

## К теории фазовых превращений с неоднородной скоростью зарождения

© Н.В. Алексеечкин

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",  
61108 Харьков, Украина  
E-mail: n.alex@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2000 г.)

В рамках геометрико-вероятностного подхода получено выражение для объемной доли фазы в системе с неоднородной скоростью зарождения. В качестве примеров таких систем рассмотрены следующие случаи: 1) плоский слой (зарождение происходит на серединной плоскости) и случайные плоскости в пространстве; 2) бесконечный цилиндр (зарождение происходит на оси) и случайные прямые в пространстве; 3) шар (зарождение происходит в центре) и зарождение в случайных точках. В каждом случае получено выражение для объемной доли при зависящих от времени скоростях зарождения и роста. Установлена эквивалентность процессов гомогенного зарождения и зарождения в точках.

Кинетика процесса фазового превращения в неограниченном пространстве в случае независимой от координаты скорости зарождения  $I(t)$  описывается выражением Колмогорова [1] или Джонсона–Мейла–Аврами (JMA) [2,3]

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t I(t')V(t',t)dt'\right], \quad (1)$$

где  $V(t',t) = 4\pi/3R^3(t',t)$ ,  $R(t',t) = \int_{t'}^t u(\tau)d\tau$ ,  $u(t)$  — скорость роста зародыша,  $R(t',t)$  — радиус в момент времени  $t$  зародыша, появившегося в момент  $t'$ ,  $V(t',t)$  — его объем.

В данной работе проводится обобщение выражения (1) на случай, когда скорость зарождения зависит от пространственной переменной. Для этой цели используется метод критической области, примененный ранее автором для вычисления объемных долей конкурирующих фаз [4]. Следует отметить, что само понятие критической области введено Колмогоровым в работе [1], хотя какого-либо специального названия для нее там не используется ( $V(t',t)$  есть объем этой области). Результат подхода Колмогорова можно сформулировать в следующем виде: вероятность того, что случайная точка  $O'$  системы в момент времени  $t$  находится в непревращенном объеме, есть

$$Q(t) = \exp[-Y(t)], \quad Y(t) = \int_0^t I(t')V(t',t)dt'. \quad (2)$$

Другими словами, это есть вероятность того, что внутри критической области для точки  $O'$  не появится ни одного центра новой фазы. Мы полагаем для простоты форму зародышей сферической. Соответственно критическая область есть шар радиуса  $R(t',t)$  с центром в точке  $O'$ . Обобщение на другие формы, допустимые в модели Колмогорова, не представляет трудностей. В случае зависящей от координат скорости зарождения выражение (2)

должно быть заменено на следующее:

$$Q(\mathbf{r}_0, t) = \exp[-Y(\mathbf{r}_0, t)], \quad (3)$$

где  $\mathbf{r}_0$  — радиус-вектор точки  $O'$ .

Функции  $Y(t)$  и  $Y(\mathbf{r}_0, t)$ , будучи вычисляемыми по схеме работы [1], в общем случае выражаются через интеграл по критической области. Так, в рассматриваемой здесь задаче функция  $Y(\mathbf{r}_0, t)$  должна иметь следующий вид:

$$Y(\mathbf{r}_0, t) = \int_{t_0}^t dt' \int_{V(t',t)} I_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}, t')d\mathbf{r}. \quad (4)$$

В случае нескольких конкурирующих фаз [4] для  $k$ -й фазы

$$Y_k(t) = \int_0^t dt' \int_0^{R_k(t',t)} I_k(t')q^{(k-1)}(t',r)(4\pi r^2)dr, \quad (5)$$

где  $q^{(k-1)}(t',r)$  — непревращенная часть критической области  $k$ -фазы [4].

В этом смысле вид (2) функции  $Y(t)$  можно считать простейшим. Таким образом, метод Колмогорова является "дифференциальным" по отношению к временной переменной, но "интегральным" по отношению к пространственной. Именно в процессе получения выражений (1)–(3) изначально используется конечная величина — объем  $V(t',t)$ .

Предлагаемый метод отличается от метода Колмогорова тем, что он является "дифференциальным" как по временной переменной, так и по пространственной: для получения объемной доли используется дифференциал объема  $V(t',t)$ . В результате решение представляется в виде интеграла только по временным переменным, что удобно для анализа полученных зависимостей [4]. Поэтому данный подход в ряде случаев является более эффективным. В частности, это преимущество проявляется в настоящей задаче: в случае неоднородной скорости

зарождения естественным образом приходится оперировать с  $dV$ , а не с  $V$ .

В тех задачах, где указанное различие между двумя подходами не существенно и вероятностные рассуждения аналогичны таковым работы [1], использование результата (3) подхода Колмогорова позволяет сразу получить решение (см. раздел 2).

Важными с точки зрения практических приложений частными случаями систем с неоднородной скоростью зарождения являются следующие два: 1) зарождение на различных  $i$ -мерных объектах,  $i < 3$ : поверхностях, линиях, в точках (скорость зарождения может быть представлена как  $\delta$ -функция координат); 2) зарождение в ограниченном объеме  $G$ . Скорость зарождения в точке  $A(\mathbf{r})$  пространства имеет вид ступенчатой функции

$$I(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} I_0(\mathbf{r}_0, t), & A(\mathbf{r}) \in G, \\ 0, & A(\mathbf{r}) \notin G, \end{cases}$$

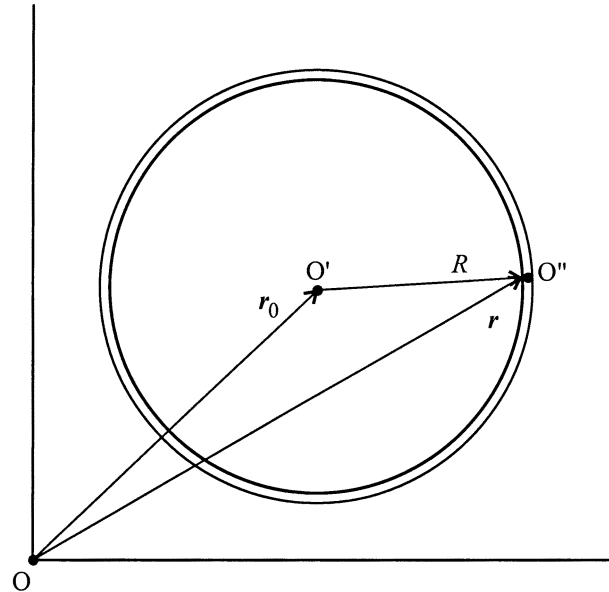
при этом более простым является случай, когда  $I_0$  не зависит от  $\mathbf{r}$ .

