

11,01

Кинетика зарождения твердой фазы в переохлажденных расплавах или жидкостях в теплоизолированных условиях. (Начальная стадия)

© В.В. Слезов¹, П.Н. Остапчук²¹ Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“, Харьков, Украина² Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины, Харьков, Украина

E-mail: ostapchuk@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 19 июля 2010 г.)

В рамках метода виртуальных сред рассмотрена начальная стадия распада переохлажденного расплава или вязкой жидкости в теплоизолированных условиях. В качестве определяющего процесса вблизи растущего зародыша принят отвод тепла от границы раздела фаз. Кроме ставших уже стандартными квазистационарных выражений для скорости зарождения и функции распределения докритических частиц новой фазы получено оценочное выражение для времени установления этих характеристик. Численные оценки проведены для никеля. Показано, что выбранная модель определяющего процесса справедлива лишь при условии слабого отвода тепла. Обращается внимание на различие между „диффузионным“ и „тепловым“ процессами зарождения.

1. Введение

Задачей теории зарождения является предсказание скорости, с которой появляются жизнеспособные образования новой фазы в единице объема материнской фазы в данном метастабильном состоянии. Ее основы были заложены еще в первой половине прошлого столетия и связаны главным образом с именами Фольмера, Вебера [1,2], Беккера и Дернинга [3], Френкеля [4], Зельдовича [5]. Заметный вклад в развитие этой теории внесли также и многие другие исследователи (см., например, [6,7]). Как правило, результат формулируется в стационарном приближении и записывается в виде

$$J = K_V \exp(-W_*/T), \quad (1)$$

где K_V — кинетический коэффициент гомогенного зародышеобразования ($s^{-1} \cdot cm^{-3}$), W_* — работа образования критического зародыша. Величина стационарной скорости зарождения J , определяемая выражением (1), остается искомой величиной и сейчас, а усилия многих исследователей направлены на детализацию коэффициента K_V как функции теплофизических и молекулярных параметров конкретной системы. Учет специфики фазового превращения (конденсация, вскипание, кристаллизация) оказался более простой задачей, чем разработка общей схемы описания кинетики зародышеобразования.

Настоящая публикация продолжает цикл работ одного из авторов (В.В.С.), посвященных теории фазовых превращений первого рода [8–14]. В них предложен общий метод вывода фундаментальной системы уравнений (метод виртуальных сред) и разработана схема ее приближенного решения на стадии гомогенного зарождения

и переходной стадии в различных системах и внешних условиях. Поздняя стадия (стадия созревания или коалесценции) исследована в [15,16]. При этом конечные характеристики системы образующихся частиц новой фазы на одной стадии служат начальными на другой. Важным элементом развитого подхода представляется оценка времени установления квазистационарного состояния докритических зародышей, длительности стадии интенсивного зародышеобразования, а также максимального числа частиц новой фазы. В рамках этого подхода рассмотрен распад твердого раствора с образованием выделенной новой фазы стехиометрического состава или газонаполненных пор и распад пересыщенной газом маловязкой жидкости. Однако отсутствие каких-либо численных оценок затрудняет восприятие результатов. Цель настоящей и последующих работ — применить разработанный подход к распаду переохлажденных вязких жидкостей или расплавов в теплоизолированных условиях с численными оценками полученных результатов.

2. Основная система уравнений

Рассмотрим жидкость или расплав, переохлажденные однородно по всему объему до температуры $T(t)$, меньшей равновесной температуры плавления T . Будем считать, что материнская жидкая фаза (в дальнейшем просто среда) состоит из структурных элементов, которые при затвердевании или плавлении переходят в твердую или жидкую фазу в неизменном виде. Как известно, описание кинетики зарождения может быть представлено в терминах дискретного кинетического уравнения для функции распределения частиц твердой

фазы $f(n, t)$ по числу таких структур элементов n

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = J_{n-1, n} - J_{n, n+1}, \quad n \geq 2, \quad (2)$$

