

## ЗАРОЖДЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВАХ

© В.В.Слезов, С.А.Кукушкин

Харьковский национальный научный центр,  
310108 Харьков, Украина

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 15 июня 1995 г.)

Исследована начальная стадия кристаллизации переохлажденных расплавов. Получено уравнение, описывающее кинетику фазового перехода первого рода в расплавах. Вывод этого уравнения отличается от общепринятого подхода к получению уравнения Фоккера-Планка (Зельдовича) тем, что в данном случае использовались заранее определенные соотношения между вероятностями испускания и поглощения атомов, молекул (т.е. структурных элементов расплава), а не обращение к равновесной функции распределения для их определения. Выведено соотношение между вероятностями испускания и поглощения структурных элементов, справедливое в неравновесных условиях, для любого знака работы образования зародышей новой фазы. Получены значения потоков жизнеспособных зародышей новой фазы для нескольких не исследованных ранее случаев.

Интерес к изучению проблемы кристаллизации расплавов огромен [1-5]. Однако, несмотря на большое число работ, посвященных исследованию этой проблемы и обобщенных в монографиях и обзорах [1-5], на сегодняшний день теория самых ранних стадий кристаллизации расплавов еще далека от завершения. Известно [6], что фазовый переход первого рода, происходящий при распаде пересыщенных твердых растворов или конденсации пара, при котором образуются зародыши новой фазы, условно можно разбить на ряд стадий. На первой из них, когда пересыщение еще велико, происходит флуктуационное образование зародышей новой фазы. На втором этапе эволюции избыточное вещество начинает накапливаться в зародышах новой фазы и пересыщение падает. На третьей стадии наступает созревание, или коалесценция [6], зародышей новой фазы. На этом этапе зерна новой фазы взаимодействуют между собой посредством обобщенного диффузионного поля. Очевидно, что совершенно аналогично можно разбить на этапы и процесс кристаллизации расплава. В работах [7,8] была построена строгая теория последних двух стадий кристаллизации «однокомпонентных»<sup>1</sup>

расплавов. При этом в [8] было показано, что на поздней стадии (стадии теплового созревания) зерна новой фазы взаимодействуют посредством образующегося обобщенного теплового поля. При этом зерна с радиусом меньше критического плавятся в обобщенном поле, а зерна с радиусом больше критического растут. В [7] развита теория массовой кристаллизации расплава на второй стадии фазового перехода.

Первая стадия зарождения новой фазы с расплавах исследовалась в целом ряде работ различными методами [9-11]. Однако методика получения основного уравнения зарождения — уравнения Фоккера-Планка (в частности, в классической работе [9]) — основана на обращении к равновесной функции распределения, что далеко не очевидно для неравновесных условий.

В работе [12] на примере распада пересыщенного твердого раствора была развита концепция получения уравнения Фоккера-Планка, не требующая обращения к равновесной функции распределения. Цель данной работы — исследование самой первой стадии фазового перехода первого рода в расплавах и вывод уравнения зарождения, в которое не входит равновесная функция распределения зародышей по размерам.

## 1. Кинетическое уравнение образования зародышей твердой фазы в расплаве

Рассмотрим «однокомпонентный» переохлажденный расплав, в котором образуются зародыши новой фазы. Пусть  $f(n, t)$  есть функция распределения зародышей по числу структурных элементов в них (структурный элемент — один атом или группа атомов, если расплав имеет сложный состав,<sup>2</sup> в данный момент времени). Тогда, учитывая, что при достаточно малом интервале времени  $\Delta t \rightarrow 0$  можно ограничиться исследованием процессов первого порядка, т. е. что испускание и поглощение зародышами происходят по одному структурному элементу, имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} = W_{n-1,n} f(n-1, t) - W_{n,n-1} f(n, t) + W_{n+1,n} f(n+1, t) - W_{n,n+1} f(n, t) \quad (1)$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} = I_{n-1} - I_n, \quad (2)$$