Второй случай будет рассмотрен в отдельном сообщении. В данной работе рассматривается зарождение на простейших  $i$ -мерных объектах — плоскостях, прямых, в точках. Статья построена следующим образом. В разделе 1 получено общее выражение для объемной доли при неоднородной скорости зарождения. В разделе 2 получены выражения для объемных долей бесконечного плоского слоя при зарождении на серединной плоскости, бесконечного цилиндра при зарождении на оси и шара при зарождении в центре. В разделе 3 рассмотрена задача о вычислении объемной доли при зарождении на случайных плоскостях, прямых, в точках, распределенных в неограниченном пространстве. Обсуждение результатов проводится в разделе 4.

## 1. Объемная доля превращенного вещества в случае неоднородной скорости зарождения

Введем систему координат с началом в точке  $O$  (см. рисунок). Найдем вероятность  $dX(t)$  того, что случайно выбранная в системе точка  $O'(\mathbf{r}_0)$  будет поглощена растущей фазой в интервале времени  $(t, t + dt)$ . Для того чтобы данное событие имело место, необходимо и достаточно выполнение двух следующих условий: 1) точка  $O'$  не поглощена до момента  $t$ ; 2) в какой-либо из моментов времени  $t'$ ,  $0 \leq t' \leq t$ , появится центр новой фазы, способный поглотить точку  $O'$  в интервале времени  $(t, t + dt)$  (критический центр). Пусть  $Q(\mathbf{r}_0, t)$  и  $dY(\mathbf{r}_0, t)$  обозначают вероятности первого и второго событий соответственно. Рассмотрим пространственно-временную схему реализации процесса, при котором имеют место оба события.

Обозначим сферическую область радиуса  $R(t', t)$  с центром в точке  $O'$  (критическая область). В момент



К выводу выражения для объемной доли в случае зависящей от координат скорости зарождения.

времени  $t'$  граница области движется к центру со скоростью  $u(t')$ , так что ее радиус уменьшается от максимального значения  $R(0, t) \equiv R_m(t)$  до  $R(t, t) = 0$ . Выполнение условия 1) означает, что во всем интервале  $0 \leq t' \leq t$  внутри критической области исключается появление центров новой фазы. В подходе Колмогорова функция  $Q(t)$  вычисляется непосредственно из этого условия. В предлагаемом подходе для ее вычисления используется условие 2).

Критический центр, появляющийся в момент времени  $t'$ , должен находиться внутри слоя толщины  $dR(t', t) = (\partial R(t', t) / \partial t) dt$  на расстоянии  $R(t', t)$  от точки  $O'$ . Пусть он появляется в элементе объема  $dV(\mathbf{r})$  в окрестности некоторой точки  $O''(\mathbf{r})$  (см. рисунок). Данный процесс зарождения не является пуассоновским ни по отношению к  $t$ , ни по отношению к  $\mathbf{r}$ , так как скорость зарождения зависит от этих переменных, т.е. не выполняется условие стационарности [5]. Однако мы предполагаем выполнение остальных двух свойств пуассоновского процесса: а) вероятность появления одного центра в 4-мерном элементе объема  $dt'dV(\mathbf{r})$  равна  $I(\mathbf{r}, t') dt' dV(\mathbf{r})$ , а вероятность появления более одного центра есть величина бесконечно малая по сравнению с данной; б) количества центров, появляющихся в двух непересекающихся объемах — независимые случайные величины. Итак, вероятность появления центра в окрестности точки  $O''$  есть  $I(\mathbf{r}, t') dt' dV(\mathbf{r})$ , и для того чтобы получить вероятность  $dP(t', t)$  появления критического центра в момент  $t'$ , нужно проинтегрировать это выражение по границе критической области. С этой целью введем сферическую систему координат с центром в точке  $O'$ . Точка  $O''$  имеет в ней координаты  $(R(t', t), \theta, \phi)$ ,  $R(t', t) = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ . Элемент объема  $dV(\mathbf{r})$  есть  $dV(t', t) d\Omega / 4\pi$ , где  $dV(t', t) = 4\pi R^2(t', t) dR(t', t)$ ,

а  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  — элемент телесного угла. Скорость зарождения в этой системе координат имеет вид  $I(\mathbf{r}, t') \equiv I_{r_0}(\mathbf{R}, t') = I_{r_0}(R(t', t), \theta, \phi; t')$  (зависимость величин от  $\mathbf{r}_0$  обозначается индексом). Введем следующее обозначение:

$$J_{r_0}(t', t) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} d\Omega I_{r_0}(R(t', t), \theta, \phi; t'), \quad (6)$$

где интеграл берется по полному телесному углу. Тогда для искомой вероятности  $dP(t', t)$  имеем

$$dP_{r_0}(t', t) = J_{r_0}(t', t) dt' dV(t', t). \quad (7)$$

Вероятность  $dY_{r_0}(t)$  появления критического центра в интервале  $0 \leq t' \leq t$  есть интеграл от выражения (7) по  $t'$ ,

$$dY_{r_0}(t) = \left\{ \int_0^t dt' J_{r_0}(t', t) \frac{\partial V(t', t)}{\partial} \right\} dt. \quad (8)$$