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

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

где частоты перехода кластера из n структурных элементов в кластер из $n \pm 1$ таких же элементов и обратно определяются вероятностями таких переходов $W_{n, n+1}$, $W_{n, n-1}$ и $W_{n+1, n}$. Начальное условие для (2) должно отражать наличие только одиночных структурных элементов среды, т.е. $f(n, 0) = 0$ для $n > 1$. Здесь используется стандартное приближение, когда рассматривается присоединение и отрыв только одиночных элементов (в дальнейшем просто атомов), изменяющих n на единицу. Следующий шаг — представление (2) в дифференциальной форме с использованием метода виртуальных сред [8–10]

$$J_{n-1, n} \approx J_{n, n+1} - \frac{\partial}{\partial n} J_{n, n+1},$$

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} \left[W_{n, n+1} \left\{ f(n, t) - \frac{W_{n+1, n}}{W_{n, n+1}} f(n+1, t) \right\} \right]. \quad (4)$$

Основной результат метода можно сформулировать в виде соотношения

$$\frac{W_{n+1, n}}{W_{n, n+1}} = \exp\left(\frac{R(n+1) - R(n)}{T}\right) = \exp\left(\frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n}\right), \quad (5)$$

где T — температура среды в энергетических единицах, $R(n)$ — минимальная работа, необходимая для образования частицы из n атомов, символ δ следует понимать как изменение (не обязательно малое) соответствующих термодинамических величин. Тогда (4) принимает окончательный вид [10]

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} \left[-\frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} W_{n, n+1} f(n, t) - W_{n, n+1} \frac{\partial}{\partial n} f(n, t) \right]. \quad (6)$$

Первое слагаемое в правой части (6) описывает „дрейф“ кластеров в n -пространстве вследствие поглощения или испускания атомов со скоростью

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} W_{n, n+1}, \quad (7)$$

второе — их „диффузию“ в результате флуктуаций при поглощении или испускании атомов ($W_{n, n+1}$ играет роль коэффициента диффузии в n -пространстве). Отметим, что при выводе уравнения (6) использовалось условие $n \gg \delta n = 1$. Оно справедливо для основного спектра „размеров“ кластеров, если „размер“ критического кластера $n_c \gg 1$, что и предполагается выполненным. Очевидными граничными условиями для (6)

будут $f_{n \rightarrow \infty}(n, t) \rightarrow 0$ и $f_{n \rightarrow 1}(n, t) \rightarrow 1$, если функцию распределения нормировать на число атомов в единице объема исходной жидкой фазы n_0 .

Работа, производимая над теплоизолированной системой частица–среда, связанная с перемещением δn атомов из среды в частицу, равна изменению внутренней энергии системы

$$\delta R(n) = \delta(E_S(n) + E_L), \quad (8)$$

где буквы с индексом L относятся к среде (жидкой фазе), а с индексом S — к частице (твердой фазе). Согласно [17],

$$\delta E = T\delta S - P\delta V + \mu(T)\delta n. \quad (9)$$

Далее используем условие неизменности общего числа атомов $\delta(n_L + n_S) = 0$ и будем считать, что объем на атом в среде и в частице практически одинаков, т.е. $\delta(V_L + V_S) = 0$. Кроме того, учтем, что речь идет о минимальной работе, т.е. об обратимом процессе, когда полная энтропия системы сохраняется $\delta(S_L + S_S) = 0$. И наконец, будем считать, что давление в среде и частице одинаково $P_S = P_L$. Тогда

$$\delta R(n) = (T_S - T_L)\delta S_S + (\mu_S(T_S) - \mu_L(T_L))\delta n_S, \quad (10)$$

$$\mu_S(T_S) = \mu_S^V(T_S) + \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{n^{1/3}} a^2 = \mu_S^V(T_S) + \frac{2\sigma\omega}{r_n},$$

$$r_n = bn^{1/3}, \quad b \equiv \left(\frac{3}{4\pi} \omega\right)^{1/3}, \quad (11)$$

где $\mu_S^V(T_S)$ — объемная часть химического потенциала на атом в частице, второе слагаемое в (11) — вклад поверхностной энергии σ на границе среда–частица, r_n — радиус сферической частицы, содержащей n атомов, ω — объем на атом в частице. По аналогии с равновесной концентрацией примеси при диффузионном распаде твердых растворов можно ввести равновесную температуру T_n в узком приповерхностном слое среды, считая, что частица „размера“ n находится в тепловом равновесии со средой, непосредственно окружающей частицу $T_S = T_n$. Равновесие успевает поддерживаться, так что скачка температуры нет. Это связано с тем, что частица твердой фазы имеет размер значительно больше атомного, тогда как размер переходной области от частицы к среде порядка атомного. Поэтому характерное время изменения температуры в частице в результате теплообмена со средой значительно больше времени выравнивания температуры в переходной области. Соответственно $\tilde{T} = T_{n \rightarrow \infty}$ — равновесная температура среды у плоской границы или температура плавления. Уравнение для T_n следующее:

$$\mu_S^V(T_n) + \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{n^{1/3}} b^2 = \mu_S^V(T_n) + \frac{2\sigma\omega}{r_n} = \mu_L(T_n). \quad (12)$$

Разлагаем левую и правую части (12) по малому параметру $\frac{\tilde{T}-T_n}{\tilde{T}} \ll 1$ относительного переохлаждения и учитываем, что $\mu_S^V(\tilde{T}) = \mu_L(\tilde{T})$. В результате

$$T_n = \tilde{T} - \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{n^{1/3}} b^2 \frac{\tilde{T}}{q} = \tilde{T} - \frac{2\sigma\omega}{r_n} \frac{\tilde{T}}{q}, \quad (13)$$

где $q = \tilde{T}(s_L - s_S)$ — скрытая теплота фазового перехода на атом, $\frac{\partial \mu_S^V}{\partial T} \Big|_{T=\tilde{T}} = -s_S$, $\frac{\partial \mu_L}{\partial T} \Big|_{T=\tilde{T}} = -s_L$ — энтропия на атом в твердой и жидкой фазах соответственно. Если $T_n = T_L(t)$ — температура среды вдали от частицы в момент времени t , то мы имеем дело с частицей критического размера, которая находится в тепловом равновесии с данной переохлажденной средой [10]:

$$r_c = bn_c^{1/3} = \frac{2\sigma\omega}{q} \frac{\tilde{T}}{\tilde{T} - T_L(t)}. \quad (14)$$

Следует отметить, что при малых „размерах“ ($n \gtrsim 1$) твердых частиц используемое выше разложение не совсем корректно. Неточность заключается в использовании в законе сохранения тепла неправильного распределения зародышей твердой фазы по „размерам“ в области $n \gtrsim 1$. Но эта неточность будет сказываться только на времени установления их квазистационарного распределения в области „размеров“ $n \lesssim n_c$, которое при $n_c \gg 1$ много больше времени установления такого распределения в области $n \gtrsim 1$. Поэтому, когда основную часть спектра начинают занимать твердые частицы достаточно больших „размеров“, что соответствует уже развитому во времени процессу распада, указанной неточностью можно пренебречь. Основной вклад в закон сохранения тепла будет давать область больших „размеров“.

Теперь вернемся к выражению (10). Разделив обе его части на δn_S , запишем его в виде

$$\frac{\delta R(n)}{\delta n_S} = (T_n - T_L)s_S + \mu_L(T_n) - \mu_L(T_L). \quad (15)$$

Здесь учтено тепловое равновесие между частицей и приповерхностным слоем среды, а также соотношение (12), т.е. $T_S = T_n$ и $\mu_S(T_n) = \mu_L(T_n)$. Разложим химический потенциал $\mu_L(T_L)$ вблизи T_n

$$\mu_L(T_L) \approx \mu_L(T_n) - s_L(T_L - T_n), \quad (16)$$

тогда (15) с учетом (13), (14) принимает вид

$$\frac{\delta R(n)}{\delta n_S} = \frac{q}{\tilde{T}} (T_L - T_n) = -\frac{2\sigma\omega}{b} \left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}} \right). \quad (17)$$

Отметим, что в (16) имеется некоторая неточность, связанная с вычислением s_L : производная по температуре от химического потенциала взята при T_n вместо \tilde{T} . Учет этой поправки привел бы к появлению членов, квадратичных по относительному переохлаждению, что является превышением точности всего описания.

Опуская индексы, соответствующие твердой и жидкой фазам, для „гидродинамической“ скорости изменения „размеров“ частицы (7) окончательно получаем

$$\frac{dn}{dt} = W_{n,n+1} \frac{q}{\tilde{T}} \frac{T_n - T}{T} = W_{n,n+1} \frac{2\sigma\omega}{bT} \left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}} \right). \quad (18)$$

Таким образом, среда является переохлажденной для растущих (закритических) частиц и перегретой для растворяющихся (докритических). Соответственно растущие частицы греют среду, выделяя скрытую теплоту перехода, а растворяющиеся — забирают тепло из системы.

Следующий шаг — определение $W_{n,n+1}$. