

©1994

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ДИФФУЗИОННОГО РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА

В.Слезов, Ю.Шмельцер¹

Исследована начальная стадия нуклеации в твердых растворах. Указан способ получения коэффициентов в кинетическом уравнении. Получены на начальной стадии потоки жизнеспособных зародышей новой фазы для нескольких не рассмотренных ранее случаев.

Как известно, начальная стадия образования новой фазы или, другими словами, гомогенная теория нуклеации или зародышеобразования для одноатомных веществ хорошо разработана. Эта теория изложена в многочисленных работах [1] и вошла уже в монографическую литературу [2]. В общем случае она описывается разностным уравнением. Если же самый начальный этап фазового превращения прошел и главную роль играют частицы новой фазы, содержащие большое число атомов, то с достаточной точностью можно в теории, как известно, перейти к обычным дифференциальным уравнениям. В этой работе мы рассмотрим нуклеацию частиц новой фазы сложного стехиометрического состава и другие не рассмотренные ранее случаи нуклеации. Для описания таких процессов требуется существенная модернизация существующей теории.

1. Кинетическое уравнение для образования зародышей новой фазы

Так как будем рассматривать образование новой фазы в материалах с хорошей теплопроводностью, то источники тепла, связанные с переходом атомов из одной фазы в другую, практически не изменяют температуру твердого раствора. Следовательно, с достаточной точностью процесс нуклеации в таких материалах можно считать изотермическим. Поглощение или испускание атомов или групп атомов, составляющих молекулу, которые представляют собой структурные элементы в зародыше стехиометрического соединения, происходит по-одиночке. Действительно, если вероятность поглощения или испускания групп атомов за время Δt есть $W\Delta t$, а двух или более — есть $(W\Delta t)^n$, $n > 2$ (где W — вероятность в единицу времени испускания или поглощения), то при $\Delta t \rightarrow 0$ можно ограничиться процессом

¹ Университет, г.Росток, Германия.

первого порядка. Таким образом, кинетическое уравнение имеет стандартный вид

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

где f — функция распределения зародышей новой фазы, в момент времени содержащей n структурных элементов на число узлов, равных одному структурному элементу; $W_{n,n+1}$, $W_{n-1,n}$ — вероятность в единицу времени присоединить одну группу атомов (структурный элемент) и из n и $n-1$ перейти в состояние $n+1$, n ; $W_{n,n-1}$, $W_{n+1,n}$ — вероятность испускать в единицу времени одну группу атомов и перейти в состояние $n-1$ и n .

Уравнение (1) можно переписать, как известно, в виде обычного уравнения непрерывности, введя потоки I_n

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

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

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

2. Отношение вероятностей испускания и поглощения группы атомов, составляющих структурный элемент (молекулу) зародыша новой фазы стехиометрического состава

Заметим, что частицы новой фазы твердого раствора в зависимости от их размеров, как известно, можно разделить на две категории: частицы с числом структурных элементов $n < n_{cr}$, для которых твердый раствор не насыщен, и с $n > n_{cr}$, для которых раствор пересыщен. В первом случае выпадающая фаза растворяется, во втором случае — растет. Частицы с $n = n_{cr}$ находятся в равновесии с твердым раствором данного состава.

Рассмотрим частицы с размерами $n < n_{cr}$. Тогда, поскольку раствор для них не насыщен, они находятся в тех же условиях, что и гетерогенные флуктуации. Это означает, что коэффициенты испускания $W_{n,n}$ и поглощения $W_{n,n+1}$ те же самые, что и для гетерогенных флуктуаций в равновесных условиях. Для гетерогенных флуктуаций $f(n)$ пригодно кинетическое стационарное уравнение, из которого определим вид отношения кинетических коэффициентов, зная вид гетерофазных флуктуаций. Отсюда следуют их отношения с учетом вида функции распределения для для гетерогенных флуктуаций

$$f(n) = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi(n)}{T}\right)$$

где

$$\Delta\Phi(n) = n \left(\mu^s - \sum_i \nu_i \mu_i \right) + \frac{4\pi}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \omega^s \right)^{2/3} n^{2/3} \sigma$$

$\Delta\Phi(n)$ — работа образования такой флуктуации в ненасыщенном растворе. Другими словами, $\Delta\Phi(n)$ — разность термодинамических потенциалов группы атомов в новой фазе с учетом поверхностной энергии и в твердом растворе.

Подставляя вид гетерофазных флуктуаций в стационарное уравнение, получим

$$\frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} = \frac{f(n+1)}{f(n)} = \exp\left(\frac{\mu^T - \mu^s(n)}{T}\right),$$

$$f(n) = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi(n)}{T}\right), \quad \mu^s = \mu_s^0 + \frac{8\pi}{3} \left(\frac{3}{4\pi}\omega^s\right)^{2/3} \sigma n^{-1/3}, \quad (3)$$

$\mu_s(n)$ — химический потенциал новой фазы с учетом поверхностной энергии; μ_s^0 — химический потенциал на группу атомов в объеме частиц; $\mu^T = \sum \nu_i \mu_i$ — химический потенциал на группу атомов, образующих структурный элемент в зародыше новой фазы; ν_i — стехиометрические коэффициенты.

Для частиц с $n > n_{cr}$ ситуация несколько более сложная, так как гетерофазных флуктуаций в таких условиях не существует. Поэтому рассмотрим «вспомогательный» раствор, у которого химический потенциал соответствующей группы атомов был равен химическому потенциалу этой же группы атомов (структурного элемента) в частице новой фазы. С учетом поверхностной энергии он находится в равновесии с фазой данного размера.

Для слабого раствора, в котором пренебрегается взаимодействием примесей, вспомогательный раствор совпадает с истинным раствором с равновесной концентрацией примесей для частицы новой фазы заданного размера. В этом случае атомы примеси (как в истинном, так и во вспомогательном растворе) чувствуют только «матрицу» и, следовательно, энергетические барьеры и соответствующее окружение атомов примесей в обоих растворах одинаковы.

Для достаточно сильного раствора нужно учитывать взаимодействие растворенных атомов. В этом случае вспомогательный раствор отличается от истинного тем, что в нем должна быть зафиксирована некоторая часть примесей, создающая для меньшего числа подвижных атомов примеси то же окружение из атомов примеси (соответственно потенциальную энергию взаимодействия с ними), какое имеется в истинном растворе. Концентрация из фиксированных и подвижных примесей равна реальной концентрации примесей у поверхности выделения и, естественно, не совпадает с истинно равновесной. При этом подвижных примесей должно быть столько, чтобы их химический потенциал с учетом энергии взаимодействия, создаваемой фиксированными примесями, был равен для группы атомов, составляющих в новой фазе структурный элемент, химическому потенциалу в этой фазе с учетом поверхностной энергии. Другими словами, вспомогательный раствор находится с выбранной частицей новой фазы в динамическом равновесии, т.е. $W_{n+1,n} = \tilde{W}_{n,n+1}$.

Такой (приготовленный мысленно) вспомогательный раствор характеризуется одинаковой вероятностью перескока в единицу времени

для группы атомов на поверхность новой фазы с истинным раствором для той же группы атомов в силу одинакового окружения для подвижных атомов или, другими словами, одинаковых потенциальных барьеров как в истинном, так и во вспомогательном растворе. Это означает, что вероятности $W_{n,n+1}$ в истинном и $\tilde{W}_{n,n+1}$ во вспомогательном растворах имеют одинаковый кинетический множитель и отличаются вероятностями благоприятных конфигураций для реализации процессов, описываемых W и \tilde{W} . Так как частоты переходов атомов или групп атомов из одной фазы в другую малы по сравнению с частотой атомных колебаний, то с хорошей точностью можно считать, что система находится в тепловом равновесии с заданным составом как в истинном, так и во вспомогательном растворе. Следовательно, используя условия $W_{n+1,n} = \tilde{W}_{n,n+1}$, получим

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

где p и \tilde{p} — вероятности благоприятной конфигурации для перескока одной группы атомов на выделении из истинного и вспомогательного раствора со средней (термодинамической) энергией этих подсистем. Для p и \tilde{p} , как известно, выполняются соотношения

$$p\Delta\Gamma = 1, \quad \tilde{p}\tilde{\Delta}\tilde{\Gamma} = 1,$$

где $\Delta\Gamma$ и $\tilde{\Delta}\tilde{\Gamma}$ — статистические веса состояний с заданной термодинамической энергией для соответствующих этой энергии конфигураций рассматриваемой системы, имеющих один структурный элемент, находящийся либо в истинном, либо во вспомогательном растворе в благоприятный для перескока ситуации. Таким образом,

$$\frac{p}{\tilde{p}} = \frac{\Delta\tilde{\Gamma}}{\Delta\Gamma} = \exp(\Delta\tilde{S} - \Delta S), \quad (5)$$

где $\Delta\tilde{S}$ и ΔS — энтропии для вспомогательного и истинного твердого растворов (температура измеряется в энергетических единицах) на один структурный элемент каждой из подсистем.

В нейтральных конденсированных средах, как известно, взаимодействие конденсирующее, т.е. взаимодействие между фазами происходит только через поверхность раздела, и так как у истинного и вспомогательного растворов температуры одинаковы, то можно считать, что они представляют собой замкнутую систему в тепловом равновесии с заданным составом атомов. Это означает, что

$$\Delta\tilde{S} - \Delta S = \Delta S_n, \quad (6)$$

где ΔS_n — изменения полной энергии замкнутой системы «вспомогательный»-истинный твердый растворы с заданными составами при переходе одного структурного элемента из истинного раствора во «вспомогательный».

Так, всегда можно добавить к $\Delta\bar{S}$ и ΔS энтропию S_0 всей остальной части системы истинный раствор-вспомогательный раствор, который не изменяется в процессе перехода истинный раствор-вспомогательный раствор, которые находятся в равновесии с выпадающей фазой. Как уже отмечалось, у вспомогательного раствора химический потенциал на структурный элемент равен с учетом поверхностной энергии химическому потенциалу этой группы атомов для частицы новой фазы заданного размера n и $\tilde{\mu} = \mu^s(n)$. Здесь $\mu^s(n)$ — химический потенциал на структурный элемент в соединении из n элементов.

Таким образом, при $n > n_{cr}$ изменение полной энтропии замкнутой системы истинный раствор-вспомогательный твердый раствор $\Delta S_n > > 0$. Тогда при $\tilde{\mu} < \mu^T$ имеем

$$\Delta S_n = \frac{\Delta S_n}{\Delta E} R_{\max} = \frac{1}{T} |R_{\min}| = \frac{1}{T} |\Delta\Phi| = \frac{\mu^T - \mu^s(n)}{T}, \quad (7)$$

R_{\max} — максимальная работа, которую может совершить замкнутая система при обратном переходе в более равновесное состояние. В этом случае $|\Delta\Phi| = \mu^T - \mu^s(n)$. Таким образом, объединяя формулы (3), (7), получаем отношение вероятностей поглощения к вероятности испускания, справедливое в общем случае

$$\frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} = \frac{\Delta\bar{\Gamma}}{\Delta\Gamma} = \exp \Delta S_n = \exp \left(\frac{\mu^T - \mu^s(n)}{T} \right) = \frac{f_0(n+1)}{f_0(n)}, \quad (8)$$

где определили $f_0 = e^{-\Delta\Phi(n)/T}$, которое пригодно для любого знака $\Delta\Phi(n)$

$$f(n)|_{n=0} = A \exp \left(-\frac{\Delta\Phi(0)}{T} \right) = A = \prod_i c_i^{\nu_i}, \quad (9)$$

c_i — концентрации компонент в растворе, составляющих структурный элемент в соединении; A — вероятность найти один структурный элемент на соответствующем числе узлов твердого раствора; ν_i — стехиометрические коэффициенты, образующие из компонент раствора структурный элемент в новой фазе. Эта вероятность A равна числу центров зародышеобразования, для которых работа образования равна нулю. Для гомогенного зародышеобразования этими центрами для слабого раствора являются скопления компонентов, образующих структурный элемент в новой фазе без учета работы его образования. Учет работы образования переводит это скопление элементов в новую фазу. Для последовательного макроскопического описания будем считать, что переход любого структурного элемента в новую фазу требует на элемент одинаковой работы образования, которая зависит от размера зародыша только посредством поверхностной энергии. Естественно, что при $n \sim 1$ такая экстраполяция описывает зародыши только качественно. Таким образом, перевод одного скопления в новую фазу дает зародыш в один структурный элемент

$$f(1) = \prod c_i^{\nu_i} \exp \left(\frac{\Delta\Phi(1)}{T} \right).$$

Другими словами, химический потенциал скопления в твердом растворе при переводе в новую фазу становится равным химическому потенциалу структурного элемента в новой фазе с учетом поверхностной энергии.

