

Фазовые превращения в конденсированных средах при конечной скорости образования метастабильного состояния

© В.В. Слезов

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“,
61108 Харьков, Украина

E-mail: abyzov@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 13 марта 2002 г.)

Рассмотрено влияние конечной скорости образования метастабильного состояния на кинетику фазового перехода первого рода. Получены условия, которые определяются параметрами рассматриваемой системы и скоростью охлаждения, при которых можно считать образование метастабильного состояния мгновенным, когда процесс зародышеобразования происходит в конце интервала охлаждения, или медленным, когда интервал времени интенсивного образования зародышей новой фазы находится внутри интервала охлаждения. Получено уравнение, определяющее время и соответственно температуру, в малой окрестности которой происходит стадия зародышеобразования появляющейся фазы, при которых происходит интенсивное зародышеобразование частиц новой фазы. Соответственно этой температуре определяются и все остальные параметры, от которых зависит кинетика начальной и переходной стадии фазового перехода.

В качестве примера приведены все соотношения для слабого твердого раствора.

Практически во всех работах, посвященных начальной стадии зарождения частиц новой фазы, образование метастабильного состояния считается мгновенным [1–15]. В данной работе исследуются реальные условия получения метастабильного состояния рассматриваемой системы при охлаждении. Показано, что в зависимости от термодинамических параметров системы и скорости охлаждения зарождение новой фазы и, соответственно, ее дальнейшая эволюция во времени могут определяться метастабильностью, образующейся в конце интервала охлаждения или внутри этого интервала. Первый случай можно считать „мгновенным“ образованием метастабильности в конце интервала охлаждения. Второй случай можно определить как „медленное“ охлаждение.

В качестве примера рассмотрим переход достаточно слабого твердого раствора из равновесного состояния в метастабильное с понижением исходной температуры T_0 до некоторого конечного значения T_f за время t_f . В этом случае начало интенсивного образования частиц новой фазы может начаться либо после окончания понижения температуры, либо в момент времени $t^* < t_f$ внутри интервала времени понижения температуры, когда создаются наиболее благоприятные условия (наименьший барьер) для перехода системы в дисперсионное состояние. Реализация того или другого случая определяется параметрами системы и скоростью перевода системы в метастабильное состояние. В первом случае $t_f < t^*$ образуется метастабильное состояние, соответствующее конечной температуре, после чего начинается собственно распад метастабильного состояния. Такой процесс соответствует мгновенному образованию метастабильного состояния. При достаточно медленном понижении температуры нужно определять время t^* начала интенсивного образования частиц новой фазы и со-

ответствующую величину метастабильности. В таких условиях все характеристики стадии зарождения частиц новой фазы будут определяться другими параметрами по сравнению с мгновенным переходом в метастабильное состояние.

Как показано в работе [13], все формулы, полученные при мгновенном образовании метастабильного состояния, применимы, если выполняется определенная иерархия характерных времен

$$t_{\text{rel}} = \frac{5}{3} \frac{a^2}{D\alpha c_0} \cdot \frac{n_c^{2/3}}{\beta} \ll t_N = \sqrt{2} \frac{a^2}{D\alpha} \cdot c_0^{1/4} \cdot T_0^{-1/4}. \quad (1)$$

Это условие практически всегда выполняется. t_N — интервал времени интенсивного зародышеобразования частиц новой фазы, t_{rel} — интервал времени установления квазистационарного состояния в области размеров $1 \leq n \leq n_c$, n — число атомов примеси в частице новой фазы, n_c — число атомов примеси в частице критических размеров, т.е. в частице новой фазы, находящейся в равновесии с твердым раствором в данный момент времени; a — расстояние между узлами решетки матрицы, D — коэффициент диффузии примеси в решетке, α — число, $0 \leq \alpha \leq 1$, учитывающее различие последнего прыжка из матрицы на частицу новой фазы атома примеси от прыжка в объеме матрицы, c_0 — начальная концентрация примеси в матрице, $\beta = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma a^3}{T_f}$, σ — межфазное поверхностное натяжение, $n_c = \beta^3 \cdot (\ln \frac{c_0}{c_\infty})^{-3}$, c_∞ — равновесная концентрация примеси при конечной температуре [13], $c_0 = e^{-Q/T_0}$ — начальная концентрация примеси в твердом растворе, T_0 — температура, при которой твердый раствор с данной начальной концентрацией при понижении температуры становится насыщенным. От этой температуры ведется отсчет метастабильного (пересыщенного) состояния твердого раствора, $c_\infty = e^{-Q/T_f}$ — равновес-

