

Эволюция неоднородной структуры модельных натриево-силикатных стекол в процессе бинадального распада: исследование методом рентгеновского малоуглового рассеяния

© Т.Н. Василевская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tvasilevskaya@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 19 августа 2013 г.

В окончательной редакции 2 октября 2013 г.)

Исследована *in situ* кинетика бинадального распада в модельных стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ от начальной стадии до стадии переконденсации включительно. Установлен многостадийный характер пространственно-временной эволюции неоднородной структуры в процессе бинадального распада. Характерный размер областей фаз на каждой из стадий изменяется со временем по степенному закону $L \sim t^\beta$. Значения показателей степени β для различных стадий бинадального распада следующие: $1/20$ (флуктуационная), $1/2$ (стадия роста), 0 (переходная), $1/3$ (стадия переконденсации). Представлены распределения частиц по размерам для всех стадий бинадального распада.

1. Введение

Проблема фазовых переходов в конденсированных средах является одной из актуальных проблем физики твердого тела. В частности, это относится к описанию распада на фазы исходно гомогенных многокомпонентных сплавов и стекол.

Фазовые превращения первого рода, или процесс релаксации метастабильных состояний вещества, описываются теорией, последовательно развитой Фольмером и Вебером [1,2], Френкелем [3], Зельдовичем [4]. Поздняя стадия (стадия созревания или коалесценции) исследована Лифшицем и Слезовым [5]. Развитие теории и практики кинетики нуклеации и роста особенно актуально в настоящее время в связи с интенсивными исследованиями наноструктур. В работе [6] отмечается, что учет специфики фазового превращения (конденсация, вскипание, кристаллизация) оказался более простой задачей, чем разработка общей схемы описания кинетики зародышеобразования.

Известно [7], что в случае бинадального распада (БР) реализуется классическая кинетика зародышеобразования по механизму нуклеации и роста. В бинадальной области концентраций система считается устойчивой по отношению к ее слабым флуктуациям. Процесс БР связан с преодолением энергетического барьера: образование новых фаз метастабильного твердого раствора происходит путем флуктуационного зарождения в матрице частиц критического размера и последующего их роста. При этом конечные характеристики системы образующихся частиц новой фазы на одной стадии служат начальными характеристиками для другой. В процессе БР образуется полидисперсная система сферических капель с резкими границами раздела, как правило не связанных друг с другом.

В теоретических работах отмечалось, что частицы дисперсной фазы могут укрупняться со временем t за счет нескольких механизмов массопереноса, причем показатель степени β для размера L в соотношении $L \sim t^\beta$ может принимать различные значения: $\beta \approx 0$ для процессов, контролируемых упругими напряжениями и зависимостью эффективной межфазной поверхностной энергии от радиуса частиц [8]; $\beta = 1/2$ для процессов, контролируемых межфазной поверхностью [9]; $\beta = 1/3$ для механизма объемной диффузии [10].

Следовательно, определение зависимостей вида $L \sim t^\beta$ позволяет не только установить временной характер изменения размеров образующихся фаз, но и делать заключения о механизме массопереноса.

В работах [11,12], основанных на данных электронной микроскопии, при изучении фазового разделения стекол в бинадальной области концентраций было установлено, что средний размер частиц L на стадии роста пропорционален корню квадратному из времени $L \sim t^{1/2}$, а на стадии жидкостной переконденсации — корню кубическому из времени $L \sim t^{1/3}$. Между этими двумя стадиями авторами впервые наблюдалась короткая переходная стадия, где размер практически не меняется: $L \sim t^0$.

В реальной системе может наблюдаться ситуация одновременного действия нескольких механизмов массопереноса [13]. В таком случае система в процессе эволюции может переходить из одного промежуточного состояния в другое, и часто наблюдается замедленная кинетика БР, которая в ряде случаев проявляется в кажущейся остановке процесса. В литературе такая стадия получила название переходной, замедленной стадии диффузионного распада [8,14,15]. Известно, что кроме кажущейся остановки процесса на этом этапе рост частиц может действительно прекратиться на неопределенно

долгий промежуток времени. В системе стабилизируется устойчивое дисперсное состояние, известное как метастабильное „коллоидное равновесие“. Кинетическая теория такого состояния рассмотрена в монографии [13], посвященной микроскопической теории неоднородных структур.

Тем не менее механизм и кинетика БР остаются практически не изученными. До сих пор отсутствуют прямые экспериментальные данные, относящиеся непосредственно к самым начальным стадиям (начиная с флуктуационного зарождения в матрице частиц критического размера). Практически не исследован переходный период БР от стадии выделения фаз к стадии переконденсации.

Для решения этой проблемы оксидные стекла представляются исключительно удобным объектом исследования, поскольку в стеклах фазовое разделение часто происходит в области температур, где коэффициент взаимной диффузии мал, и в силу кинетических причин процесс перехода в двухфазное состояние оказывается сильно растянутым во времени, т.е. может длиться часы, сутки и дольше. В такой ситуации становится возможным детальное экспериментальное изучение всех стадий фазового разделения, включая начальную [16], а именно стадию флуктуационного зарождения частиц критического размера, способных к дальнейшему росту. Получаемые в результате таких исследований данные о кинетике фазовых переходов оказываются существенными не только для проблемы строения стекла, в силу общности механизма фазовых переходов в телах разной природы они в некоторой степени приобретают универсальное значение.

Возможность изучать закономерности фазового распада (ФР), его механизма и кинетики начиная с самых ранних стадий появилась благодаря развитию теории и техники метода рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУР) и других дифракционных методов. Цель этих работ состоит в проверке достоверности выводов теории и обнаружении новых фактов, необходимых для ее развития. РМУР — неразрушающий метод, применяемый для анализа размеров частиц и пор от 1 до 100 нм в различных материалах. Изучение сплавов — одна из важнейших областей приложения метода [17].

Настоящая работа, основанная на методе РМУР, посвящена экспериментальному аспекту решения указанных проблем.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве основных объектов исследования использованы стекла, принадлежащие к натриево-силикатной системе ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$), ставшей модельной для изучения процессов фазового разделения, хотя получение исходных однофазных образцов для этой системы затруднено.

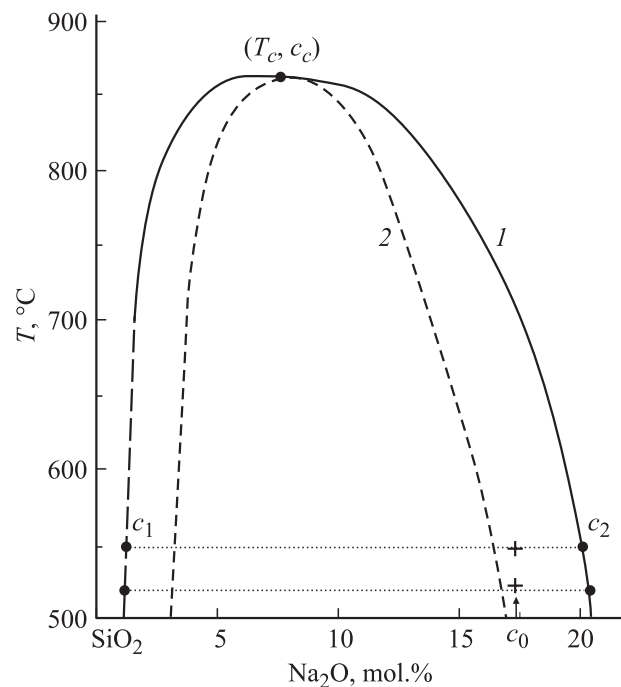


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с интервалом смешения. 1 — бинадаль ($f' = 0$), 2 — спинодаль ($f'' = 0$). При температурах 525 и 550°C изменение исходно однофазного расплава состава $c_0 = 17.5\%$ Na_2O сопровождается образованием новых фаз $c_1 = 1\%$ Na_2O и $c_2 = 20\%$ Na_2O .

Затвердевание исходных однофазных образцов со скоростью закалки 10^6-10^7 °C/min происходит в момент пролета и схлопывания капли расплава между двумя массивными металлическими плоскостями (так называемый способ „движущегося поршня и наковальни“). Плоскопараллельные образцы имели толщину около 0.1 мм и были пригодны для дальнейшего исследования, однако начальные параметры однофазных образцов обычно не тождественны.

Изучались стекла состава 17.5 mol.% $\text{Na}_2\text{O}-82.5$ mol.% SiO_2 (по анализу), для которого бинадальная температура равна 625°C, температура размягчения (стеклования) $T_g = 520$ ° [18]. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [7,16], на которой отмечены начальная c_0 и равновесные концентрации первой (высококремнеземной) фазы c_1 и второй фазы c_2 .

Кинетика бинадального распада изучалась в изотермическом режиме при температурах 525 и 550°C, т.е. в условиях, при которых процесс БР сильно заторможен и длится многие десятки часов. Согласно расчету по диаграмме состояния для состава 1 mol.% $\text{Na}_2\text{O}-99$ mol.% SiO_2 , относительный объем первой фазы $w_1 = 0.175$ для 525°C и $w_1 = 0.163$ для 550°C. Вторая фаза состава 20 mol.% $\text{Na}_2\text{O}-80$ mol.% SiO_2 имеет относительный объем $w_2 = (1 - w_1)$. Процесс достижения стадии переконденсации при данных температурах

длится от 10 до 2h соответственно, что позволяет достаточно детально изучать начальные стадии фазового разделения.

РМУР регистрировалось высокотемпературным (20–1200°C) рентгеновским дифрактометром с коллимационной системой по Кратки [19] при использовании первичного излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Область фиксируемых значений модуля волнового вектора $s = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ простиралась от 0.0083 до 0.65 \AA^{-1} (при изменении угла рассеяния 2θ от 0.12 до 10°). Длительность счета импульсов варьировалась в зависимости от величины измеряемой интенсивности, т. е. от угла рассеяния и стадии фазового распада. Измерения интенсивности РМУР осуществлялись с точностью $\pm 1\%$. Значения интенсивности $I(s)$ выражались в абсолютных электронных единицах (e.u.) (по отношению к интенсивности рассеяния одним свободным электроном). В качестве эталона использовалось особо чистое кварцевое стекло, для которого интенсивность рассеяния тепловыми флуктуациями плотности I_ρ равна 0.552 e.u./\AA^3 . Для устранения коллимационных искажений вводились необходимые поправки на высоту [20] и ширину [21] первичного пучка.

Исходный образец помещали в высокотемпературную вакуумируемую камеру установки и изучали при комнатной температуре для контроля однофазности в соответствии с условием Орнштейна–Цернике (OZ) [22]

$$I_{OZ}(s) = k_B T_0 / [(f''_0 + 2g_0 s^2) \rho_0], \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, f'' — вторая производная плотности свободной энергии по концентрации, g — положительный коэффициент, учитывающий существование градиентов концентрации. Величины f'' и g_0 отнесены к одной „молекуле“ исследуемого вещества — к одной формульной единице, ρ_0 — молекулярная плотность исходного однофазного раствора, состав которого задан средней молекулярной концентрацией ионогенного компонента c_0 . Ранее показано, что в процессе ФР при изотермическом прогреве плотность и вязкость однофазного раствора изменяются (увеличиваются) и достигают равновесных для данной температуры табличных значений [23].

Далее, после достижения температуры исследования T , *in situ* проводились измерения интенсивности рассеяния $I(s, t)$ РМУР при различных временах (от 5 min до нескольких суток) в изотермическом режиме непосредственно в камере установки.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Начальное состояние объектов исследования. Начальное состояние исходных объектов демонстрируется на рис. 2. Из него следует, что в длинноволновой области в соответствии с соотношением (1) [24] обратная интенсивность рассеяния I^{-1} для исходных образцов ведет себя как линейная функция s^2 .

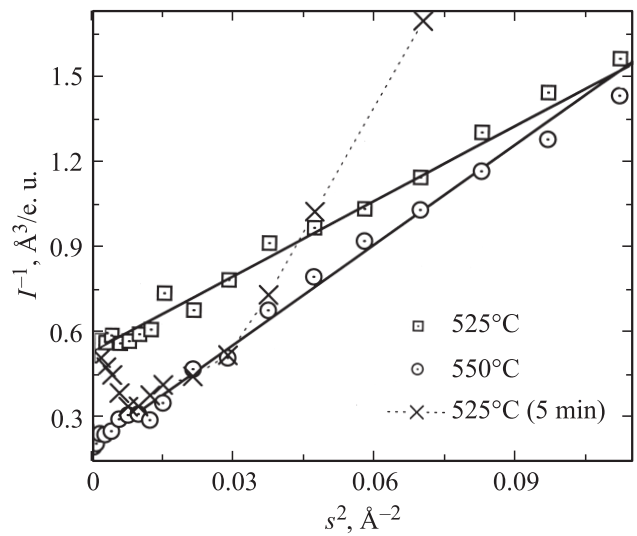


Рис. 2. Зависимости обратной интенсивности рассеяния I^{-1} от s^2 для исходных образцов при 525 и 550°C. Результаты нелинейной регрессии по методу наименьших квадратов, полученные для соотношения (1), показаны прямыми линиями. Представлена также зависимость I^{-1} от s^2 , полученная в случае изотермического прогрева при 525°C в течение 5 min.

Поскольку это соотношение описывает поведение интенсивности рассеяния на флуктуациях концентрации только при стабильном состоянии объекта, отсюда следует, что использованные в работе исходные образцы находились в однофазном или очень близком к нему состоянии. В исходных образцах присутствуют только флуктуации концентрации с угловой зависимостью типа OZ, закаленные от температур значительно выше критич-

Суммарная таблица исходных и определенных параметров исследованных образцов

Параметр	$T, ^\circ\text{C}$		
	525	550	
$\rho_0 f''_0, 10^{10} \text{ erg/cm}^3$	1835.86	726.22	
$\rho_0 g_0, 10^{-5} \text{ erg/cm}$	14851	19673.6	
T_0, K	2512	2488.96	
$I_\rho, \text{e.u./\AA}^3$	0.3597	0.3846	
χ^2	0.46	0.8	
$\xi_{OZ}, \text{\AA}$	4.04	7.36	
$L_{OZ}, \text{\AA}$	9.89	18.03	
$\beta = 1/20$	a_{20}	16.52	21.8
	t_{20}, h	0.006	0.02
	χ^2	0.145	0.150
$\beta = 1/2$	a_2	13.45	36.81
	t_2, h	0.13	0.09
	χ^2	1.60	0.009
$\beta = 1/3$	a_3	16.22	36.52
	t_3, h	1.003	0.257
	χ^2	0.008	0.009

ческой. Следовательно, условие однофазности исходных объектов соблюдено. Результат нелинейной регрессии по методу наименьших квадратов [25], полученный для соотношения (1), представлен на этом же рисунке. В соответствии с классическими представлениями Дебая [26] $\xi_{0Z}^2 = 2g/f'' = (L_{ZO})^2/6$, где ξ_{0Z} — радиус корреляций, L_{ZO} — корреляционная длина по Дебаю. Для 525°C нами получены следующие значения начальных параметров: $\xi_{0Z} = 4.04 \text{ \AA}$, $L_{ZO} = 9.89 \text{ \AA}$. В таблице приведены рассчитанные по соотношению (1) параметры для 525 и 550°C.

На рис. 2 приведена также зависимость I^{-1} от s^2 для 5 min изотермического прогрева при 525°C. Видно, что существенные отклонения от линейности в поведении интенсивности проявляются уже через 5 min после начала распада.

3.2. Эволюция неоднородной структуры в процессе фазового распада по бинодальному механизму. На рис. 3 для 525°C представлены типичные экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния I от модуля волнового вектора для начальных (рис. 3, *a*) и последующих (рис. 3, *b*) моментов времени t изотермического прогрева.