где

$$I_{n-1} = W_{n-1} f(n-1, t) - W_{n,n-1} f(n, t),$$

$$I_n = W_{n,n+1} f(n, t) - W_{n+1,n} f(n+1, t),$$

$W_{n,n+1}$ ,  $W_{n-1,n}$  — вероятности в единицу времени, испуская тепло, присоединить один структурный элемент и перейти из состояния  $n$ ,  $n-1$  в состояние  $n+1$ ,  $n$ ;  $W_{n,n+1}$ ,  $W_{n+1,n}$  — вероятности в единицу времени, поглощая тепло, испустить один структурный элемент и перейти из состояния  $n$ ,  $n+1$  в состояние  $n-1$ ,  $n$ .

<sup>1</sup> Под «однокомпонентным» расплавом в [8] и в настоящей работе подразумевается не обязательно истинный однокомпонентный расплав, состоящий из однокомпонентного вещества, а расплав, не образующий в твердой и жидкой фазах растворов и не распадающийся на элементы.

<sup>2</sup> См. сноску<sup>1</sup>.

## 2. Отношение вероятностей испускания и поглощения тепла при испускании или присоединении одного структурного элемента твердой фазы

Частицы твердой фазы в расплаве можно разделить на две категории в зависимости от числа структурных элементов  $n$ , содержащихся в них. Для частиц с  $n < n_c$  расплав перегрет, для  $n > n_c$  расплав переохлажден, а частицы с  $n = n_c$  находятся с расплавом в равновесии. Это разделение частиц по размерам связано, как известно, с межфазной энергией твердая фаза-расплав.

Рассмотрим частицы с размером  $n < n_c$ . В силу того что расплав для них перегрет, они находятся в тех же условиях, что и гетерогенные флуктуации. Рост этих частиц происходит только флуктуационным путем, так как регулярный поток тепла из расплава их расплавляет. Это означает, что такие зародыши растут так же, как и гетерогенные флуктуации в расплаве. В этом случае, т. е. при  $n < n_c$ , кинетическое уравнение (1) обращается в нуль функцией распределения гетерофазных флуктуаций  $f(n) \sim \exp\left(-\frac{R_{\min}(n)}{T_0}\right)$ , где  $R_{\min}(n)$  — минимальная работа, необходимая для образования зародыша размером  $n$ ,  $T_0$  — температура расплава, выраженная в энергетических единицах. Это означает, что вероятности переходов  $W_{n,n+1}$ ,  $W_{n+1,n}$ , изменяющих размеры зародышей на один структурный элемент, при  $n < n_c$  для функции распределения  $f(n, t)$  точно такие же, как и гетерофазных флуктуаций, находящихся в равновесных условиях.

Подставляя в стационарное кинетическое уравнение  $f(n)$ , получим

$$\frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} = \exp\left(-\frac{\tilde{R}_{\min}}{T_0}\right). \quad (3)$$

Здесь  $\tilde{R}_{\min} = \frac{\delta R_{\min}(n)}{\delta n}$  — изменение минимальной работы при изменении на один структурный элемент зародыша твердой фазы при условии, что  $n < n_c$ .

Рассмотрим теперь частицы твердой фазы с размерами  $n \geq n_c$ . В этом случае нужно вместо вспомогательного раствора, как в [12], рассмотреть систему: вспомогательный расплав, находящийся в равновесии с зародышем твердой фазы размером  $n > n_c$ , и истинный расплав. Система вспомогательный расплав-истинный расплав находится в локальном термодинамическом равновесии, поэтому каждой ее подсистеме можно приписать соответствующую температуру. В системе вспомогательный расплав-твердая фаза размером  $n \geq n_c$  имеет место принцип детального равновесия между вероятностями испускания  $\tilde{W}_{n+1,n}$  и поглощения  $\tilde{W}_{n,n+1}$  на один структурный элемент в единицу времени, т. е.

$$\tilde{W}_{n,n+1} = \tilde{W}_{n+1,n}. \quad (4)$$

Поскольку вспомогательный расплав находится в равновесии с зародышем твердой фазы с  $n \geq n_c$ , то вероятность поглощения тепла на один структурный элемент в единицу времени  $W_{n+1,n}$  та же, что и для равновесного расплава, имеющего температуру  $\tilde{T}_n$ .