Таким образом, совместное выполнение условий 1) и 2) дает следующее равенство для  $dX_{r_0}(t)$ :

$$dX_{r_0}(t) = Q_{r_0}(t) dY_{r_0}(t). \quad (9)$$

Учитывая, что  $X_{r_0}(t) = 1 - Q_{r_0}(t)$ , выражение (9) есть дифференциальное уравнение для  $X_{r_0}(t)$ . Его решение с начальным условием  $X_{r_0}(t_0) = 0$  имеет вид

$$X_{r_0}(t) = 1 - \exp[-Y_{r_0}(t)],$$

$$Y_{r_0}(t) = \int_{t_0}^t d\tau \int_0^{\tau} dt' J_{r_0}(t', \tau) \frac{\partial V(t', \tau)}{\partial \tau}. \quad (10)$$

Функция  $X_{r_0}(t)$  есть вероятность того, что точка  $O'$  будет поглощена растущей фазой к моменту времени  $t$  при условии, что она оказалась в элементе объема  $d\mathbf{r}_0$ . Вероятность последнего события равна  $d\mathbf{r}_0/V_0$ , где  $V_0$  — объем системы. Вероятность  $X(t)$  точке  $O'$  в момент времени  $t$  попасть в превращенную часть системы есть

$$X(t) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} X_{r_0}(t) d\mathbf{r}_0, \quad (11)$$

где интеграл берется по объему системы.

Выражение (11) есть искомая объемная доля превращенного вещества, согласно геометрическому определению вероятности [5]. Если система бесконечна, то выражение (11) понимается в смысле предела при  $V_0 \rightarrow \infty$ . Однако существенным является тот факт, что ограниченные системы естественным образом входят в определение (11) объемной доли. Таким образом, полученные выражения можно также рассматривать как обобщение выражения (1) на случай ограниченных систем. Если даже скорость зарождения внутри такой системы не зависит от  $\mathbf{r}$ , функция  $X_{r_0}(t)$  тем не менее зависит от  $\mathbf{r}_0$ . Причина заключается в том, что в общем случае только часть критической области для точки  $O'$  лежит внутри системы. Размер этой части зависит от  $\mathbf{r}_0$ .

## 2. Зарождение на плоскости, прямой, в точке

Будем использовать индексы  $s, l, c$  для плоскости, прямой и точки соответственно. Пусть рассматриваемая плоскость есть плоскость  $yz$  декартовой системы координат, прямая — ось  $z$  точка — начало координат (точка  $O$ ). Объемную скорость зарождения для каждого случая можно представить в следующем виде:

$$I_v^{(i)}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} I_s(t)\delta(x), & i = s, \\ I_l(t)\delta(x)\delta(y), & i = l, \\ I_c(t)\delta(x)\delta(y)\delta(z), & i = c, \end{cases} \quad (12)$$

где  $I_i(t)$ ,  $i = s, l, c$  — удельные скорости зарождения:  $I_s(I_l)$  — число центров, появляющихся в единицу времени на единице площади (длины),  $I_c$  — вероятность появления центра в точке в единицу времени.

Если плоскость находится посередине слоя ширины  $\varepsilon_s = 2L$ , прямая является осью цилиндра с площадью основания  $\varepsilon_l = \pi L^2 \equiv s$ , точка — центром шара объема  $\varepsilon_v = (4\pi/3)L^3 \equiv v$ , то средняя объемная скорость зарождения есть

$$\bar{I}_v^{(i)}(t) = \varepsilon_i^{-1} \int_{\varepsilon_i} I_v^{(i)}(\mathbf{r}, t) d\varepsilon_i,$$

или

$$\bar{I}_v^{(s)}(t) = \sigma I_s(t), \quad \bar{I}_v^{(l)}(t) = \lambda I_l(t), \quad \bar{I}_v^{(c)}(t) = n I_c(t), \quad (13)$$

где  $\sigma = (2L)^{-1}$  — средняя площадь в единице объема,  $\lambda = s^{-1}$  — средняя длина в единице объема и  $n = v^{-1}$  — среднее число точек в единице объема.

Без ограничения общности точку  $O'$  возьмем на оси  $x$  на расстоянии  $r_0$  от начала координат. В качестве угла  $\theta$  в сферической системе координат с центром в точке  $O'$  возьмем угол, образуемый вектором  $\mathbf{R}$  с отрицательным направлением оси  $x$ . Угол  $\phi$  — в плоскости  $yz$ . Компоненты радиус-вектора  $\mathbf{r}$  в этой системе следующие:  $x = r_0 - R(t', t) \cos \theta$ ,  $y = R(t', t) \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = R(t', t) \sin \theta \cos \phi$ . Подставляя эти значения в (12) и далее следуя схеме вычислений раздела 1, получим искомый результат (см. Приложение). Однако в данном случае гораздо проще получить результат методом критической области непосредственно.

Критическая область для точки  $O'$  в момент времени  $t'$  есть шар радиуса  $R(t', t)$ . Внутри него находится: 1) часть плоскости с площадью  $S_{r_0}(t', t) = \pi[R^2(t', t) - r_0^2]$ ; 2) часть прямой длины  $l_{r_0}(t', t) = 2[R^2(t', t) - r_0^2]^{1/2}$ ; 3) точка. Определим момент времени  $t_m(t, r_0)$  уравнением

$$R(t_m, t) = r_0. \quad (14)$$

При  $t' > t_m$  рассматриваемый объект находится вне критической области.