ная концентрация примеси в твердом растворе после охлаждения до температуры T_f . I_0 — поток частиц новой фазы в пространстве размеров через критическую точку в единицу безразмерного времени $\tau = \frac{Dt}{a^2}$ на узел решетки матрицы (формула (19) в [13]),

$$I_0 = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sqrt{\beta} \cdot \alpha c_0^2 \cdot \exp \left[-\frac{\beta^3}{2} \frac{1}{\left(\ln \frac{c_0}{c_\infty} \right)^2} \right], \quad (2)$$

где $\frac{\beta^3}{2} \left(\ln \frac{c_0}{c_\infty} \right)^{-2} = \Delta\Phi(n_c)$ — изменение термодинамического потенциала слабого раствора при образовании частицы новой фазы критического размера. Условие „мгновенного“ образования метастабильного состояния можно записать в виде

$$t_{\text{rel}} \ll t_N \ll t_f. \quad (3)$$

1. Медленное охлаждение

Рассмотрим теперь достаточно медленное охлаждение. Оно выполняется при условии

$$t_{\text{rel}} \ll t_N \ll t^* \ll t_f, \quad (4)$$

где t^* — время начала интенсивного зародышеобразования частиц новой фазы. Поток частиц новой фазы на узел решетки в единицу времени есть [13]

$$I = \frac{D}{a^2} I_0 \sim \exp \left(-\frac{Q_D}{T} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\beta^3(T)}{2} \frac{1}{\left(\ln \frac{c(t)}{c_\infty(T)} \right)^2} \right). \quad (5)$$

В формуле (2) для „мгновенного“ образования пересыщенности при условии (4) нужно заменить начальную концентрацию в твердом растворе на текущую. Это связано с тем, что в рассматриваемых условиях поток частиц новой фазы в пространстве размеров подстраивается не только к температуре в данный момент времени, но и к концентрации примеси, которая также изменяется со временем, так как часть атомов примеси уходит в частицы новой фазы. Эти два процесса — изменение концентрации примеси со временем $c(t)$ и изменение с температурой равновесной концентрации $c_\infty = c_\infty(T(t))$ — должны учитываться одновременно. Их изменение во времени и приводит к появлению временной области $t^* \gg t_N$, в которой интенсивность зародышеобразования новой фазы максимальна.

Как видно из (5), начало интенсивного зародышеобразования новой фазы с экспоненциальной точностью определяется наименьшим значением показателя экспоненты в (5), которое определяется соотношением

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{Q_D}{T(t)} + \frac{\beta^3(T(t))}{2} \cdot \left(\ln \frac{c(t)}{c_\infty(T(t))} \right)^{-2} \right] \Big|_{t=t^*} = 0. \quad (6)$$

В результате дифференцирования получим уравнение для t^* и соответственно для $T^* = T(t^*)$

$$\frac{d\varphi}{dt} \Big|_{t=t^*} = \left[n_c^{*-1} \cdot \frac{Q_D}{(T^*)^2} + \frac{3}{2} \left(\ln \frac{c^*}{c_\infty^*} \right) \times \frac{1}{T^*} - \frac{Q}{(T^*)^2} \right] \cdot \frac{dT}{dt} \Big|_{t=t^*}. \quad (7)$$

В уравнении (6) после дифференцирования положим $c^*(t^*) = c_0 = \exp(-\frac{Q}{T_0})$, что, как показано в [13], можно делать в силу очень сильной экспоненциальной зависимости интенсивности зародышеобразования от пересыщенности и соответственно малого изменения концентрации за время интенсивного зародышеобразования. В (7) обозначено $n_c^* = \beta^3(T^*) \left(\ln \frac{c^*}{c_\infty(T^*)} \right)^{-3}$, $c_\infty(T^*) = \exp(-\frac{Q}{T^*})$, $c^* \cong c_0 = \exp(-\frac{Q}{T_0})$, $\frac{d\varphi}{dt} \Big|_{t=t^*} = -\frac{1}{c^*} \frac{dc}{dt} \Big|_{t=t^*}$, согласно [13] имеем

$$\frac{d\varphi}{dt} \Big|_{t=t^*} = \frac{8n_c^*}{c^*} I = \sqrt{\frac{3\beta^*}{2\pi}} \alpha c_0 8n_c^* \frac{D(T^*)}{a^2} \times \exp \left[-\frac{\beta^{*3}}{2} \left(\ln \frac{c_0}{c_\infty^*} \right)^{-2} \right]. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), получим уравнение для определения $x = \frac{T^*}{T_0}$

$$\sqrt{\frac{3\beta^*}{2\pi}} \alpha c_0 8\beta_0^3 \left(\frac{T_0}{Q} \right)^3 \frac{1}{(1-x)^2} \frac{1}{\sqrt{x}} \frac{D_0}{a^2} \times \exp \left[-\frac{Q_D}{T_0} \frac{1}{x} \right] \exp \left[-\frac{\beta_0^3}{2} \left(\frac{T_0}{Q} \right)^2 \frac{1}{x(1-x)} \right] = \frac{Q}{T_0} \frac{1}{x^2} \left(x - \frac{1}{3} - \frac{2}{3} \frac{Q_D}{Q} \frac{1}{n_c^*} \right) \left(-\frac{1}{T_0} \frac{dT}{dt} \right) \Big|_{t=t^*}. \quad (9)$$

Здесь $\beta_0 = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma a^2}{T_0}$, $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{T^*}) = D_0 \exp(-\frac{Q}{T_0} \frac{1}{x})$. Как правило, $\frac{Q_D}{Q} < 1$, $n_c^* \gg 1$. Перепишем (9) в виде

$$\frac{x^{3/2}}{(1-x)^3(x-1/3)} \exp \left[-\frac{\beta_0^3}{2} \left(\frac{T_0}{Q} \right) \right] \times \frac{1}{x(1-x)^2} - \frac{Q_D}{T_0} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \Big] = \frac{\tilde{t}}{t_d}, \quad (10)$$

где $\tilde{t} = \frac{3}{16} \frac{a^2}{D(T_0)} \frac{1}{\alpha c_0} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \beta_0^{-7/2} \left(\frac{Q}{T_0} \right)^4$, $t_d = -\left(\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right)^{-1}$ — характерное время понижения температуры. Найдем

теперь решение уравнения (10). Как видно из этого уравнения, его корни при любой величине правой части лежат в интервале

$$1/3 < x < 1. \quad (11)$$

С учетом (3) и (4) имеет место „мгновенное“ охлаждение, если выполняется условие

$$x_f > x < 1/3. \quad (12)$$

Условие (12) означает, что наименьшее значение показателя экспоненты в формуле (5), определяемое значением температуры $T^* = T_0 \cdot x$ из (10), не достигается, и интенсивное зародышеобразование происходит в конце охлаждения при температуре $T_f = T_0 \cdot x_f$, при которой показатель экспоненты в (5) является минимальным в интервале $T_f \leq T \leq T_0$. Таким образом, начальная метастабильность определяется конечной температурой T_f , т.е. совпадает с максимально возможной в данных условиях.

Медленное охлаждение означает, что интенсивное зародышеобразование успевает произойти внутри интервала охлаждения. Это соответствует условию

$$1/3 \leq x_f \leq x. \quad (13)$$

Таким образом, сравнение корня уравнения (10) x с условиями (12) и (13) указывает, когда происходит зарождение частиц новой фазы: в конце охлаждения или внутри интервала охлаждения. Во втором случае будут существенно другие параметры стадии зарождения и перехода к более поздней стадии. Они определяются значением x , а не x_f . Поскольку создаваемая в конце охлаждения метастабильность в любом случае одна и та же, при достаточно больших временах возможно выпадение частиц новой фазы одного и того же количества избыточного вещества. При этом кинетика стадии зарождения и переходной стадии будет определяться скоростью охлаждения и может существенно отличаться от кинетики при „мгновенном“ охлаждении. Поздняя стадия (коалесценция) будет одинаковой, но, как показано в [18], ее начало зависит от предыстории процесса и сдвигается соответственно во времени. Система, как показано в [18], на поздней стадии „забывает“ свою предысторию и кинетику прихода к ней.

В общем виде конкретные значения корней уравнения (10) можно записать в предельных случаях. Для этого заметим, что максимальное значение по x в правой части определяется множителем $(x - \frac{1}{3})^{-1}$. Величина второго множителя $\frac{x^{3/2}}{(1-x)^3} \times \exp[-\frac{\beta_0^3}{2} (\frac{T_0}{Q})^2 \frac{1}{x(1-x)^2} - \frac{Q_D}{T_0} (\frac{1}{x} - 1)] = \alpha$ максимальна и значительно меньше единицы с хорошей точностью в точке $x = 1/3$

$$\alpha = \frac{3\sqrt{3}}{8} \exp \left[-\frac{27}{8} \beta_0^3 \left(\frac{T_0}{Q} \right)^2 - 2 \frac{Q_D}{T_0} \right] \ll 1. \quad (14)$$

Отсюда следует, что корень уравнения (10) при $\frac{\tilde{t}}{t_d} \gg \alpha$ близок к 1/3. Уравнение (10) в этом случае принимает вид

$$\frac{\alpha}{x - 1/3} = \frac{t}{t_D}; \quad x = 1/3 + \alpha \left(\frac{\tilde{t}}{t_D} \right)^{-1}. \quad (15)$$

В другом предельном случае $\frac{\tilde{t}}{t_d} \ll \alpha$ нужно сначала прологарифмировать уравнение (10) и оставить главные члены. Тогда получим:

$$(1-x)^2 = \frac{\beta_0^3}{2} \left(\frac{T_0}{Q} \right)^2 \left(\ln \frac{t_d}{\tilde{t}} \right)^{-1};$$

$$x = 1 - \left[\frac{\beta_0^3}{2} \left(\frac{T_0}{Q} \right)^2 \left(\ln \frac{t_d}{\tilde{t}} \right)^{-1} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Приближенное уравнение дает корень в допустимом интервале значений, если

$$\frac{\tilde{t}}{t_d} < \exp \left[-\frac{9}{8} \frac{\beta_0^3}{2} \left(\frac{T_0}{Q} \right)^2 \right] \approx \alpha. \quad (17)$$

Таким образом, зная параметры системы β_0 , T_0 , Q , Q_D , \tilde{t} и интенсивность охлаждения, из (10) можно найти параметры системы, определяющие стадию зарождения частиц новой фазы $\beta(x)$, $n_c(x)$ ($x = \frac{T^*}{T_0} < x_f = \frac{T_f}{T_0}$) и соответственно переходную стадию. После определения этих параметров все характеристики кинетики стадии зарождения и переходной стадии могут быть получены подстановкой этих параметров в соответствующие формулы, полученные для „мгновенного“ охлаждения в работах [13,15]. В результате находим, что чем медленнее охлаждение ($\frac{\tilde{t}}{t_d} \rightarrow 0$), тем меньше зарождается частиц новой фазы и тем медленнее развивается во времени процесс распада метастабильной системы. Таким образом, скорость охлаждения может существенно влиять на кинетику фазового превращения первого рода при временах, когда еще не достигнута поздняя стадия распада (коалесценция) [16,17].

В заключение отметим, что подобный подход применим и к более сложным системам, где учитывается взаимодействие примесей в твердом растворе или рассматриваются многокомпонентные системы [19,20]. Некоторые из них будут рассмотрены в дальнейшем.

Автор выражает благодарность Л.А. Максимова за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Ю.В. Михайлова, Л.А. Максимов. ЖЭТФ **59**, 1368 (1970).
- [2] M. Volmer. Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkorff, Dresden (1933). [М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы. Наука (1986)].
- [3] R. Becker, W. Döring. Ann. Phys. **24**, 719 (1935).

- [4] K. Binder, D. Strauffer. *Adv. Phys.* **25**, 343 (1976).
- [5] H. Trinkaus, H. Yoo. *Phil. Mag.* **A55**, 269 (1987).
- [6] H. Wiedersich, J. Katz. *Adv. Colloid Interface Sci.* **10**, 33 (1979).
- [7] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. *Коллоид. журн.* **46**, 3, 460 (1984).
- [8] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. *ТМФ* **80**, 3, 4181 (1979).
- [9] J. Katz, M. Donohul. *Adv. Chem. Phys.* **40**, 137 (1979).
- [10] V.V. Slezov. *Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solutions. Sov. Scientific Reviews* (1995). Vol. A17.
- [11] В.В. Слезов, Ю.П. Шмельцер. *ФТТ* **36**, 2, 353 (1994).
- [12] V.V. Slezov, J.P. Schmelzer. *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 243 (1994).
- [13] В.В. Слезов, Ю.П. Шмельцер. *ФТТ* **39**, 12, 2216 (1997).
- [14] В.В. Слезов. *Металлофизика. Новейшие Технологии* **22**, 7, 31 (2000).
- [15] В.В. Слезов, Ю.П. Шмельцер. *ФТТ* **43**, 6, 1101 (2001).
- [16] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **35**, 475 (1958).
- [17] I.M. Lifshitz, V.V. Slezov. *J. Phys. Chem. Sol.* **19**, 35 (1961).
- [18] V.V. Slezov. *J. Phys. Chem. Sol.* **39**, 367 (1978).
- [19] В.В. Слезов, Я.Ю. Ткач, Ю.П. Шмельцер. *ФТТ* **37**, 10, 3212 (1995).
- [20] V.V. Slezov, Ya.J. Tkach, J. Semelzer. *J. Phys. Chem. Sol.* **105**, 18, 8340 (1996).