Таким образом, с учетом (4) имеем

$$W_{n+1,n} = \tilde{W}_{n+1,n} = \tilde{W}_{n,n+1}. \quad (5)$$

Вероятности поглощения и испускания тепла в единицу времени при испускании и поглощении одного структурного элемента в расплаве представляют собой произведение кинетического множителя, определяющего скорость процесса, и вероятности благоприятной конфигурации подсистем. Эта конфигурация в силу локального теплового равновесия, как и в [12], совпадает с наиболее вероятной конфигурацией  $P$  и  $\tilde{P}$ . Кинетические множители, пропорциональные коэффициентам теплопроводности в расплаве, зависят от температуры значительно слабее, чем наиболее вероятная конфигурация.

Кинетические множители для испускания тепла в истинный расплав, находящийся при температуре  $T_0$ , и во вспомогательный расплав с температурой  $\tilde{T}_n$  для зародыша размером  $n$  при  $n \geq n_c$  одинаковы. Действительно, мы уже отмечали, что поглощение и испускание тепла на поверхности зародыша твердой фазы происходят практически при равновесной температуре  $\tilde{T}_n$  — температуре плавления.

Таким образом, в отношении вероятностей переходов из  $n \rightarrow n+1$  в истинный и вспомогательный расплав кинетические множители сокращаются. Таким образом, имеем

$$\frac{W_{n,n+1}}{\tilde{W}_{n,n+1}} = \frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} = \frac{P}{\tilde{P}} = \frac{\Delta\tilde{\Gamma}}{\Delta\Gamma} = \exp(\Delta\tilde{S} - \Delta S) = \exp \Delta S_n. \quad (6)$$

В уравнении (6) учтено, что  $\tilde{P}\Delta\tilde{\Gamma} = 1$ ,  $P\Delta\Gamma = 1$ ,  $\Delta\tilde{\Gamma}$  и  $\Delta\Gamma$  — статистические веса наиболее вероятных конфигураций вспомогательного  $\tilde{P}$  и истинного расплава  $P$ ,  $\Delta S_n = \Delta\tilde{S} - \Delta S$  — изменение полной энтропии замкнутой системы вспомогательный расплав (равновесный с данным зародышем твердой фазы с  $n$  структурными элементами) — истинный расплав при переходе одного структурного элемента из истинного расплава во вспомогательный, что то же на зародыш твердой фазы с  $n \geq n_c$ .  $\Delta S_n$ . В данном случае  $\Delta S_n$  есть увеличение энтропии при переходе системы в более равновесное состояние, при этом, как известно, система [13] совершает работу, заключающуюся в переходе одного структурного элемента из одной фазы в другую  $\tilde{R}_{\max} = -\tilde{R}_{\min}$ . Работа эта, по определению, отрицательна. Таким образом, можно записать

$$\Delta S_n = \frac{\Delta S_n}{|\Delta E_n|} |\Delta E_n| = \frac{1}{T_0} |R_{\max}| = \frac{1}{T_0} \tilde{R}_{\min}. \quad (7)$$

Здесь  $\frac{\Delta S_n}{|\Delta E_n|} \cong \frac{dS_0}{dE}$  есть обратная температура  $\frac{1}{T_0}$ , что связано с тем, что зародыш твердой фазы является малой частью замкнутой системы,  $\Delta E_n = |\Delta(E_s + E_0)|$  есть уменьшение полной энергии системы, зародыша  $E_s$  и среды  $E_0$  при переходе в равновесное состояние из неравновесного без изменения исходной, менее равновесной, энтропии, которая на  $\Delta S_n > 0$  меньше равновесной при данной полной энергии замкнутой системы  $E_n$ . Энтропия системы уменьшается при переходе одного структурного элемента из истинного расплава на зародыш размера  $n \geq n_c$ , а именно на величину  $\Delta S_n > 0$ . При этом  $|\Delta E_n| = -R_{\max} = R_{\min}$  [13].