Для того чтобы точка  $O'$  в момент времени  $t$  была в непревращенном объеме, необходимо и достаточно, чтобы в интервале времени  $0 \leq t' \leq t_m(t, r_0)$ : 1) на площади  $S_{r_0}(t', t)$ , 2) на отрезке длины  $l_{r_0}(t', t)$ , 3) в точке  $O$  не появился центр новой фазы. Вероятность  $Q_{r_0}^{(i)}(t)$  этого события можно вычислять методом работы [1], результат очевиден

$$Q_{r_0}^{(i)}(t) = \exp \left[ - \int_0^{t_m(t, r_0)} I_i(t') \zeta_{r_0}^{(i)}(t', t) dt' \right], \quad r_0 < R_m(t),$$

$$\zeta_{r_0}^{(i)}(t', t) = \begin{cases} S_{r_0}(t', t), & i = s, \\ l_{r_0}(t', t), & i = l, \\ 1, & i = c, \end{cases} \quad (15)$$

$$Q_{r_0}^{(i)} = 1, \quad r_0 > R_m(t), \quad (16)$$

так как в этом случае объект не попадает внутрь критической области ни при каких  $t'$  (уравнение (14) не имеет решения).

Таков вид выражения (3) в данном случае. Преимущество такого варианта метода критической области в еще большей степени проявляется в случае зарождения на поверхности (кривой) произвольной формы. Результат, очевидно, аналогичен (15)

$$Q_{r_0}^{(i)}(t) = \begin{cases} \exp \left[ - \int_0^{t_m(t, p)} I_s(t') S_{r_0}(t', t) dt' \right], & i = s, \\ \exp \left[ - \int_0^{t_m(t, p)} I_l(t') l_{r_0}(t', t) dt' \right], & i = l, \quad p < R_m(t), \end{cases}$$

$$Q_{r_0}^{(i)}(t) = 1, \quad p > R_m(t), \quad (17)$$

где  $S_{r_0}(t', t)$  — площадь части поверхности ( $l_{r_0}(t', t)$  — длина части кривой), заключенной внутри критической области в момент времени  $t'$ ,  $p$  — кратчайшее расстояние от точки  $O'$  до объекта. При  $t' > t_m(t, p)$  объект остается вне критической области. Разумеется, в данном случае величины зависят от всех координат точки  $O'$ , что отмечено индексом  $r_0$ .

Для получения доли превращенного вещества слоя интегрируем функцию  $X_{r_0}^{(s)}(t) = 1 - Q_{r_0}^{(s)}(t)$  по  $r_0$  согласно (11)

$$X^{(s)}(t) = 2 \int_0^L X_{r_0}^{(s)}(t) \frac{dr_0}{2L}. \quad (18)$$

Обозначим  $t^*$  момент времени, в который зародыш, появившийся в момент  $t' = 0$ , достигнет границы слоя,  $R_m(t^*) = L$ . При  $t < t^*$  ( $R_m(t) < L$ ) данный интеграл в соответствии (16) сводится к следующему:

$$X_1^{(s)}(t) = 2\sigma \int_0^{R_m(t)} X_{r_0}^{(s)}(t) dr_0 = 2\sigma R_m(t) \int_0^1 X_\xi^{(s)}(t) d\xi, \quad \xi = r_0/R_m. \quad (19)$$

При  $t > t^*$  для объемной доли используем само выражение (18), которое также можно представить в виде

$$X_2^{(s)}(t) = \int_0^1 X_\varkappa^{(s)}(t) d\varkappa, \quad \varkappa = r_0/L. \quad (20)$$

Окончательно получаем

$$X^{(s)}(t) = \eta(t^* - t) X_1^{(s)}(t) + \eta(t - t^*) X_2^{(s)}(t), \quad (21)$$

где  $\eta(x)$  — симметричная единичная функция [6].

Аналогичное выражение имеет место и для объемных долей цилиндра и шара. В случае цилиндра имеем

$$X_1^{(l)}(t) = \int_0^{R_m(t)} X_{r_0}^{(l)}(t) \frac{2\pi r_0 dr_0}{s} = 2\pi \lambda R_m^2(t) \int_0^1 X_\xi^{(l)}(t) \xi d\xi, \quad (22)$$

$$X_2^{(l)}(t) = 2 \int_0^1 X_\varkappa^{(l)}(t) \varkappa d\varkappa, \quad (23)$$

а в случае шара —

$$X_1^{(c)}(t) = \int_0^{R_m(t)} X_{r_0}^{(c)}(t) \frac{4\pi r_0^2 dr_0}{v} = 4\pi n R_m^3(t) \int_0^1 X_\xi^{(c)}(t) \xi^2 d\xi, \quad (24)$$

$$X_2^{(c)}(t) = 3 \int_0^1 X_\varkappa^{(c)}(t) \varkappa^2 d\varkappa. \quad (25)$$

При постоянных скоростях зарождения и роста интегралы в последнем случае вычисляются, так что явная зависимость от времени имеет вид

$$X_1^{(c)}(t) = \frac{6}{(I_c t^*)^3} \left\{ \frac{(I_c t)^3}{6} - \frac{(I_c t)^2}{2} + I_c t - 1 + e^{-I_c t} \right\}, \quad (26)$$

$$X_2^{(c)}(t) = 1 - \frac{6e^{-I_c(t-t^*)}}{(I_c t^*)^3} \left\{ \frac{(I_c t^*)^2}{2} - I_c t^* + 1 - e^{-I_c t^*} \right\}, \quad t^* = L/u. \quad (27)$$

### 3. Зарождение на случайных плоскостях, прямых, в точках. Еще один вывод формулы Колмогорова

Ввиду общности используемого подхода рассмотрение будем вести одновременно для всех трех случаев.

Пусть в неограниченном пространстве случайным образом распределены плоскости либо прямые, либо точки. Для получения объемной доли при зарождении на этих объектах снова используем метод критической области. Выберем в системе наугад точку  $O'$  и найдем вероятность  $Q^{(i)}(t)$  ( $i = s, l, c$ ) того, что она в момент

времени  $t$  будет лежать в непревращенном объеме. Критическая область для точки  $O'$  в момент времени  $t' = 0$  есть шар радиуса  $R_m(t)$ . Пусть эта область пересекается  $N$  плоскостями (прямыми), либо содержит в себе  $N$  точек. Обозначим  $r_k$  расстояние от точки  $O'$  до  $k$ -го объекта,  $k = 1, \dots, N$ . Вероятность  $q_N^{(i)}(\{r_k\}, t)$  точке  $O'$  быть в непревращенном объеме в момент  $t$  при данном  $N$  и реализации набора  $\{r_k\} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$  есть произведение вероятностей (15)

$$q_N^{(i)}(\{r_k\}, t) = \prod_{k=1}^N Q_{r_k}^{(i)}(t) = \prod_{k=1}^N \exp \left[ - \int_0^{t_m(t, r_k)} I_i(t') \zeta_{r_k}^{(i)}(t', t) dt' \right],$$

$$i = s, l, c. \quad (28)$$

Искомую функцию  $Q^{(i)}(t)$  получим усреднением  $q_N^{(i)}(\{r_k\}, t)$  по всем значениям  $r_k$  и по  $N$

$$Q^{(i)}(t) = \sum_{N=0}^{\infty} P^{(i)}(N) \times \int_0^{R_m(t)} \dots \int_0^{R_m(t)} q_N^{(i)}(\{r_k\}, t) f^{(i)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots, dr_N, \quad (29)$$

где  $f^{(i)}(\{r_k\})$  — функция распределения набора  $\{r_k\}$ ,  $P^{(i)}(N)$  — вероятность определенного  $N$ .

Для получения функции  $f^{(i)}(\{r_k\})$  вначале выберем параметрическое пространство для каждого класса объектов. В случае точек параметрическое пространство совпадает с самим координатным пространством: точка определяется координатами  $(r, \theta, \phi)$ , элемент объема  $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ . Будем считать, что точки распределены по закону Пуассона: вероятность точке находиться в элементе объема  $dv$  равна  $\alpha_c' dv$  и не зависит ни от формы этого элемента объема, ни от его положения в пространстве. Разделим объем  $V_m(t) = (4\pi/3)R_m^3(t)$  критической области на слои толщиной  $dr$ ,  $dv(r) = 4\pi r^2 dr$  и воспользуемся следующим свойством пуассоновского процесса [5]: вероятность  $k$ -й точке оказаться в элементе объема  $dv_k$  при условии, что во всем объеме  $V_m(t)$  оказалось  $N$  точек, равна  $dv_k/V_m$  (распределение по объему равномерно). Переходя от  $v_k$  к  $r_k$ , получаем, что вероятность  $k$ -й точке оказаться в интервале  $[r_k, r_k + dr_k]$  равна  $4\pi r_k^2 dr_k/V_m$ . Кроме того, расстояния  $r_k$  — независимые случайные величины. Таким образом,

$$f^{(c)}(\{r_k\}) = \prod_{k=1}^N f^{(c)}(r_k), \quad (30)$$

где  $f^{(c)}(r_k) = 3r_k^2/R_m^3$ .

Плоскость однозначно определяется двумя углами  $\theta, \phi$  и длиной  $r_k$  — перпендикуляра к ней из точки  $O'$ . Элемент меры для плоскостей в параметрическом пространстве  $(r, \theta, \phi)$  есть  $dE^{(s)} = \sin \theta dr d\theta d\phi$  [7]. Для

плоскостей также предполагаем распределение Пуассона: вероятность плоскости быть в элементе "объема"  $dE^{(s)}$  равна  $\alpha_s' dE^{(s)}$ . Далее аналогичным образом получаем для распределения набора  $\{r_k\}$  выражение (30) с  $f^{(s)}(r_k) = 1/R_m$ .

Прямую определим ее направлением  $\theta, \phi$  и полярными координатами  $r, \beta$  точки ее пересечения с плоскостью, перпендикулярной к ней и проходящей через точку  $O'$ . Таким образом, элемент меры есть  $dE^{(l)} = r dr d\beta d\Omega$ , и для пуассоновского распределения (с параметром  $\alpha_l'$  вероятность  $k$ -й прямой быть в интервале расстояний  $[r_k, r_k + dr_k]$  от точки  $O'$  есть  $f^{(l)}(r_k) dr_k = 2r_k dr_k/R_m^2$ .

Возвращаясь теперь к выражению (29), видим, что  $N$ -мерный интеграл равен  $w_i^{(i)}(t)$ , где

$$w_i^{(i)}(t) = \int_0^{R_m(t)} Q_r^{(i)}(t) f^{(i)}(r) dr. \quad (31)$$

Усреднение с  $P^{(i)}(N) = \alpha_i^N \exp(-\alpha_i)/N!$  дает

$$Q^{(i)}(t) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_i^N}{N!} e^{-\alpha_i} w_i^{(i)N} = e^{-\alpha_i(t)(1-w_i(t))}. \quad (32)$$

Определим параметр Пуассона  $\alpha_i$  для каждого класса объектов. Для точек  $\alpha_c = \bar{N} = V_m(t)n$ . В случае плоскостей выразим  $\alpha_s$  через  $\sigma$ . Площадь  $S_r$  части плоскости, заключенной внутри критической области, равна  $\pi(R_m^2 - r^2)$ . Ее среднее значение есть

$$\bar{S}_r = \pi \int_0^{R_m(t)} (R_m^2 - r^2) \frac{dr}{R_m} = \frac{2}{3} \pi R_m^2.$$

Средняя площадь в единице объема  $\sigma = \bar{S}_r \bar{N}/V_m = \bar{S}_r \alpha_s/V_m = \alpha_s/2R_m$ , откуда

$$\alpha_s = 2\sigma R_m. \quad (33)$$

Аналогично, для прямых легко найти

$$\alpha_l = \pi \lambda R_m^2. \quad (34)$$

Подставляя полученные  $\alpha_i$  в (32), находим долю превращенного вещества в каждом случае

$$X^{(i)} = 1 - \exp(-X_1^{(i)}(t)), \quad (35)$$

где  $X_1^{(i)}(t)$  даются выражениями (19), (22) и (24).