Для слабого раствора гетерофазная флуктуация с образованием стехиометрического соединения с n структурными элементами имеет вид

$$f(n) = f(0) \exp\left(-\frac{\Delta\Psi(n)}{T}\right).$$

Подставляя (9) и

$$\Delta\Psi(n) = (\mu^s - \nu_i \mu_i^T) n + 4\pi\sigma \left(\frac{3}{4\pi} \omega^s\right)^{2/3} n^{2/3}$$

в (3), получим

$$f(n) = \prod \bar{c}_i^{\nu_i} \left(\frac{\bar{c}_i^{\nu_i}}{k_{\infty}}\right)^n \exp\left[-4\pi\sigma \left(\frac{3}{4\pi} \omega^s\right)^{2/3} n^{2/3}\right], \quad (10)$$

σ — поверхностное натяжение, ω^s — объем на структурный элемент в новой фазе,

$$\mu_i^T = \psi_i + T \ln c_i,$$

$$k_{\infty} = \exp\left(\frac{\mu_0^s - \sum_i \nu_i \psi_i}{T}\right)$$

— постоянная химического равновесия у плоской границы твердый раствор-новая фаза (стехиометрическое соединение), c_i — средняя концентрация в растворе. Переход к одноатомному выделению очевиден, $\nu_{i \neq i_0} = 0$, $\nu_{i_0} = 1$.

Используя соотношение (8), легко видеть, что разностное уравнение (1) в случае системы, находящейся в тепловом равновесии, имеет своим точным стационарным решением гетерофазные флуктуации.

Действительно, перепишем (1) в виде

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

$$- W_{n+1,n} f(n+1) \left[\frac{W_{n,n+1}}{W_{n+1,n}} \frac{f(n)}{f(n+1)} - 1 \right] = 0. \quad (11)$$

Подставляя в (11) соотношения (8), имеем

$$f(n) \exp\left(\frac{\Delta\Phi(n)}{T}\right) = f(n+1) \exp\left(\frac{\Delta\Phi(n+1)}{T}\right) = f(n-1) \exp\left(\frac{\Delta\Phi(n-1)}{T}\right).$$

Отсюда получим в качестве решения гетерофазные флуктуации

$$f(n) = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi(n)}{T}\right), \quad (12)$$

где $\Delta\Phi(n) > 0$ при любом n для твердого раствора в тепловом равновесии.

3. Переход от разностного уравнения к дифференциальному

Используя соотношения (8), запишем разностное уравнение (1) в дифференциальной форме, которая достаточно хорошо описывает начальную стадию-стадию диффузионного распада. На этой стадии для $1 \lesssim n \approx n_{cr}$ (где n_{cr} определяет равновесное значение структурных элементов в зародыше новой фазы с твердым раствором, т.е. $\delta\Delta\Phi/\delta n = 0$) существенна вторая производная от функции распределения $\partial^2 f/\partial n^2$, так как она определяет достижение зародышами $n < n_{cr}$ жизнеспособного размера $n > n_{cr}$. Вышие производные при $n_{cr} \gg 1$ меньше второй и их можно не учитывать при описании процесса зародышеобразования. Таким образом, условием для применимости получаемого уравнения является $n_{cr} \gg 1$, что означает, что основной спектр зародышей также имеет $n \gg 1$. Следовательно, под начальной стадией диффузионного распада твердого раствора понимается стадия, которая следует за самым началом распада, когда в системе образовались жизнеспособные зародыши с $n \gg 1$. Спектр размеров зародышей с $n \sim 1$ описывается дифференциальным уравнением также достаточно хорошо. Это связано с тем, что для этого спектра размеров хотя и нужно применять равновесное уравнение, но характер решения таков, что и дифференциальное уравнение дает качественно правильный результат.

Используя (12), запишем I_{n-1} в виде

$$\begin{aligned} I_{n-1} &= I_n - \frac{\partial I_n}{\partial n}, \\ I_{n-1} &= W_{n-1,n} f_0(n-1) \left[\frac{f(n-1)}{f_0(n-1)} - \frac{f(n)}{f_0(n)} \right] = \\ &= I_n - \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} f_0(n) \left[\frac{f(n)}{f_0(n)} - \frac{f(n-1)}{f_0(n-1)} \right] = \\ &= I_n + \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[\frac{\delta\Delta\Phi(n)}{T\delta n} f(n) + \frac{\partial f}{\partial n} \right]. \end{aligned}$$

Таким образом, разностное уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[\frac{1}{T} \frac{\Delta\Phi(n)}{\delta n} f + \frac{\partial f}{\partial n} \right]. \quad (13)$$

Очевидно, что стационарным решением при $\delta\Delta\Phi(n)/\delta n > 0$ при всех n (равновесный случай) являются гетерофазные флуктуации.

Уравнение (13) отличается от общепринятого подхода для получения уравнения Фоккера-Планка тем, что использовались заранее определенные соотношения между вероятностями испускания и поглощения соответствующих структурных элементов, а не сама равновесная функция распределения. При этом раньше нужно было предполагать, что такое соотношение между вероятностями поглощения и испускания не изменит вида (что не очевидно) в неравновесных условиях, когда $\Delta\Phi(n)$ может иметь любой знак.

4. Оценка времени установления стационарного потока

Для оценки времени установления стационарного потока в области $0 \leq n \lesssim n_{cr}$ удобно от уравнения (13) перейти к уравнению для I_n , учитывая, что на этой стадии коэффициенты в (13) не зависят от времени. Продифференцировав по времени выражение для I_n , получим

$$\frac{\partial I_n}{\partial t} = W_{n,n+1} \left[\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi(n)}{\delta n} \frac{\partial I_n}{\partial n} + \frac{\partial^2 I_n}{\partial n^2} \right]. \quad (14)$$

Для установления стационарного потока основную роль играет область $n \sim n_{cr}$, прохождение которой и определяет появление жизнеспособных зародышей, и тем самым устанавливается квазистационарный поток. В окрестности n_{cr}

$$\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} \simeq 0,$$

и там основную роль играет диффузионный член. В этой области

$$\Delta \Phi(n) = \Delta \Phi(n_{cr}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial n^2} \Big|_{n=n_{cr}} (n - n_{cr})^2.$$

Таким образом, характерным размером этой области, в которой диффузионный член играет определяющую роль, есть

$$\delta n_0 = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Phi(n)}{\partial n^2} \Big|_{n=n_{cr}} \right)^{-1/2}, \quad \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial n^2} \Big|_{n=n_{cr}} < 0.$$

Как известно, в результате диффузии за время t область, в которой соответствующая величина (в данном случае I) становится постоянной, есть

$$\delta n_0^2 \sim W_{n,n+1} t.$$

Отсюда следует, что время установления стационарного потока или, другими словами, время прохождения диффузионным путем области δn_0 есть $t \sim \delta n_0^2 / W_{n,n+1}$.