Таким образом, объединяя формулы (3) и (7), получим окончательное соотношение, которое пригодно при всех  $n$

$$\frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\tilde{R}_{\min}}{T_0}\right), & n < n_c, \\ \exp\left(+\frac{\tilde{R}_{\min}}{T_0}\right), & n \geq n_c. \end{cases} \quad (8)$$

Как известно, минимальная работа для образования зародыша твердой фазы размера  $n$  в расплаве есть [13]

$$R_{\min}(n) = \Delta E + \Delta E_0 = \Delta E - P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S_0 + \mu_0 n_0, \quad (9)$$

где величины со знаком 0 относятся к расплаву, а без значка — к зародышу,  $P_0, T_0$  — давление и температура в расплаве,  $\mu_0$  — химический потенциал на один структурный элемент в расплаве,  $\Delta V_0, \Delta S_0$  — изменения объема и энтропии в расплаве при переносе  $n_0 = n$  структурных элементов на зародыш твердой фазы,  $\Delta E$  — энергия зародыша твердой фазы размера  $n$ . Поскольку  $P_0 = P$  и  $\Delta S + \Delta S_0 = 0$ , где  $\Delta S$  и  $\Delta S_0$  — изменение энтропии при появлении зародыша твердой фазы, то, учитывая, что  $P_0$  и  $T_0$  — постоянные величины, имеем

$$R_{\min}(n) = \Delta(E + P_0 V - T_0 S) - \mu_0 n, \quad (10)$$

где  $E = E_V + 4\pi\sigma a^2 n^{2/3}$ ,  $E_V$  — объемная часть энергии зародыша размера  $n$ ,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\frac{4}{3}\pi a^3 = \omega$  — объем на один структурный элемент,  $a$  — размер одного структурного элемента. Запишем выражение (10) в более удобной форме, замечая, что температура зародыша твердой фазы размера  $n$  есть  $T_n$  (температура плавления зародыша твердой фазы размера  $n$ ); используя (9), имеем

$$R_{\min}(n) = \Delta(E + P_0 V - T_n S) + (T_n - T_0) \Delta S - \mu_0 n.$$

Термодинамический потенциал зародыша твердой фазы размера  $n$  при температуре  $T_n$  и давлении  $P = P_0$  в зародыше

$$\Phi(n) = \Delta(E + PV - T_n S) = \tilde{\mu} n, \quad (11)$$

где  $\tilde{\mu}$  — химический потенциал в зародыше твердой фазы размера  $n$  с учетом поверхностного натяжения

$$\frac{\delta \Phi}{\delta n} = \tilde{\mu}(T_n, P) = \mu(T_n, P) + \frac{8\pi\sigma a^2}{3n^{1/3}}. \quad (12)$$

Таким образом, можно записать

$$R_{\min}(n) = (\tilde{\mu} - \mu_0) n + (T_n - T_0) \Delta S. \quad (13)$$

Поскольку в формулу (8) входит  $\tilde{R}_{\min}$ , необходима работа для перевода системы из одного состояния в другое при переходе одного структурного элемента. При этом

$$\begin{aligned} \frac{\delta R_{\min}}{\delta n} &= \tilde{R}_{\min} = R_{\min}(n+1) - R_{\min}(n) = \\ &= (T_n - T_0) \frac{\delta S}{\delta n} + (\tilde{\mu} - \mu_0) = (T_n - T_0) S_T + \tilde{\mu}(T_n, P) - \mu_0(T_0), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $S_T = \frac{\delta S}{\delta n}$  — энтропия в твердой фазе на один структурный элемент.