Рассмотрим более подробно зарождение в точках. Выражение (35) для этого случая имеет следующий вид:

$$X^{(c)}(t) = 1 - \exp \left\{ -4\pi n \times \int_0^{R_m(t)} \left[ 1 - \exp \left( - \int_0^{t_m(t, r)} I_c(t') dt' \right) \right] r^2 dr \right\}. \quad (36)$$

Введем функцию  $\bar{I}_v(t)$  посредством равенства

$$\bar{I}_v(t) = nI_c(t) \exp\left(-\int_0^t I_c(t')dt'\right). \quad (37)$$

Интеграл от нее есть

$$n_0(t) = \int_0^t \bar{I}_v(t')dt' = n \left\{ 1 - \exp\left(-\int_0^t I_c(t')dt'\right) \right\}. \quad (38)$$

Легко видеть, что выражение (36) с помощью  $\bar{I}_v(t)$  можно представить в следующем виде:

$$X^{(c)}(t) = 1 - \exp\left\{-4\pi \int_0^{R_m(t)} r^2 dr \int_0^{t_m(t,r)} \bar{I}_v(t')dt'\right\}. \quad (39)$$

Меня здесь порядок интегрирования, получаем формулу Колмогорова

$$X^{(c)}(t) = 1 - \exp\left\{-\int_0^t \bar{I}_v(t')V(t',t)dt'\right\}, \quad (40)$$

откуда видно, что функция  $\bar{I}_v(t)$  имеет смысл средней объемной скорости зарождения.

Действительно, при зарождении в точках объемную скорость зарождения можно представить в виде

$$I_v(\mathbf{r}, t) = I_c(t) \sum_{k=1}^{N_f(t)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (41)$$

где  $\mathbf{r}_k$  — радиус-вектор  $k$ -й точки в некоторой системе координат,  $N_f(t)$  — число "неактивированных" точек в системе (т.е. таких точек, в которых к моменту  $t$  не произошло зарождение). Мы полагаем объем  $V_0$  системы достаточно большим, но конечным, содержащим в себе  $N_0$  точек. Число  $N_f(t)$  является случайной величиной, распределенной по биномиальному закону

$$P(N_f) = C_{N_0}^{N_f} \phi(t)^{N_f} [1 - \phi(t)]^{N_0 - N_f},$$

где  $\phi(t) = \exp\left(-\int_0^t I_c(t')dt'\right)$  — вероятность точке быть "неактивированной" к моменту  $t$ . Отсюда находим  $\bar{N}_f(t) = N_0 \phi(t)$ . Таким образом, усреднение  $I_v(\mathbf{r}, t)$  (41) по  $N_f$  и по объему при  $V_0 \rightarrow \infty$  дает  $\bar{I}_v(t) = I_c(t)n\phi(t)$ , т.е. выражение (37).

В предельном случае больших значений  $I_c(t)$  функция  $\bar{I}_v(t)$  имеет  $\delta$ -образный вид,  $\bar{I}_v(t) = n\delta_+(t)$ , так что выражение (40) при этом описывает случай, когда все центры появляются при  $t' = 0$ ,

$$X(t) = 1 - \exp[-nV_m(t)]. \quad (42)$$

Рассмотрим также предельные случаи для плоскостей. Если показатель экспоненты в  $Q_{r_0}^{(s)}(t)$  (15) мал (малые

скорости зарождения и роста, малые времена), выражение (19) переходит в следующее:

$$X_1^{(s)}(t) = 2\pi\sigma \int_0^{R_m(t)} dr_0 \int_0^{t_m(t,r_0)} dt' I_s(t') [R^2(t',t) - r_0^2]. \quad (43)$$

Меняя порядок интегрирования, получаем

$$X_1^{(s)}(t) = \int_0^t dt' \bar{I}_v(t')V(t',t), \quad \bar{I}_v(t') = \sigma I_s(t'). \quad (44)$$

В случае большого показателя экспоненты

$$X_1^{(s)}(t) = 2\sigma R_m(t). \quad (45)$$

Соответствующие предельные случаи для системы плоскостей получаются подстановкой (44) и (45) в (35). При этом выражение  $X^{(s)}(t) = 1 - \exp(-2\sigma R_m(t))$  можно интерпретировать как объемную долю при зарождении бесконечных плоских "зародышей" в момент времени  $t' = 0$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Как видно из изложенного выше, геометрико-вероятностный подход в виде метода критической области является весьма эффективным для решения различных задач, связанных с вычислением объемных долей. Кроме этого, безусловным преимуществом данного подхода является его математическая строгость. В данной работе в качестве примера неоднородности рассмотрено зарождение на различных  $i$ -мерных объектах. Получены выражения для объемных долей плоского слоя, цилиндра и шара. Следует сделать некоторые замечания относительно последних (26), (27).

Во-первых, выражение (21) с (26) и (27) — это средняя объемная доля шара в момент времени  $t$ . Истинная объемная доля  $X_{tr}^{(c)}(t) = V(t',t)/v$  есть случайная величина ввиду того, что момент  $t'$  появления центра является случайным. Объемная доля (21) получится, если усреднить  $X_{tr}^{(c)}(t)$  с функцией  $I_c \exp(-I_c t')$ , которая является функцией распределения времен появления центра. Таким образом,

$$X_1^{(c)}(t) = \int_0^t V(t',t)I_v(t')dt', \quad t < t^*,$$

$$X_2^{(c)}(t) = \int_0^{t-t^*} vI_v(t')dt' + \int_{t-t^*}^t V(t',t)I_v(t')dt', \quad t > t^*, \quad (46)$$

где  $I_v(t') = nI_c \exp(-I_c t')$ . Легко получить, что эти выражения дают (26) и (27).