Отрезок времени, в течении которого можно считать поток I в пространстве размеров постоянным, определяется возможностью подстройки потока к движению критической точки, которая определяется уменьшением пересыщенности системы, и тем самым n_{cr} увеличивается

$$\frac{\delta n_0^2}{W_{n,n-1}} \lesssim \frac{\delta n_0}{\dot{n}_{cr}}. \quad (15)$$

Если

$$\frac{\delta n_0^2}{W_{n,n-1}} \gtrsim \frac{\delta n_0}{\dot{n}_{cr}},$$

то это означает, что скорость движения критической точки достаточно велика и время прохождения этой области за счет гидродинамической

скорости частиц в области δn_0 стало меньше диффузионного времени прохождения в результате движения критической точки. Следовательно, начиная с этого момента времени диффузионный член меньше гидродинамического и его можно не учитывать. Это соотношение определяет начало асимптотической стадии по времени, когда $I \leq 0$ и основную роль играет гидродинамический член и главное изменение со времени критического размера $\dot{n}_{cr} > 0$ связано с уменьшением пересыщенности системы.

Вычислим теперь в общем виде стационарный поток на том промежуток времени, когда он постоянен. Для этого исходим из уравнения для I_n

$$-I_n = W_{n,n+1} \left(\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} f_n + \frac{\partial f}{\partial n} \right). \quad (16)$$

Представляя f_n в виде

$$f_n = \psi \exp \left(-\frac{\Delta \Phi(n)}{T} \right), \quad \psi|_{n=0} = \prod c_i^{\nu_i},$$

получим

$$I = \left[\int_0^{\infty} \frac{1}{V_n} \left(-\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi(n)}{\delta n} \right) \exp \left(\frac{\Delta \Phi(n)}{T} \right) \frac{dn}{\prod c_i^{\nu_i}} \right]^{-1}. \quad (17)$$

Здесь мы учли, что гидродинамическая скорость V_n из (13) имеет вид

$$V_n = -W_{n,n+1} \frac{\delta \Delta \Phi(n)}{\delta n}.$$

Выражение (17) для I удобно тем, что выражено через наблюдаемые величины — работу образования зародыша новой фазы и микроскопическую скорость этого зародыша. Так как $\Delta \Phi(n)$ имеет острый максимум при $n = n_{cr}$, интервал в (17) легко взять в общем виде, используя

$$\Delta \Phi(n) = \Delta \Phi(n_{cr}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial n^2} \Big|_{n=n_{cr}} (n - n_{cr})^2,$$

$$I = \prod c_i^{\nu_i} \frac{V}{-\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} \Big|_{n=n_{cr}}} \left(-\frac{1}{2} \frac{\delta^2 \Delta \Phi}{\delta n^2} \Big|_{n=n_{cr}} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta \Phi(n_{cr})}{T} \right). \quad (18)$$

Переход к однокомпонентному случаю (18) тривиален, нужно положить $\nu_{i \neq i_0} = 0$ и одно $\nu_{i_0} = 1$.

Используя выражения для потока (18), найдем их конкретные выражения для конкретных случаев. Рассмотрим потоки для одноатомных систем в различных ситуациях. Для этого, исходя из выражения для $\Delta \Phi(n)$, получим необходимые нам в последующем соотношения

$$\Delta \Phi(n) = (\mu^s - \mu^T) n + 4\pi\sigma \left(\frac{3}{4\pi} \omega^s \right)^{2/3} n^{2/3}, \quad (19)$$

где μ^s — химический потенциал на структурный элемент (атом) в новой фазе; μ^T — химический потенциал на структурный элемент в твердом растворе; n — число структурных элементов в новой фазе, в простейшем случае — число атомов; ω^s — объем на структурный элемент (атом); σ — поверхностное натяжение на границе новой фазы. Для одноатомной новой фазы имеем из (19) для равновесного критического размера

$$\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi(n)}{\delta n} \Big|_{n=n_{cr}} = \frac{1}{T} (\mu^s - \mu^T(\bar{c})) + \frac{8\pi}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} \frac{\sigma}{T} n_{cr}^{-1/3} = 0. \quad (20)$$

Для определения равновесной концентрации c_n у поверхности новой фазы с размером n служит то же уравнение (20), где n задано и находится c_n

$$\frac{1}{T} (\mu^s - \mu^T(c_n)) + \frac{8\pi}{3T} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} n^{-1/3} \sigma = 0. \quad (21)$$

Таким образом, из (20) и (21) можно $(1/T)(\delta \Delta \Phi / \delta n)$ представить у поверхности новой фазы размером n , где концентрация $c|_s = \bar{c}$,

$$\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = \frac{1}{T} (\mu^T(c_n) - \mu^T(\bar{c})). \quad (22)$$

Используя (20), (21), найдем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n^2} \Big|_{n=n_{cr}} &= -\frac{4\pi}{9} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} n_{cr}^{-4/3}, \\ \Delta \Phi(n) \Big|_{n=n_{cr}} &= \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} n_{cr}^{2/3}. \end{aligned} \quad (23)$$

Для того чтобы конкретизировать выражение (18) для потока, нужно найти в различных случаях гидродинамическую скорость.

1. Простейший случай слабого раствора. Тогда

$$\Delta \Phi(n) = -T \ln \frac{\bar{c}}{c_\infty} n + \frac{4\pi\sigma}{T} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} n^{2/3}. \quad (24)$$

Здесь мы представили

$$\begin{aligned} \mu_s &= \mu_s^0 + \frac{8\pi}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} \frac{\sigma}{T} n^{-1/3} = \psi + T \ln c_\infty + \frac{8\pi}{3} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3}, \\ \mu^T &= \psi + T \ln c, \quad T \ln c_\infty = \mu_s^0 - \psi. \end{aligned}$$

Используя (19) и (20), получаем

$$c_n = c_\infty \exp \left(\frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3} \right), \quad (25)$$

$$n_{cr}^{-1/3} = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} \Delta^{-1},$$

$\Delta = \bar{c} - c_\infty$ — пересыщенность системы, c_∞ — равновесная концентрация у плоской поверхности новой фазы, \bar{c} — средняя концентрация раствора, c_n — равновесная концентрация у частицы новой фазы из n атомов.