Непосредственно из РМУР-эксперимента можно получить изменение во времени размеров областей растущих фаз. Для этой цели используется такое общее понятие теории рассеяния неоднородными телами [7,27], как корреляционная длина L_{cor} , связанная с пространственной корреляционной функцией $\alpha(r)$ и интенсивностью рассеяния $I(s)$ соотношением

$$L_{\text{cor}} = 2 \int_0^{\infty} \alpha(r) dr = \left[\pi \int_0^{\infty} s I(s) ds \right] / \left[\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds \right] \quad (2)$$

(для однородных сферических частиц $3R = 2L_{\text{cor}}$).

Одна из задач работы — определение показателя β в алгебраических зависимостях вида $L(t) \approx at^\beta$. Вычисление L_{cor} связано с численным интегрированием функций $sI(s)$ и $s^2I(s)$ в пределах от нуля до бесконечности, в то время как эксперимент позволяет определять зависимость $I(s)$ в ограниченной области $s_{\text{min}} < s < s_{\text{max}}$. По этой причине выполнение закона Порода [7,27]

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [I(s)] = I_\rho(0) + C_4/s^4 \quad (3)$$

является необходимым для расчета интегральных характеристик и определения L_{cor} .

Методика определения $I_\rho(0)$ и C_4 основана на построении зависимости $s^4I(s)$ от s^4 . При достаточно больших s наблюдается линейная зависимость, по тангенсу угла которой определяются $I_\rho(0)$ и значение константы C_4 при $s = 0$. Не зависящие от s тепловые флуктуации плотности $I_\rho(0) = k_B T \rho^2 V \beta_T$, где ρ — электронная плотность образца, V — рассеивающий объем, $\beta_T = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T$ — изотермическая сжимаемость ($\beta_T = 1/K$, K — модуль объемной упругости

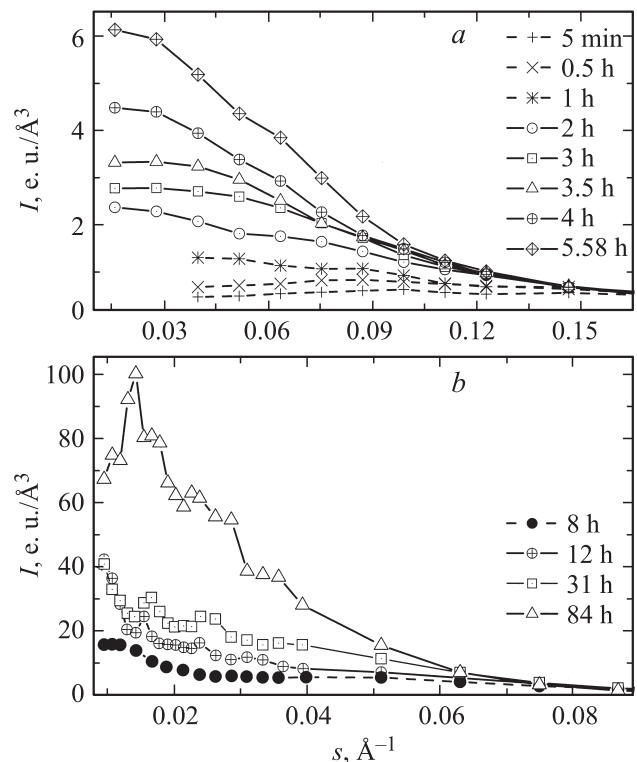


Рис. 3. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния I от модуля волнового вектора s для различных моментов времени t изотермического прогрева при 525°C. *a* — флуктуационная стадия ($\beta = 1/20$) и стадия роста ($\beta = 1/2$); *b* — переходная стадия ($\beta = 0$) и стадия перекоанденсации ($\beta = 1/3$).

или сжатия), при дальнейших расчетах вычитаются из кривой $I(s)$. Константа

$$C_4 = \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)] \cong 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S \quad (4)$$

пропорциональна суммарной поверхности рассеивающих частиц S и квадрату разности электронных плотностей ρ (рассеивающей частицы с ρ_1 и окружающей фазы с ρ_2). При выполнении условия (3) интегральные характеристики системы определяются достаточно надежно [28]. Кроме того, константа C_4 используется при расчетах функции распределения частиц по размерам $D_N(r)$ непосредственно на основании экспериментальной зависимости $I(s)$ при условии соблюдения закона Порода [27].

Было установлено, что для исследуемых образцов в коротковолновой области для „больших“ s соотношение (3) соблюдается для всех стадий распада, что продемонстрировано на рис. 4. Это обстоятельство позволило выполнить корректный расчет величин L_{cor} , несмотря на присутствие в выражении (2) интегралов с бесконечным верхним пределом. Для исходного состояния образца величина $L_{\text{cor}}(0)$ оказалась равной 11.45 Å, что близко к значению L_{0Z} , полученному по соотношению (1).

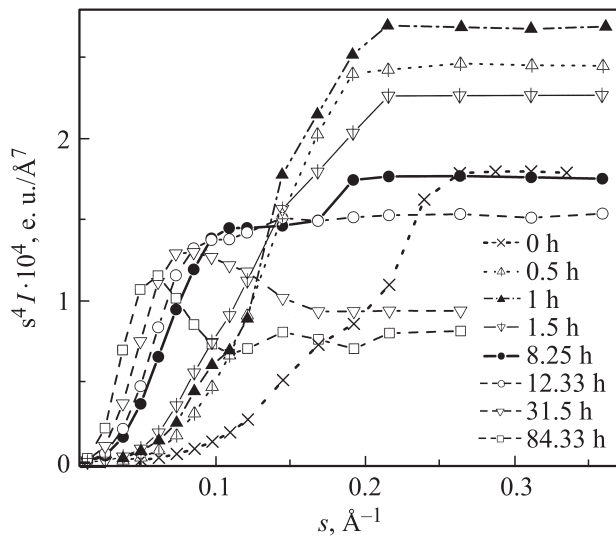


Рис. 4. Зависимости $s^4 I$ от s (закон Порода) для 525°C при различных временах изотермической выдержки.

