Kharkiv*. Retrieved from ISBN 978-617-7886-17-3
5. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserháti, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2001). Microstructural stability of the Kirkendall plane in solid-state diffusion. *Physical review letter*s, *86*(15), 3352. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3352
6. Van Dal, M. J. H., Gusak, A. M., Cserháti, C., Kodentsov, A. A., & Van Loo, F. J. J. (2002). Spatio-temporal instabilities of the Kirkendall marker planes during interdiffusion in β'-AuZn. *Philosophical magazine A*, *82*(5), 943-954. Retrieved from https://doi.org/10.1080/01418610208240011
7. Kodentsov, A. A., Paul, A., Van Dal, M. J. H., Cserháti, C., Gusak, A. M., & Van Loo, F. J. J. (2008). On the spatial stability and bifurcation of the Kirkendall plane during solid-state interdiffusion. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, *33*(3-4), 210-233. Retrieved from https://doi.org/10.1080/10408430802462958

A. R. Honda
PhD-student, Cherkasy State University, Cherkasy, Ukraine
andriy.gonda@vu.cdu.edu.ua

A. M. Gusak
Proffesor, Doctor in Physics,
Cherkasy State University, Cherkasy, Ukraine
amgusak@ukr.net

DIFFUSION “SURPRIZES” IN INTERDIFFUSION MODELS

Optimized algorithm of solution diffusion problem was described by using the non-equidistant space coordinate scale. The quasi-stationary model of reactive diffusion is described. The optimal diffusion-based phase growth and competition in binary system algorithm are introduced.

Numeric modeling of phase growth and competition for one, two, and three intermediate phases is performed by two alternative ways. First, phase layer growth is computed under steady-state approximation and with zero solubility of A in B and B in A. Second, phase growth in multiphase binary couple is computed by direct numeric solving of the second Fick's law over total diffusion couple with interdiffusion coefficient being a piecewise continuous function of concentration, equal to zero everywhere beyond the homogeneity ranges of intermediate and marginal phases. Both approaches provide parabo;ic laws for infinite diffusion couples and giva similar descriptions of the phase growth kinetics.

It was shown that for the single intermediate phase growth case the parabolic growth law is valid till the beginning of the parent phase depletion. The intermediate phase growth slows down after parent phase depletion. For twophase growth case the parabolic growth law can be valid for the phase that is placed near the parent phase. For three intermediate phase growth when the central phase partial diffusion coefficient is greatest than the nearest phases diffusion coefficients phase can grow, compete and inhibit nearest phases.

The inert markers motion around diffusion pair interface plane model was developed and optimized. The Kirkendal plane instability and bifurcation was investigated.

*The model demonstrates that the markers, initially distributed in the vicinity of contact interface, may be further redistributed between moving attractors. At the same time, the stable K-planes are marker attractors. Furthermore, the K-plane that refers to the V=(1/2t)*X intersection line with velocity curve V(X) at the positive derivative of dC/dX, is unstable. In this case the inert markers disperse from unstable K-plane to stable K-planes if they exist.*

Keywords: interdiffusion, reactive diffusion, phase competition, Kirkendal effect, diffusion markers, computational methods in physics.

Одержано редакцією 15.07.2022
Прийнято до друку 22.08.2022