При обмене атомами раствор-новая фаза у поверхности частицы с учетом (20) выполняется соотношение

$$\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = \ln \frac{c_n}{\bar{c}} = -\frac{\bar{c} - c_n}{\bar{c}}, \quad (26)$$

\bar{c} — концентрация у поверхности частицы новой фазы, которая определяется макроскопическим процессом, который и формирует у поверхности существующую концентрацию.

Для гидродинамической скорости V_n при поглощении атомов из ближайшего окружения и их испускании, соответствующих равновесному состоянию, имеем очевидное соотношение

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 a \frac{\alpha D}{a^2} (\bar{c} - c_n), \quad (27)$$

$D' = \alpha D$ — коэффициент диффузии для последнего скачка на поверхности новой фазы с одного узла,

$$a = \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{1/3}, \quad \frac{\alpha D}{a^2}$$

— число перескоков атома в единицу времени в нормальном направлении; $(\alpha D/a^2) (\bar{c} - c_n)$ — число перескоков атомов с занятых узлов на поверхность новой фазы; $4\pi R^2 a$ — объем, который они приносят за один перескок. Подставляя

$$R^2 = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \frac{3}{\omega} \frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} = \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} n^2, \quad V = n\omega,$$

получим

$$\frac{dn}{dt} = 3 \frac{\alpha D}{a^2} (\bar{c} - c_n) n^{2/3}. \quad (28)$$

Используя (26) и (28), получим из определения гидродинамической скорости (13)

$$W_{n,n+1} = -\frac{V}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = 3 \frac{\alpha D}{a^2} \bar{c} n^{2/3}. \quad (29)$$

Подставляя теперь в (18) выражения (21), (23) и полагая $\nu_{i=i_0} = 1$, $\nu_{i \neq i_0} = 0$, получим

$$I = 3\alpha \frac{D\bar{c}\bar{c}}{a^2} \left[\frac{4}{9} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} \right]^{1/2} \exp \left(-\frac{4\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} n_{cr}^{2/3} \right), \quad (30)$$

где n_{cr} дается (25), $\bar{c} = \bar{c}$ на начальной стадии.

Для более точного определения \bar{c} нужно решить макроскопическую задачу. На границе новой фазы поток определяется непосредственным окружением (27) и в силу непрерывности на этой поверхности равен макроскопическому, который определяется из соответствующей диффузионной задачи

$$\Delta c = 0, \quad c|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \bar{c}, \quad c|_{r \rightarrow R} = \bar{c}.$$

Его решения тривиальны

$$\frac{dn}{dt} = 3 \frac{D}{an^{1/3}} (\bar{c} - \bar{c}) n^{2/3}. \quad (31)$$

Сравнивая (28) и (31), получим

$$\bar{c} = \left(c_n + \frac{1}{\alpha n^{1/3}} \bar{c} \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha n^{1/3}} \right)^{-1}. \quad (32)$$

Выпишем теперь dn/dt в наблюдаемых величинах

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3D(\bar{c} - c_n)}{an^{1/3}} \left(1 + \frac{1}{\alpha n^{1/3}} \right)^{-1} \quad (33)$$

Полученные выше формулы для $V_n = dn/dt$, $W_{n,n+1}$ и \bar{c} полностью определяют все кинетические коэффициенты в кинетическом уравнении для $f(n, t)$. Используя (26), имеем

$$W_{n,n+1} = \frac{3D\alpha}{a^2} (\bar{c} + \alpha n^{1/3} c_n) \left(1 + \alpha n^{1/3} \right)^{-1}.$$

Определим начало асимптотической стадии, когда $I \leq 0$, или время, в течение которого можно считать поток в пространстве размеров I постоянным. Для этого данного случая выпишем δn_0 , $W_{n,n+1}$ и \dot{n}_{cr} из (23) (29)

$$\delta n_0 = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial n^2} \Big|_{n=n_{cr}} \right)^{-1/2} = n^{2/3} \beta^{1/2},$$

$$\beta = \frac{4\pi\sigma}{9T} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3},$$

$$W_{n,n+1} = \frac{3\alpha D}{a^2} \bar{c} n^{2/3} = \gamma n^{2/3} \bar{c}, \quad \gamma = \frac{3\alpha D}{a^2},$$

$$\dot{n}_{cr} \simeq \frac{\beta^3 \dot{\Delta}}{\Delta^2} = \frac{\beta^3}{3I n_{cr} (Q_0 - I n_{cr} t)},$$

$$\Delta \simeq (Q_0 - I n_{cr} t),$$

Q_0 — начальное избыточное количество атомов на узел. Используя это соотношение, получим оценку для интервала времени зародышеобразования

$$\frac{\delta n_0^2}{W_{n,n-1}} \approx \frac{\delta n_0}{\dot{n}_{cr}}$$

Отсюда

$$\frac{\beta^{-1/2}}{\gamma} \approx \frac{1}{3} \frac{\beta^3}{(Q_0 - In_{cr}t)^4} \frac{1}{In_{cr}},$$

порядок времени малочувствителен к β , γ и есть $t \sim Q_0/In_{cr}$.

2. Влияние поверхностных эффектов. В этом случае, когда на макроскопический поток на зародыш влияют поверхностные эффекты, нужно их учитывать. Для этого введем поверхностную концентрацию u . Тогда [3] условие (27) на границе нужно записать на единицу площади как

$$V = \frac{dR}{dt} = \gamma \bar{c} - \frac{a}{\tau_s} u = a\nu(u - u_n), \quad (34)$$

где

$$\gamma = \frac{\alpha D}{a}, \quad a = \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{1/3},$$

τ_s — время жизни атома в адсорбированном состоянии до испускания его в матрицу; ν — частота усвоения поверхностью новой фазы поверхностного атома; u_n — равновесная концентрация поверхностных атомов, для которых выполняются обычные равновесные соотношения

$$\psi^s + T \ln u = \psi + T \ln c_n,$$

c_n — объемная равновесная концентрация атомов, ψ^s и ψ — избыточные энергии для поверхностных и объемных атомов.