Выпишем в явной форме  $\tilde{\mu}(T_n, P) - \mu_0(T_0)$ , учитывая, что равновесная температура зародыш-расплав определяется соотношением

$$\tilde{\mu}(T_n, P) = \mu(T_n, P) + \frac{8\pi\sigma a^2}{3n^{1/3}} = \mu_0(T_n). \quad (15)$$

Равновесная температура  $\tilde{T}$  расплав-твердая фаза (зародыш бесконечно большого размера  $n \rightarrow \infty$ ) определяется соотношением

$$\mu(\tilde{T}) = \mu_0(\tilde{T}). \quad (16)$$

Вычтем из (15) выражение (16) и, раскладывая полученное выражение по малому отклонению  $\frac{T_n - \tilde{T}}{\tilde{T}}$ , получим для основной части распределения спектра зародышей

$$\left| \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{\tilde{T}} (T_n - \tilde{T}) + \frac{8\pi\sigma a^2}{3n^{1/3}} = \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \right|_{\tilde{T}} (T_n - \tilde{T}). \quad (17)$$

Учитывая, что  $\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{\tilde{T}} = -S_S$ ;  $\left. \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \right|_{\tilde{T}} = -S_L$ , имеем

$$T_n = \tilde{T} - \frac{8\pi\sigma a^2}{3n^{1/3}} \frac{1}{S_L - S_S} = \tilde{T} - \frac{8\pi\sigma a^2}{3n^{1/3}} \frac{\tilde{T}}{q}, \quad (18)$$

где  $q = \tilde{T}(S_L - S_S)$  — скрытая теплота плавления.

Используя результаты, полученные выше, и уравнение (15), можно переписать (14) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\delta R_{\min}}{\delta n} = \tilde{R}_{\min} &= (T_n - T_0)S_S + \mu_0(T_n) - \mu_0(T_0) = (T_n - T_0)S_S + \\ &+ \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \right|_{T_0 \approx T_n} (T_n - T_0) = (T_n - T_0)S_S - S_L(T_n - T_0) = -(T_n - T_0) \frac{q}{\tilde{T}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Критический размер  $n_c$  зародыша твердой фазы, который находится в равновесии с переохлажденным расплавом, определяется соотношением

$$T_{n_c} = T_0, \quad (20)$$

отсюда

$$n_c^{1/3} = \frac{8\pi\sigma a^2}{3} \frac{\tilde{T}}{(\tilde{T} - T_0) q}. \quad (21)$$

### 3. Переход от разностного уравнения к дифференциальному при $n \gg 1$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial n} = -\frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[ f(n, t) - f(n+1, t) \frac{W_{n+1,n}}{W_{n,n+1}} \right]. \quad (22)$$

Подставляя (14) в (22), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[ f(n, t) - f(n+1, t) \exp \left( \frac{R_{\min}(n+1) - R_{\min}(n)}{T_0} \right) \right] = \\ &= -\frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \exp \left( -\frac{R_{\min}(n)}{T_0} \right) \left[ f(n, t) \exp \left( \frac{R_{\min}(n)}{T_0} \right) - \right. \\ &\left. - f(n+1, t) \exp \left( \frac{R_{\min}(n+1)}{T_0} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[ \frac{1}{T_0} \frac{\delta R_{\min}}{\delta n} f(n, t) + \frac{\partial f}{\partial n} \right], \end{aligned} \quad (23)$$

где коэффициент диффузии в пространстве размеров  $D_n = W_{n,n+1}$ . Регулярный поток тепла при переходе одного структурного элемента из расплава в зародыш или наоборот, что то же самое, есть скорость изменения числа структурных элементов в зародыше твердой фазы  $\frac{dn}{dt}$

$$\frac{dn}{dt} = -W_{n,n+1} \frac{1}{T_0} \frac{\delta R_{\min}}{\delta n}. \quad (24)$$

### 4. Определение коэффициента диффузии в пространстве размеров $W_{n,n+1}$

Для того чтобы определить коэффициент диффузии в пространстве размеров, рассмотрим поток тепла на зародыш новой фазы из расплава

$$q \frac{dn}{dt} = -K \nabla T a^2 n^{2/3} = -\chi(T_n) \frac{(T_0 - T_n)}{a} \frac{C_P a^2 n^{2/3}}{a^3}, \quad (25)$$

где  $K(T_n)$  и  $\chi(T_n)$  — соответственно коэффициенты теплопроводности и температуропроводности на поверхности зародыша твердой фазы размера  $n$ , т.е. при температуре  $T_n$ ;  $C_P$  — безразмерная теплоемкость (температура измеряется в энергетических единицах).