Во-вторых, время превращения  $t_f$  в этой простой ограниченной системе бесконечно. Этот факт есть очевидное следствие случайности момента появления центра.

Среднее время превращения равно  $\bar{t}_f = I_c^{-1} + t^*$ . В предельном случае  $I_c \rightarrow \infty$  время  $t_f$  конечно и равно  $t^*$ .

Что касается выражения для объемной доли при зарождении на плоскости, то заслуживает внимания один факт, связанный с одномерной асимптотикой (45), который имеет место в случае конкурентного зарождения на плоскости двух (или более) различных фаз. Пусть образуются две фазы, скорости зарождения и роста которых —  $I_{s,k}(t)$  и  $u_k(t)$ ,  $k = 1, 2$ ,  $u_2(t) > u_1(t)$ . Как показано в [4], для вычисления объемной доли каждой из фаз в данном случае может быть использовано приближение независимых фаз. Таким образом, имеем

$$Q_{r_0}^{(s)}(t) = \exp(-Y_{r_0,1}(t) - Y_{r_0,2}(t)),$$

$$Y_{r_0,k}(t) = \begin{cases} \int_0^{t_{m,k}(t,r_0)} I_{s,k}(t') S_{r_0,k}(t', t) dt', & r_0 < R_{m,k}(t), \\ 0, & r_0 > R_{m,k}(t). \end{cases} \quad (47)$$

Полную долю превращенного вещества  $X^{(s)}(t)$  получим интегрированием выражения  $1 - Q_{r_0}^{(s)}(t)$  по  $r_0$

$$X^{(s)}(t) = 2\sigma R_{m,1}(t) \left\{ \int_0^1 \left[ 1 - e^{-Y_{\xi,1}(t) - Y_{\xi,2}(t)} \right] d\xi + \int_1^{R_{m,2}/R_{m,1}} \left[ 1 - e^{-Y_{\xi,2}(t)} \right] d\xi \right\}, \quad (48)$$

где  $\xi \equiv r_0/R_{m,1}$ ,  $t < t^*$ ,  $t^*$  определяется уравнением  $R_{m,2}(t^*) = L$ .

В предельном случае больших значений  $Y_{\xi,2}(t)$  имеем

$$X^{(s)}(t) = 2\sigma R_{m,2}(t). \quad (49)$$

Таким образом, процесс фазового превращения определяет вторая (быстрорастущая) фаза. Зерна первой фазы оказываются "замурованными" внутри слоя второй и не вносят вклада в прирост превращенного объема.

Выражения, полученные при рассмотрении зарождения на единичных  $i$ -мерных объектах, далее используются для вычисления объемных долей в неограниченных системах, в которых эти объекты распределены случайным образом. Зарождение в точках впервые рассматривал Авраим [3], полагая, что фазовое превращение вообще происходит по такому сценарию. Зарождение на случайных плоскостях и прямых рассматривалось Каном [8] применительно к анализу процессов зарождения на границах и ребрах зерен. Рассмотрение было проведено в рамках подхода ЖМА и получены выражения для объемных долей при постоянных скоростях зарождения и роста.

Однако подход ЖМА, который также называется приближением среднего поля, является интуитивным, но не математически строгим. Он может давать как точный результат, так и приближенный. Примером первого является формула Колмогорова, которая получается также в

подходе ЖМА. Примером второго могут быть объемные доли конкурирующих фаз [4]: подход ЖМА дает для них приближенные выражения. Эти соображения послужили причиной для пересмотра выражений [8]. Вывод этих выражений, проделанный в настоящей работе, подтверждает результаты работы [8]: выражения (35) при постоянных скоростях зарождения и роста переходят в таковые, полученные Каном. Как видно из теории раздела 3, тот факт, что приближение среднего поля дает точный результат в данной задаче, есть следствие пуассоновского закона распределения объектов. Этот вид распределения является наиболее распространенным в физических системах. Однако возможны также случаи неоднородного распределения объектов. Например, точки (примесные частицы, на которых происходит зарождение) в силу каких-либо причин могут быть распределены по объему неравномерно. Эти случаи также могут быть рассмотрены в рамках теории разделов 3 и 1 с соответствующими видоизменениями. В частности, функция  $Q^{(i)}(t)$ , вычисляемая по схеме раздела 3, будет уже зависеть от радиус-вектора  $\mathbf{r}_0$  точки  $O'$ , так что для получения объемной доли нужно использовать выражение (11). Подробное рассмотрение этих случаев выходит за рамки данного сообщения.

В заключение остановимся более подробно на выражении (40). Оно показывает, что процесс зарождения в точках можно рассматривать как процесс гомогенного зарождения с соответствующей скоростью (37). Обратное утверждение также верно: процесс гомогенного зарождения со скоростью  $I_v(t)$  можно представить как процесс зарождения в точках. Соответствующую удельную скорость зарождения  $I_c(t)$  легко найти из (37)

$$I_c(t) = \frac{I_v(t)}{n - \int_0^t I_v(t') dt'} = \frac{I_v(t)}{n - n_0(t)}. \quad (50)$$

Параметр  $n$  остается произвольным при единственном условии  $n > n_0(t)$ . Таким образом, обратное представление неоднозначно: выражение (50) описывает семейство кривых, соответствующих различным значениям  $n$ . При этом возможны две различные ситуации:  $n_0(t)$  конечно или бесконечно при  $t \rightarrow \infty$ .