Для поверхностных атомов на поверхности новой фазы имеем уравнение [3]

$$\frac{D_s}{R^2} \Delta_s u - \nu(u - u_n) + \frac{D}{a} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (35)$$

D_s — коэффициент диффузии по поверхности новой фазы,

$$\frac{D}{a} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R}$$

— поступление на поверхность атомов из объема.

Для сферической поверхности и однородных условий вокруг частицы новой фазы $\Delta_s u = 0$ (35) представляет собой добавочное условие на границе. Заметим, что из условий теплового равновесия, когда все потоки малы, имеем связь между кинетическими коэффициентами

$$\gamma c_n - \frac{a}{\tau_s} u_n = 0,$$

$$\frac{a^2}{\alpha D \tau_s} = \exp\left(\frac{\psi_n - \psi}{T}\right) = \frac{c_n}{u_n}.$$

Таким образом, коэффициенты αD и τ_s имеют связь между собой. Из (34) имеем

$$u = (\gamma \tilde{c} + a \nu u_n) \left(\nu + \frac{1}{\tau_s}\right)^{-1} \frac{1}{a}.$$

В результате получим из (35)

$$V = \frac{dR}{dt} = \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} \frac{\alpha D}{a} \tilde{c} - c_n$$

либо

$$V_n = \frac{dn}{dt} = \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} 3 \frac{\alpha D}{a^2} (\tilde{c} - c_n) n^{2/3}.$$

Для dn/dt получаем соответственно только перенормированное выражение (28)

$$\frac{du}{dt} = \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} \left(\frac{dn}{dt}\right). \quad (36)$$

Так как $(1/T)(\delta \Delta \Phi / \delta n)$ остается неизменным (26)

$$W_{n,n+1} = \frac{V}{-\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n}} = \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} \frac{3 \alpha D \tilde{c}}{a^2} n^{2/3}, \quad (37)$$

т.е. перенормированное выражение (27) $\Delta \Phi(n_{cr})$ и выражение $\frac{1}{T} \frac{\delta^2 \Delta \Phi}{\delta n^2} \Big|_{n_{cr}}$ остаются без изменений, не изменяется и n_{cr} , которое дается (25). Следовательно, в этом случае поток жизнеспособных зародышей приобретает множитель

$$\tilde{I} = \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} I,$$

I дается (30). Перенормировочный множитель $\nu \tau_s / (1 + \nu \tau_s)$ есть коэффициент прилипания перепрыгнувшего на поверхность новой фазы атома. Действительно, ν — число усвоений атома поверхностью в единицу времени, $\nu + 1/\tau_s$ — возможное число событий в единицу времени (а именно: усвоится поверхностью или испарится). Таким образом,

$$\frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} = \frac{\nu}{\nu + 1/\tau_s}$$

есть вероятность перескочившему атому на поверхность усвоиться.

3. В л и я н и е в з а и м о д е й с т в и я п р и м е с е й. Химический потенциал такой примеси теперь будет

$$\mu = \psi + T \ln c + \beta c,$$

где β — коэффициент взаимодействия соседних примесей. Влияние взаимодействия вида соотношений (23) не изменит. Таким образом,

взаимодействие примесей изменит лишь значения n_{cr} и \bar{c} , так как $W_{n,n+1}$ также не изменит своего вида. Для n_{cr} имеем уравнение из общего условия равновесия

$$\mu^s - T \ln c - \beta c - \psi + \frac{8\pi}{3} \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3} = 0. \quad (38)$$

Концентрация у плоской границы ($n \rightarrow \infty$) дается выражением

$$\mu^s - T \ln c_\infty - \beta c_\infty - \psi = 0. \quad (39)$$

Тогда n_{cr} определяется выражением (25), где

$$\Delta \rightarrow \Delta \left(1 + \frac{\beta}{T} c_\infty \right)^{-1}, \quad \Delta = c - c_\infty,$$

c_∞ дается (39). При определении $W_{n,n+1}$ уравнение (26) остается в силе, но

$$\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = \mu^T(c_n) - \mu^T(\bar{c}) = -\frac{\bar{c} - c_n}{\bar{c}} \left(1 + \frac{\beta}{T} \bar{c} \right). \quad (40)$$

Используя определение гидродинамической скорости, имеем

$$W_{n,n+1} = -\frac{V_n}{\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n}} = 3 \frac{\alpha D}{a} \left(1 + \frac{\beta}{T} \bar{c} \right) \bar{c}. \quad (41)$$

Для определения \bar{c} нужно решить макроскопическую задачу

$$V = -j = \frac{Dc}{T} \nabla \mu = D \nabla \varphi, \quad \varphi = c + \frac{\beta}{2T} c^2 \quad (42)$$

с граничными условиями

$$\varphi|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c} + \frac{\beta}{2T} \bar{c}^2, \quad \varphi|_{r=R} = \bar{c} + \frac{\beta}{2T} \bar{c}^2.$$

В результате простого расчета получим

$$\frac{dR}{dt} = j = \frac{D}{an^{1/3}} \left(1 + \frac{\beta}{2T} (\bar{c} + \bar{c}) \right) (\bar{c} - \bar{c}). \quad (43)$$

Приравнявая потоки, имеем

$$\frac{3\alpha D}{za} (\bar{c} - c_n) \left(1 + \frac{\beta}{T} \bar{c} \right) = \frac{3D}{an^{1/3}} \left(1 + \frac{\beta}{2T} (\bar{c} + \bar{c}) \right) (\bar{c} - \bar{c}). \quad (44)$$

Отсюда

$$\bar{c} = \frac{p\bar{c} + c_n}{1 + p}, \quad p = \frac{1}{\alpha n^{1/3}} \left[1 + \frac{\beta}{2T} (\bar{c} + c_n) \right] \left(1 + \frac{\beta}{T} \bar{c} \right)^{-1} \simeq \frac{1}{\alpha n^{1/3}}, \quad (45)$$

т.е. имеем прежний результат. Таким образом, поток жизнеспособных зародышей и в этом случае сохранит свое выражение через n_{cr} , которое дается (25), но с перенормированной пересыщенностью, и приобретает множитель $1 + (\beta/T)\tilde{c}$.

Следовательно, поток с учетом взаимодействия примесей I_i имеет вид

$$I_i = \left(1 + \frac{\beta}{T}\tilde{c}\right) I,$$

I дается (30).