Градиенты температуры у поверхности зародыша для малых размеров, которые в основном и реализуются на начальной стадии кристаллизации — зародышеобразование, когда температурное поле не сформировано, есть  $\nabla T \cong \frac{T_0 - T_n}{a}$ .

Выражение (24), учитывая (19), можно записать в форме

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -W_{n,n+1} \frac{1}{T_0} \frac{\delta R}{\delta n} = W_{n,n+1} \frac{T_n - T_0}{\bar{T} T_0} q = \\ &= \frac{\chi(T_n)}{a^2} \frac{C_P n^{2/3} (T_n - T_0)}{q} = \frac{\chi(T_n)}{a^2} C_P n^{2/3} \frac{\bar{T} T_0 (T_n - T_0)}{q^2 \bar{T} T_0} q. \end{aligned} \quad (26)$$

Отсюда для  $W_{n,n+1}$  имеем

$$W_{n,n+1} = \frac{\chi(T_n)}{a^2} C_P \frac{n^{2/3} \tilde{T} T_0}{q^2}. \quad (27)$$

Таким образом, мы нашли все коэффициенты в кинетическом уравнении (23), т. е. вывели формулы (19) и (27).

### 5. Вычисление стационарного потока зародышей $I$ в пространстве размеров

Из кинетического уравнения (23) в стационарном случае следует

$$I = -W_{n,n+1} \left[ \frac{1}{T_0} \frac{\delta R_{\min}}{\delta n} f(n) + \frac{df}{dn} \right]. \quad (28)$$

Определим граничные условия для уравнения (28). Этих условий два

$$f(n) \rightarrow 0, \quad n \rightarrow \infty; \quad f(n) \rightarrow 1, \quad n \rightarrow 0. \quad (29)$$

Первое условие очевидно, а второе следует из того, что любой структурный элемент может быть зародышем новой фазы.

Решение уравнения (28) с уравнением (29) и определяет  $I$  на один структурный элемент. Для нахождения  $I$  на единицу объема будем считать, что  $f(n) = N$  при  $n \rightarrow 0$ , где  $N$  — число структурных элементов в единице объема.

Решение уравнения (28) легко найти, представляя  $f(n) = \exp \times \left( -\frac{R_{\min}(n)}{T_0} \right) \psi(n)$ , где  $\psi(n) \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$  и  $\psi(n) \rightarrow 1$  при  $n \rightarrow 0$ , а  $R_{\min}(0) = 0$ .

При этом получим

$$\psi(n) = I \int_n^\infty W_{n,n+1}^{-1} \exp \left( \frac{R_{\min}(n')}{T_0} \right) dn'. \quad (30)$$

Удовлетворяя условию  $\psi(0) = 1$ , получим значение

$$I^{-1} = \int_0^\infty W_{n,n+1}^{-1} \exp \left( \frac{R_{\min}(n')}{T_0} \right) dn'. \quad (31)$$

Интеграл (31) можно вычислить методом перевала в точке  $n_c$ , где  $R_{\min}(n_c)$  имеет наибольшее значение. В результате расчетов получим

$$I = W_{n,n+1} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{1}{2T_0} \frac{\partial^2 R_{\min}}{\partial n^2} \Big|_{n=n_c}} \exp \left[ -\frac{R_{\min}(n_c)}{T_0} \right]. \quad (32)$$