Знаменатель выражения (2) — так называемый инвариант Порода Q — важнейшая интегральная характеристика интенсивности рассеяния, которая служит мерой полной рассеивающей способности объекта [7,27]

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds = 2\pi^2 V (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 w_1 w_2. \quad (5)$$

Инвариант Порода Q пропорционален квадрату разности средних электронных плотностей и относительным объемам фаз w_1 и w_2 , где $w_1 = V_1/V$ — доля объема, занимаемая первой фазой, $w_2 = V_2/V = (1 - w_1)$ — доля объема, занимаемая второй фазой.

На рис. 5 представлены временные зависимости полного интеграла рассеяния Q для 525 и 550°C. Начиная с некоторого момента времени зависимости $Q(t)$ стремятся к равновесным значениям: основной процесс выделения фаз заканчивается и система переходит в стадию переконденсации. Видно, что при повышении температуры от 525 до 550°C скорость процесса ФР значительно увеличивается.

На рис. 6 представлена кинетика изменения $L_{\text{кор}}$ для температур 525 и 550°C в логарифмических координатах. На рисунке отчетливо фиксируются четыре стадии бинаодального распада. Видно, что показатель β , равный значению тангенса угла наклона кривой зависимости $\lg L_{\text{кор}}$ от $\lg t$, изменяется со временем; следовательно, используя единое значение β , описать экспериментальные данные невозможно. С другой стороны, из этого же рисунка видно, что, являясь функцией времени, показатель β принимает постоянные значения на достаточно протяженных интервалах времени. В целом, показатель β последовательно приобретает значения, близкие к 1/20 (флуктуационная стадия), 1/2 (классическая стадия роста) [9], 0 (переходная стадия) [8] и 1/3

(стадия переконденсации) [10]. Видно, что при повышении температуры опыта от 525 до 550°C длительность стадий уменьшается весьма значительно. В таблице приведены параметры a_i , t_i и β_i , входящие в соотношение $L_{\text{кор}} \approx a_i (t - t_i)^{\beta_i}$, для 525 и 550°C.

Из сопоставления рис. 6 с рис. 5 видно, что процесс выпадения фаз приближается к равновесным значениям Q с наступлением стадии переконденсации. Это означает, что количество выпавшей фазы w_1 уже практически не изменяется. В дальнейшем происходит слияние частиц, или поглощение малых частиц большими. Стадия переконденсации при температурах 525 и 550°C достигается за 10 и 2 h соответственно.

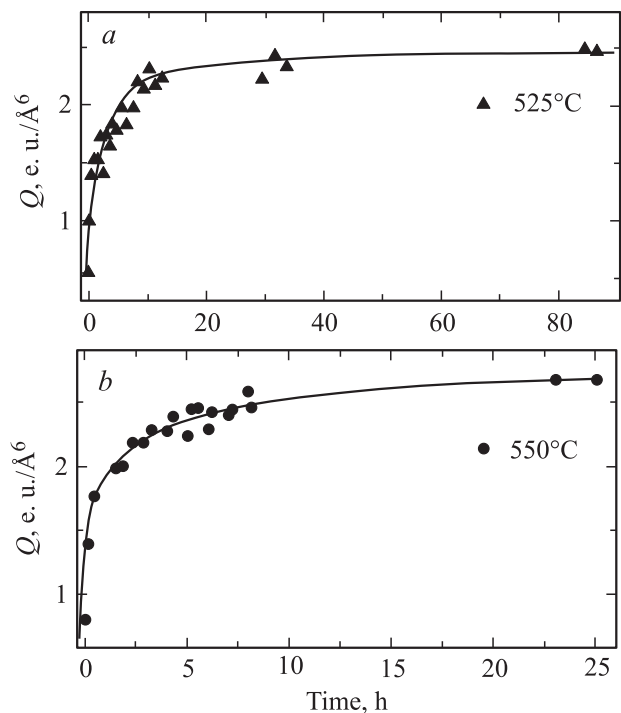


Рис. 5. Временные зависимости полного интеграла рассеяния Q (инвариант Порода). а — 525°C, б — 550°C.

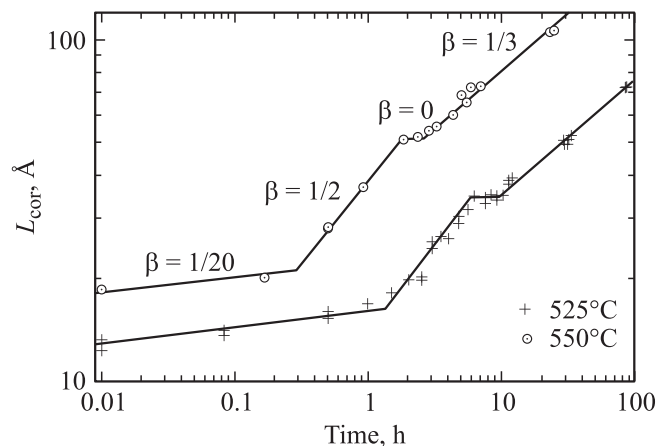


Рис. 6. Кинетика изменения корреляционной длины $L_{\text{кор}}$ для температур 525 и 550°C в логарифмических координатах.

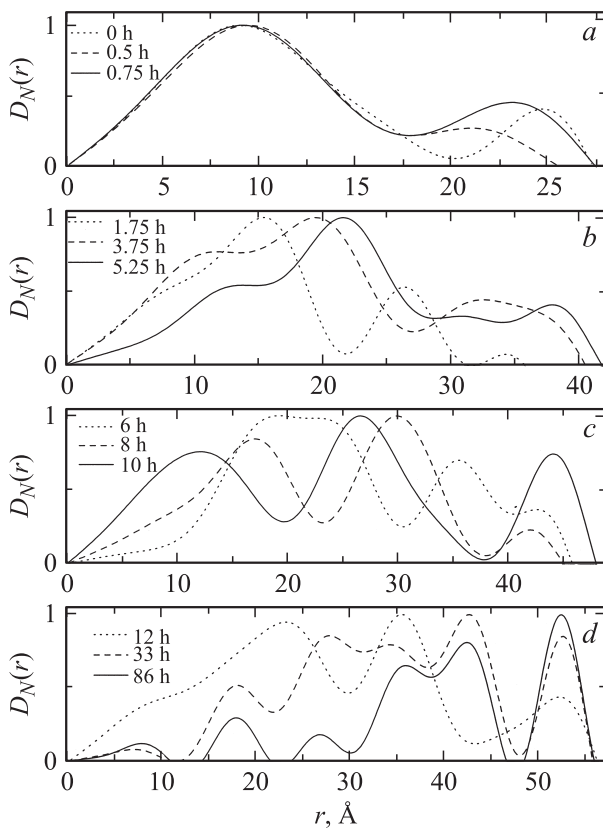


Рис. 7. Распределение $D_N(r)$ по радиусам r однородных сферических частиц для четырех стадий БР при различных временах изотермической выдержки при 525°C . *a* — флуктуационная стадия ($\beta = 1/20$), *b* — стадия роста ($\beta = 1/2$); *c* — переходная стадия ($\beta = 0$), *d* — стадия переконденсации ($\beta = 1/3$).

Ранее упоминалось, что в результате бинадального распада частицы выпадающей фазы представляют собой сферические капли с резкими границами раздела. С учетом этого обстоятельства осуществлен расчет распределения $D_N(r)$ частиц по радиусам r системы однородных шаров [29].

$$D_N(r) = \frac{\text{const}}{r^2} \int_0^\infty [s^4 I(s) - C_4] \times \left\{ \cos 2sr \left[1 - \frac{2}{(sr)^2} \right] - \frac{2 \sin sr}{sr} \left[1 - \frac{1}{2(sr)^2} \right] \right\} ds. \quad (6)$$

На рис. 7 приведены распределения по размерам для четырех стадий БР при различных временах изотермической выдержки при 525°C .

4. Обсуждение результатов

Рассмотрим более детально эволюцию системы в процессе БР.

1) Понятие самой начальной стадии, названной „флуктуационной“, было введено Филиповичем [30]. Ее отличительная особенность заключается в преимущественном увеличении амплитуды неоднородностей без существенного изменения их размеров. Естественно, что в этих условиях показатель β имеет экстремально малую, но, как показывает эксперимент, все же отличную от нуля величину.

Видно, что начальная стадия БР ($\beta = 1/20$) сопровождается слабым ростом значений L_{cor} выпадающей фазы (от 12 до 17 Å). В процессе этой стадии L_{cor} слабо изменяется по закону $L_{\text{cor}} \sim a_{20} t^{1/20}$ в течение 1.3 и 0.25 h для 525 и 550°C соответственно.

Известно, что форма кривых в области малых углов определяется зависимостью Гинье

$$I(s) = I_0 N n^2 \exp[-(sR)^2/3], \quad (7)$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка, N — число областей первой фазы, количество электронов в рассеивающей области $n = (\rho_1 - \rho_2)V_0$, V_0 — объем одной области радиуса R . Действительно, зависимости интенсивности рассеяния от s (рис. 3, *a*) для первой стадии симбатны. Форма кривых практически неизменна до 1 h. На рис. 7, *a* до 1 h наблюдается практически куполообразное (с максимумом при 7–10 Å) распределение мелких (< 25 Å) частиц по размерам с одним небольшим „плечом“ в интервале 17–27 Å. На начальной стадии происходит резкое увеличение инварианта Порода (рис. 5). Кроме того, на рис. 4 наблюдается значительный рост константы C_4 до 1 h. При слабом росте L_{cor} это обусловлено значительным увеличением числа N вновь образующихся частиц практически одного размера, которые вносят существенный вклад в межфазную поверхность.

Ранее при изучении ФР по спиноподобному механизму [16,31] нами была установлена аналогичная зависимость $L_{\text{cor}} \sim a_{20} t^{1/20}$. Этот результат подтверждает предположения Филиповича [7,30] о том, что и при спиноподобном распаде на первой стадии развивается капельная структура.

2) Вторая стадия — классическая стадия роста частиц [5,9] с зависимостью $L_{\text{cor}} \sim a_2 t^{1/2}$ — при температурах 525 и 550°C длится до 6.2 и 1.8 h соответственно.

Форма кривых на рис. 3, *a* при малых углах рассеяния значительно изменяется: зависимости интенсивности рассеяния от s становятся круче. В соответствии с (7) это свидетельствует об увеличении размеров R рассеивающих областей. Действительно, стадия роста частиц ($\beta = 1/2$) сопровождается укрупнением мелких частиц от 17 до 27 Å и появлением значительного числа крупных частиц. На рис. 7, *b* при 1.75 h в интервале 20–37 Å сформировались два дополнительных максимума (26.4 и 34 Å). К 6 h положение этих максимумов сдвигается (36 и 43 Å). Также наблюдается некоторое снижение плато Порода (рис. 4) для $t = 1.5$ h, что свидетельствует об уменьшении межфазной поверхности рассеивающих образований.

3) Самой актуальной и наименее изученной оказывается переходная стадия бинодального распада с $\beta = 0$. Поэтому рассмотрим особенности поведения системы в течение переходной стадии более подробно. Третья, переходная стадия с зависимостью $L_{\text{cor}} = \text{const}(\beta = 0)$ длится до 11 и 2.6 h при температурах 525 и 550°C соответственно.

Наступление переходной стадии сопровождается оригинальными процессами. Это особенно ярко демонстрируется особенностями зависимости $s^4 I(s)$ для $t = 8.25$ h. Наблюдаются два плато Порода (рис. 4), которые появляются в случае бидисперсности или при наличии в объекте большого числа одинаковых рассеивающих частиц в форме „матрешки“ или „розочки“ (аналогичный случай наблюдался нами ранее при изучении структуры пористых матриц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [32,33] и SiO_2 [34]) Подобные образования возникают в системе либо путем зарождения новых частиц на поверхности старых, либо путем соединения мелких частиц с более крупными. Действительно, если имеется частица с двумя характерными размерами $R_2 > R_1$, первое плато появляется, когда значение s достаточно велико, чтобы можно было „увидеть“ скачок плотности на границе большой частицы, но недостаточно велико, чтобы разрешить более мелкую структуру (т.е. $\pi/R_2 < s < \pi/R_1$). Когда $s = \pi/R_1$, соответствующая флуктуация плотности становится наблюдаемой, и первое плато нарушается. Однако, когда структура мелких частиц разрешена, при $s > \pi/R_1$ появляется второе плато (здесь $R_1 \sim 16 \text{ \AA}$, $R_2 \sim 28 \text{ \AA}$) [35].

В данном случае, как видно из рис. 4, первый линейный участок охватывает интервал изменения s от 0.11 до 0.17 \AA^{-1} . В этом интервале s , согласно закону Брэгга $sR = \pi$, мы можем „видеть“ большую частицу, или „матрешку“, только как целую частицу. Соответственно и суммарная поверхность этих образований меньше. Для больших значений s зависимость изменяется, так как за пределами $s > 0.17 \text{ \AA}^{-1}$ возникает возможность для разрешения более мелких структурных деталей. Второй участок охватывает интервал изменения s от 0.19 до 0.65 \AA^{-1} и вносит дополнительный вклад в общую поверхность раздела.

На рис. 7, с при 8 h наблюдаются три максимума (17, 30, 42 \AA) распределения $D_N(r)$ в интервале 10–45 \AA с периодом $\sim 12 \text{ \AA}$. К 10 h наблюдаются три более четко выраженных максимума (12, 27, 44 \AA) с периодом $\sim 16 \text{ \AA}$ в интервале 10–50 \AA .

При увеличении времени изотермического прогрева число этих мелкодисперсных частиц увеличивается, а также возникает значительное количество более крупных частиц — система становится полидисперсной. Таким образом, действительно, наблюдается стабилизация устойчивого дисперсного состояния, известного как метастабильное „коллоидное равновесие“. Однако, как установлено выше, наблюдается кажущаяся кинетическая остановка процесса $L_{\text{cor}} = a_3 t^0 = \text{const}$. Вероятно,

этот эффект связан с тем обстоятельством, что обычно определяется интегральная характеристика среднего размера частиц по всему рассеивающему объему. Естественно, что интеграл от такой полидисперсной системы частиц будет практически постоянен, особенно с учетом того, что общий объем выпадающей фазы на этих стадиях практически неизменен. Поэтому в данном случае в течение 5 h наблюдается кажущаяся кинетическая остановка процесса с $\beta = 0$. Переходная стадия путем сближения частиц и создания значительной полидисперсности подготовила систему к стадии переконденсации, где уже реализуются механизмы объемной диффузии с $\beta = 1/3$ [10].

4) В течение стадии переконденсации частицы дисперсной фазы укрупняются уже за счет слияния мелких частиц с крупными (рис. 7, d). Хорошо видно, что количество мелких частиц в период с 12 до 86 h значительно уменьшается.

В то же время на исходных кривых интенсивности рассеяния $I(s)$ наблюдается ряд интерференционных максимумов (рис. 3, b), что может свидетельствовать о некотором упорядочении: крупные частицы располагаются на определенном расстоянии d друг от друга. Более того, эти максимумы постепенно сдвигаются к малым s , что указывает на увеличение этих расстояний со временем. Так, для 31 h наблюдаются $d_1 = 265 \text{ \AA}$ и $d_2 = 380 \text{ \AA}$. А для 84 h изотермического прогрева эти значения увеличиваются до 310 и 445 \AA соответственно.

Радиус действия более крупных частиц увеличивается: они захватывают вокруг себя большее пространство. Одновременно, естественно, уменьшается величина общей поверхности раздела, что проявляется в уменьшении величины плато Порода. Наличие максимума на зависимости $s^4 I(s)$ для времен более 31 h свидетельствует о появлении большого числа частиц одинакового размера.

Одновременно частицы укрупняются, что приводит к смещению максимумов в сторону малых s и уменьшению поверхности раздела частиц (рис. 4). Это также демонстрируется изменением со временем функции распределения частиц по размерам $D_N(r)$.

Видно, что число мелких частиц с $r < 40 \text{ \AA}$ со временем значительно уменьшается. Происходит трансформация структуры системы путем увеличения числа крупных частиц за счет значительного поглощения числа мелких. В то же время система все еще полидисперсна.

Итак, в работе не только получены новые факты, необходимые для развития теории ФР, но и в количественной форме подтвержден ряд фундаментальных положений современных теорий ФР.

5. Заключение

Использование метода РМУР дает уникальную возможность не только изучать пространственно-временные закономерности изменения размеров областей неоднородностей, но и непосредственно из зависи-

мости интенсивности рассеяния от волнового вектора (угла рассеяния) рассчитывать функции распределения частиц по размерам, что чрезвычайно важно для понимания сути всего многостадийного процесса фазового распада. Поэтому воспроизведение практически полной картины эволюции неоднородной структуры при бинальном распаде представляется нам важным этапом для развития общей теории фазового распада. Особенно это относится к полученным впервые экспериментальным данным о начальных периодах фазового распада и исследованию переходного периода распада. Наиболее примечательными, по-видимому, являются значения $\beta \sim 1/20$, отсутствующее в современных теориях фазового разделения, и исследованная переходная стадия бинального распада с $\beta = 0$.

В заключение отметим, что исследования наноструктуры сплавов и стекол имеют большое практическое значение прежде всего потому, что возникающие в сплавах выделения фаз существенным образом влияют на их физические свойства: прочность, теплопроводность, электрическое сопротивление, магнитную восприимчивость и др. Актуальное значение для практических целей имеет также проблема „замедления“ ФР, или стабилизации определенной фазы, в условиях, не являющихся равновесными. С такой проблемой сталкиваются, например, при закалке стали. Этот вопрос также частично связан с общей теорией ФР.

Список литературы

- [1] M. Volmer, A. Weber. *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [2] М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 208 с.
- [3] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука. Л. (1975). 592 с.
- [4] Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
- [5] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ФТТ* **1**, 1401 (1959).
- [6] В.В. Слезов, П.Н. Остапчук. *ФТТ* **53**, 3, 544 (2011).
- [7] Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Н. Филипович. Явления ликвации в стеклах. Наука, Л. (1974). 219 с.
- [8] K. Tsumuraya, Y. Miyata. *Acta. Met.* **31**, 3, 437 (1983).
- [9] G.Z. Wagner. *Z. Elektrochem.* **65**, 581 (1961).
- [10] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
- [11] D.G. Burnett, R.W. Douglas. *Phys. Chem. Glass.* **11**, 125 (1970).
- [12] G.F. Neilson. *Phys. Chem. Glass.* **13**, 70 (1972).
- [13] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. Изд-во МГУ, М. (1987). 333 с.
- [14] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. *УФН* **151**, 31 (1987).
- [15] M. Marder. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 27, 2953 (1985).
- [16] Т.Н. Василевская, Н.С. Андреев. *ФТТ* **53**, 11, 2138 (2011).
- [17] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [18] О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. Наука, Л. (1973). 444 с.
- [19] В.В. Голубков, А.П. Титов, Е.А. Порай-Кошиц. *ПТЭ* **1**, 215 (1975).
- [20] Б.М. Щедрин, Л.А. Фейгин. *Кристаллография* **11**, 159 (1966).
- [21] T.R. Taylor, P.W. Schmidt. *Acta Phys. Austr.* **25**, 293 (1967).
- [22] L.S. Ornstein, F. Zernike. *Proc. Acad. Sci. (Amsterdam)* **19**, 1321 (1917).
- [23] O.V. Mazurin, G.P. Roskova, V.P. Kluyev. *Discus. Faraday Soc.* **50**, 191 (1970).
- [24] М.А. Анисимов. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Наука, М. (1987). 270 с.
- [25] P.R. Bevington. *Data reduction and error analysis for the physical sciences.* McGraw-Hill, N.Y. (1969).
- [26] P. Debye, H. Coll, D. Woermann. *J. Chem. Phys.* **32**, 3, 939 (1960).
- [27] Д.И. Свергун, Л.Ф. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [28] G. Porod. *Kolloid Z.* **125**, 51 (1952).
- [29] I.S. Fedorova, P.W. Schmidt. *J. Appl. Cryst.* **11**, 405 (1978).
- [30] В.Н. Филипович. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **3**, 6, 993 (1967).
- [31] Т.Н. Василевская, Н.С. Андреев. *ФХС* **22**, 710 (1996).
- [32] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. *ФТТ* **38**, 3129 (1996).
- [33] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. *Неорганические материалы* **31**, 754 (1995).
- [34] Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова. *ФТТ* **51**, 12, 2386 (2009).
- [35] S. Ciccariello, J. Goodisman, H. Brumberger. *J. Appl. Cryst.* **21**, 117 (1988).