4. Влияние упругих напряжений, создаваемых выпадающей фазой, на поток жизнеспособных зародышей. Общая формула (30) и здесь пригодна и остается найти n_{cr} , \tilde{c} . Химические потенциалы в нашей системе имеют вид [4]

$$\mu^s = \mu_0^s + \varepsilon^s \omega^s, \quad \mu_i = \psi + T \ln c + \varepsilon_p \omega + u + \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial c} \omega, \quad \mu = \mu_0 + \varepsilon_p \omega, \quad (46)$$

μ^s — химический потенциал новой фазы с учетом поверхностной энергии; μ_i — химический потенциал растворенного атома; μ — химический потенциал атома матрицы, который нужно учитывать в потоке, так как он зависит от координат через добавку упругой энергии $\varepsilon_p \omega$; $\varepsilon^s \omega^s$ — упругая энергия на атом в выделении; u — энергия взаимодействия примеси с упругим полем; $(\partial \varepsilon / \partial c) \omega$ — энергия на атом, связанная с изменением упругих модулей матрицы.

Для критического размера получаем уравнение

$$\mu^s + \varepsilon^s \omega^s - \psi - T \ln c - \varepsilon_p \omega - V + \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi}\right)^{2/3} n_{cr}^{-1/3} = 0, \quad v = u + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \omega, \quad (47)$$

$$n_{cr}^{-1/3} = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi}\right)^{2/3} \Delta^{-1}, \quad \Delta = c - c_\infty \exp\left[-\frac{\varepsilon_p - \varepsilon^s - V}{T}\right], \quad c_\infty = \exp\left(\frac{\mu^s - \psi}{T}\right), \quad (48)$$

$$\begin{aligned} c_n &= c_\infty \exp\left(\frac{\varepsilon^s - \varepsilon_p - V}{T}\right) \exp\left(\frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi}\right)^{2/3} n^{-1/3}\right) = \\ &= c_n^0 \exp\left(\frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega}{4\pi}\right)^{2/3} n^{-1/3}\right). \end{aligned} \quad (49)$$

У поверхности новой фазы имеем тоже выражение (26), но с другим c_n , которое дается (49). Для скорости роста фазы с учетом поверхностных эффектов имеем тоже выражение (37). В результате

$$W_{n,n+1} = -\frac{V}{\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n}} = \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} \frac{3\alpha D}{a^2} \tilde{c} n^{2/3}. \quad (50)$$

Для нахождения \tilde{c} нужно, как обычно, решить соответствующую диффузионную задачу и из сшивки с (36) получить \tilde{c} .

Макроскопическая задача определяется уравнением

$$j_i = -\frac{Dc}{T} \nabla(\mu_i - \mu),$$

так как при обмене местами атома примеси и матрицы изменяется и химический потенциал матрицы

$$\operatorname{div} j = 0, \quad j = -D(\nabla c - c \nabla v), \quad (51)$$

$$c|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c}, \quad c|_{r \rightarrow R} = \tilde{c}.$$

В результате решения этой задачи [4] имеем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3DR^*/R}{a^2} \left(\bar{c} - \tilde{c} \exp \frac{v_R}{T} \right) n^{1/3}, \quad (52)$$

где

$$v_R = v|_{r=R}, \quad R^* = \left(\int_{\bar{c}n^{1/3}}^{\infty} \frac{dr}{r^2} \exp \left(\frac{v}{T} \right) \right)^{-1}.$$

Сшивая (52) и (36), имеем

$$\tilde{c} = \left[\frac{R^*}{R} \bar{c} + \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} \alpha n^{1/3} c_n \right] \left[\frac{R^*}{R} \exp \left(\frac{v}{T} \right) + \frac{\nu \tau_s}{1 + \nu \tau_s} \alpha n^{1/3} \right]^{-1}. \quad (53)$$

Таким образом, на начальной стадии для потока жизнеспособных зародышей пригодно уравнение (30), но с n_{cr} (48), а \tilde{c} из (53).

5. З а р о ж д е н и е н о в о й ф а з ы с л о ж н о г о с т е х и о м е т р и ч е с к о г о с о с т а в а. В этом случае

$$\Delta \Phi(n) = n \left(\mu^s - \sum_i \nu_i \mu_i \right) + 4\pi \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} n^{2/3}, \quad (54)$$

μ^s — химический потенциал на структурный элемент соединения; $\mu_i = \psi_i + T \ln c_i$ — химический потенциал i -го компонента в твердом растворе, который представляет собой слабый раствор; ω^s — объем на структурный элемент в новой фазе; σ — поверхностное натяжение; n — количество структурных элементов (молекул) в стехиометрическом соединении. Выпишем

$$\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = \frac{1}{T} \left(\mu^s - \sum_i \mu_i \nu_i \right) + \frac{8\pi \sigma}{3T} \left(\frac{3\omega^s}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3} = -\ln \frac{\prod \bar{c}_i^{\nu_i}}{K_n} = -\frac{\prod \bar{c}_i^{\nu_i} - K_n}{K_n}, \quad (55)$$

$$K_n = K_\infty \exp \left(\frac{8\pi \sigma}{3T} \left(\frac{3\omega^s}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3} \right), \quad K_\infty = \exp \left(\frac{\mu^s - \sum \nu_i \mu_i}{T} \right),$$

K_∞ — константа химического равновесия у плоской границы, K_n — константа химического равновесия у частицы размером n . Критический размер n_{cr} определяется приравнованием (55) нулю

$$n_{cr}^{-1/3} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{3\omega^s}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\ln \frac{\prod \tilde{c}_i^{\nu_i}}{K_\infty} \right)^{-1} = \frac{8\pi}{3\Delta T} \left(\frac{3\omega^s}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad (56)$$

$$\Delta = \frac{1}{K_\infty} \left(\prod c_i^{\nu_i} - K_\infty \right).$$

Вычислим теперь $V = dn/dt$ — скорость изменения структурных элементов в новой фазе. Для этого заметим, что компоненты переходят на частицу новой фазы независимо, но процесс усвоения требует выполнения стехиометрических соотношений для потоков на поверхность матрицы. Потоки на границе, как и для одноатомных соединений, будут [5]

$$j_i = \frac{3\alpha_i D_i}{az\omega_m} (\tilde{c}_i - c_{ni}), \quad \frac{j_i}{\nu_i} = \frac{j_p}{\nu_p} = \dots, \quad \prod c_n^{\nu_i} = K_n, \quad (57)$$

$\omega_m = (4\pi/3)a^3$ — объем на узел матрицы; \tilde{c}_i — концентрация i -й компоненты у поверхности частицы; $\alpha_i D_i = D_i^i$ — коэффициент диффузии для последнего прыжка на поверхность $0 \leq \alpha_i \leq 1$; z — координационное число матрицы; c_{ni} — равновесные концентрации компонент, определяемые стехиометрическими соотношениями (57) и условием химического равновесия для их произведений (57).

Найдем теперь dn/dt , которое можно выразить через изменение объема $\Omega = n\omega^s$ (ω^s — объем одного структурного элемента в новой фазе)

$$\frac{dn}{dt} = \sum_i \frac{4\pi\omega_i}{\omega^s\omega_m} R_n^2 j_i = \frac{4\pi R_n^2}{\omega_m\omega^s} \sum \nu_i \omega_i \frac{j_i}{\nu_i} = \frac{4\pi R_n^2}{\omega_m} \frac{j_p}{\nu_p}. \quad (58)$$

В силу стехиометрических соотношений и равенства $\omega^s = \sum \nu_i \omega_i$ из (58) имеем

$$\nu_i \frac{\tilde{c}_i - c_{ni}}{c_{ni}} = \frac{\nu_i^2}{\alpha_i D_i} az\omega_m \frac{1}{4\pi R_n^2} \frac{dn}{dt}. \quad (59)$$

Просуммировав (59) по всем i и учтя, что

$$\sum \nu_i \frac{\tilde{c}_i - c_{ni}}{c_{ni}} = \ln \frac{\prod \tilde{c}_i^{\nu_i}}{K_n},$$

получим

$$\frac{dn}{dt} = 3 \frac{D^*}{a^2 z} \left(\frac{\omega^s}{\omega_m} \right)^{2/3} n^{2/3} \ln \frac{\prod \tilde{c}_i^{\nu_i}}{K_n}, \quad (60)$$

где учли, что

$$R^2 = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \frac{3}{\omega^s} \frac{3}{4\pi} \omega_s \right)^{2/3} = \left(\frac{3}{4\pi} \omega^s \right)^{2/3} n^{2/3},$$

$$\omega_m = \frac{3}{4\pi} \frac{4\pi}{3} \omega_m = \left(\frac{3\omega}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \omega_m\right)^{1/3} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{3\omega_m}{4\pi}\right)^{2/3} a,$$

$$\frac{1}{D^*} = \sum_i \frac{\nu_i^2}{\alpha_i D_i \bar{c}_i}.$$

Таким образом, значение $W_{n,n+1}$ получаем, взяв $(1/T)(\delta\Delta\Phi/\delta n)$ у поверхности новой фазы, т.е. заменяя $\bar{c}_i \rightarrow \tilde{c}_i$

$$W_{n,n+1} = -\frac{V}{T \frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n}} = \frac{3D^*}{a^2 z} \left(\frac{\omega^s}{\omega_m}\right)^{2/3} n^{2/3} \quad (61)$$

(\tilde{c}_i вошли в определение D^*).

Для потока жизнеспособных зародышей из (18) получаем

$$I = \frac{3D^*}{a^2} \left(\frac{\omega^s}{\omega_m}\right)^{2/3} \prod_i c_i^{\nu_i} \left[\frac{4}{9T} \frac{\sigma}{\left(\frac{3\omega^s}{4\pi}\right)^{2/3}} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \frac{\sigma}{T} \left(\frac{3\omega^s}{4\pi}\right)^{2/3} n_{cr}^{2/3} \right], \quad (62)$$

n_{cr} нужно брать из (56). На начальной стадии $\tilde{c} \simeq \bar{c}$, но если определять коэффициенты в кинетическом уравнении в общем случае, то нужно еще найти \tilde{c} . Для этого следует решить макроскопическую задачу и поток сшить с (60), исключая тем самым \tilde{c} и выражая все через наблюдаемые величины

$$\Delta c_i = 0$$

$$c_i|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c}_i, \quad c_i|_{r=R} = \tilde{c}_i.$$

Решение такой задачи тривиально

$$j_i = \frac{D_i}{an^{1/3}\omega} (\bar{c}_i - \tilde{c}_i).$$

С помощью метода, указанного выше, легко получить

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3D^{**}}{a^2 n^{1/3}} \left(\frac{\omega^s}{\omega_m}\right)^{2/3} n^{2/3} \ln \frac{\prod \bar{c}_i^{\nu_i}}{\prod \tilde{c}_i^{\nu_i}}, \quad (63)$$

где

$$\frac{1}{D^{**}} = \sum \frac{\nu_i^2}{D_i \bar{c}_i}.$$

После сшивки (60) и (63) имеем

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{3D^{**}}{a^2 n^{1/3}} \left(1 + \frac{D^{**}}{D^* n^{1/3}}\right)^{-1} \ln \frac{\prod \bar{c}_i^{\nu_i}}{K_n} = \\ &= \frac{3D^{**}}{a^2 n^{1/3}} \left(1 + \frac{D^{**}}{D^* n^{1/3}}\right)^{-1} \left(\frac{\prod \bar{c}_i^{\nu_i} - K_n}{K_n}\right). \end{aligned} \quad (64)$$

Сшивая потоки i -компоненты на поверхности новой фазы, получаем

$$\bar{c}_i = \left(c_{ni} + \frac{1}{\alpha_i n^{1/3}} \bar{c}_i \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha_i n^{1/3}} \right)^{-1}. \quad (65)$$

Формулы (64) и (61) дают возможность конкретизировать коэффициенты в кинетическом уравнении, пригодные в общем виде.

В заключение отметим, что кинетическое уравнение (13) обобщается и на случай, когда компоненты, входящие в новую фазу, могут в ней находиться в произвольном соотношении. Взаимодействие этих компонентов может осуществляться как в твердом растворе, так и на границе новой фазы. Такими системами являются, например, образование пор с газом или твердого раствора другого состава. Предложенный в работе метод может быть распространен и на нестационарные процессы зарождения, а также на случай, когда имеются процессы различного рода, инициирующие зародышеобразование.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11-12. С. 525.
- [2] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
- [3] Слезов В.В., Танатаров Л.В. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 2. С. 193.
- [4] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ФТТ. 1959. № 2. С. 193.
- [5] Слезов В.В., Сагалович В.В. // УФН. 1987. Т. 151. № 1. С. 67.

Харьковский физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
20 июля 1993 г.