Подставляя в формулу (32) значения входящих в нее величин в точке  $n_c$ , получим

$$\begin{aligned}
 W_{n_c, n_c+1} &= \frac{\chi(T_{n_c})}{a^2} C_P n_c^{2/3} \frac{\tilde{T} T_0}{q^2}, \\
 \chi(T_n) &= \chi(T_{n_c}) = \chi(T_0), \\
 R_{\min}(n_c) &= \frac{4}{3} \pi \sigma a^2 n_c^{2/3}, \\
 \left. \frac{\delta^2 R_{\min}}{\delta n^2} \right|_{n=n_c} &= -\frac{8}{9} \pi \sigma a^2 n_c^{-4/3}.
 \end{aligned} \tag{33}$$

Подставляя (33) в (32), получим значения  $I$  в наблюдаемых величинах

$$I = \frac{\chi(T_0)}{a^2} C_P \frac{\tilde{T} T_0}{q^2} \left( \frac{4 \pi \sigma a^2}{9 T_0} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left( -\frac{4 \pi \sigma a^2 n_c^{2/3}}{3 T_0} \right), \tag{34}$$

где  $n_c$  задается формулой (21).

## 6. Оценка времени установления и существования стационарного потока

Это время можно оценить так же, как и в работе [12]. Для этого необходимо учесть, что область с  $n < n_c$  в основном определяется гетерофазными флуктуациями. Следовательно, существующий поток устанавливается за время прохождения области  $\delta n_0$  вокруг критической точки, в которой регулярным тепловым потоком можно пренебречь, т. е.  $\left. \frac{\delta R_{\min}(n)}{\delta n} \right|_{n=n_c} = 0$ .

Ширина этой области  $\delta n_0$  равна

$$\delta n_0 = \left( -\frac{1}{2T_0} \frac{\delta^2 R_{\min}(n)}{\delta^2 n} \right)^{-1/2}. \tag{35}$$

Отсюда время установления стационарного потока

$$t \sim \frac{(\delta n_0)^2}{W_{n, n+1}}. \tag{36}$$

Время существования стационарного потока определяется условием, при котором время прохождения области  $\delta n_0$  в пространстве размеров за счет диффузии значительно меньше времени выхода из области вокруг критической точки  $\delta n_0$ , в результате движения критического размера  $n_c$ , т. е.

$$\frac{(\delta n_0)^2}{W_{n, n+1}} \leq \frac{\delta n_0}{\dot{n}_c}, \tag{37}$$

где  $\dot{n}_c = \frac{dn_c}{dt}$ .

В случае обратного равенства скорость движения критической точки существенна, так как со временем переохлаждение уменьшается. При этом вначале мы переходим к переходной стадии [7], а затем — к поздней стадии кристаллизации, которая изучена в [8].

Исследование, предложенное в этой статье, выполнено при частичной поддержке международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук Международного фонда возрождения (грант ISSEPSPU N 042062) и Российского фонда фундаментальных исследований (код № 93-03-5351).

### Список литературы

- [1] Физическое металловедение / Под ред. Р.У.Кана и П.Хаозена. Пер. с англ. под ред. О.В.Абрамова, А.В.Серебрякова. 3-е изд. М. (1987). Т. 2. 624 с.
- [2] Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердением / Пер. с англ. под ред. Л.С.Швиндлермана. М. (1987). 352 с.
- [3] Чернов А.А. Современная кристаллография. М. (1980). Т. 3. 407 с.
- [4] Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М. (1976). 256 с.
- [5] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М. (1984). 232 с.
- [6] Слезов В.В., Сагалович В.В. УФН 151, 1, 67 (1987).
- [7] Осипов А.В. ФТТ 36, 5, 1213 (1994).
- [8] Кукушкин С.А. ФТТ 27, 10, 2987 (1985).
- [9] Зельдович Я.Б. ЖЭТФ 12, 11/12, 525 (1942).
- [10] Shneidman V.A. Phys. Rev. A44, 2609 (1991).
- [11] Binder K., Stauffer D. Adv. Phys. 25, 343 (1976).
- [12] Слезов В.В., Шмельцер Ю. ФТТ 36, 2, 353 (1994).
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М. (1976). Т. 5. 548 с.