Рассмотрим второй случай на простейшем примере  $I_v = \text{const} = a$ . В этом случае

$$I_c(t) = \frac{a}{n - at}. \quad (51)$$

Число центров, появившихся к моменту  $t$ ,  $n_0(t) = at$ , неограниченно растет со временем. Следовательно, параметр  $n$  также должен быть бесконечным. Однако противоречия здесь нет. Число  $n_0(t)$  можно представить в виде суммы  $n_0(t) = n_0^{(r)}(t) + n_0^{(f)}(t)$ , где

$$n_0^{(r)}(t) = \int_0^t I_v(t') Q(t') dt', \quad n_0^{(f)}(t) = \int_0^t I_v(t') X(t') dt', \quad (52)$$

$n_0^{(r)}(t)$  — число реальных центров, т.е. появляющихся в непревращенном объеме;  $n_0^{(f)}(t)$  — число центров,

появляющихся в уже превращенном объеме. Последние есть не что иное, как фиктивные центры, или "фантомы" в подходе ЖМА. В случае постоянной скорости зарождения их число неограниченно растет со временем ( $n_0^{(r)}(t)$  всегда конечно). Расходимость связана с тем фактом, что формально время превращения  $t_f$  бесконечно. Фактически оно всегда может быть выбрано конечным и определено условием  $Q(t_f) = Q_{\min}$ , где  $Q_{\min}$  — минимальное экспериментально наблюдаемое значение объемной доли. Тогда процесс рассматривается на интервале  $0 < t < t_f$ , и в качестве  $n$  в (51) можно взять любое  $n > at_f$ .

Установленная эквивалентность процессов гомогенного зарождения и зарождения в точках показывает, что подходы Аврами и Джонсона–Мейла не альтернативны друг другу [9], а сводятся один к другому посредством соотношений (37) и (50) соответственно.

Автор благодарен Н.П. Лазареву и В.В. Котляру за помощь в работе, а также Р.И. Холодову за обсуждение некоторых математических аспектов этой работы.

## Приложение

В случае зарождения на плоскости выражение (6) имеет следующий вид:

$$J_{r_0}^{(s)}(t', t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta I_s(t') \delta(r_0 - R(t', t) \cos \theta). \quad (\text{П.1})$$

Для выполнения интегрирования по  $\theta$  используем следующее свойство  $\delta$ -функции:

$$\delta(x(\theta)) = \frac{1}{|dx/d\theta|} \Big|_{\theta=\theta_0} \delta(\theta - \theta_0),$$

где  $\theta_0$  — корень уравнения

$$r_0 - R(t', t) \cos \theta = 0. \quad (\text{П.2})$$

Это уравнение имеет смысл только при  $R(t', t) \geq r_0$ . Отсюда максимальное значение  $t'$ , обозначаемое  $t_m(t, r_0)$ , определяется уравнением (14). При  $t_m < t' < t$   $J_{r_0}(t', t) = 0$ . Будем учитывать тот факт с помощью асимметричной единичной функции  $\eta_-(x)$  [6].

В результате интегрирования (П.1) получаем

$$J_{r_0}^{(s)}(t', t) = \frac{I_s(t') \eta_-(R(t', t) - r_0)}{2R(t', t)}. \quad (\text{П.3})$$

Для случаев зарождения на прямой и в точке имеем соответственно

$$J_{r_0}^{(l)}(t', t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta I_l(t') \delta(r_0 - R(t', t) \cos \theta) \times \delta(R \sin \theta \sin \phi) = \frac{I_l(t') \eta_-(R(t', t) - r_0)}{2\pi R^2(t', t) \sin \theta_0}, \quad (\text{П.4})$$

$$J_{r_0}^{(c)}(t', t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta I_c(t') \times \delta(r_0 - R(t', t) \cos \theta) \delta(R \sin \theta \sin \phi) \delta(R \sin \theta \cos \phi) = \frac{2I_c(t') \eta_-(R(t', t) - r_0) \delta(R \sin \theta_0)}{4\pi R^2(t', t) \sin \theta_0}. \quad (\text{П.5})$$

Подставляя  $\sin \theta_0 = \sqrt{R^2 - r_0^2}/R$  в (П.5), находим

$$\frac{2\delta(R \sin \theta_0)}{\sin \theta_0} = 2\delta(R - r_0) \eta_-(R - r_0) dR = \delta_+(R - r_0) dR = d\eta_+(R - r_0).$$

Подставляя  $J_{r_0}^{(i)}$  в (7), получаем

$$dP_i(t', t) = I_i(t') \eta_-(R(t', t) - r_0) dt' d\zeta_{r_0}^{(i)}(t', t), \quad (\text{П.6})$$

где  $\zeta_{r_0}^{(i)}(t', t)$  дается выражениями (15); в случае точек мы полагаем

$$\zeta_{r_0}^{(c)}(t', t) = \eta_+(R(t', t) - r_0).$$

Таким образом, имеем следующее выражение для  $Y_{r_0}(t)$ :

$$Y_{r_0}^{(i)}(t) = \int_{r_0}^t d\tau \int_0^{t_m(\tau, r_0)} dt' I_i(t') \frac{\partial \zeta_{r_0}^{(i)}(t', \tau)}{d\tau}. \quad (\text{П.7})$$

Меняя здесь порядок интегрирования, окончательно получаем

$$Y_{r_0}^{(i)}(t) = \begin{cases} \int_0^{t_m(t, r_0)} dt' I_i(t') \zeta_{r_0}^{(i)}(t', t), & r_0 < R_m(t), \\ 0, & r_0 > R_m(t). \end{cases} \quad (\text{П.8})$$

## Список литературы

- [1] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [2] W.A. Johnson, R.F. Mehl. Trans. AIME **135**, 416 (1939).
- [3] M. Avrami. J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1939); **9**, 177 (1941).
- [4] Н.В. Алексеечкин. ФТТ **42**, 7, 1316 (2000).
- [5] Б.В. Гнеденко. Курс теории вероятностей. Физматгиз, М. (1961).
- [6] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике. Наука, М. (1984).
- [7] М. Кендалл, П. Моран. Геометрические вероятности. Наука, М. (1972).
- [8] J.W. Cahn. Acta Met. **4**, 5, 449 (1956).
- [9] В.З. Беленький. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Наука, М. (1980).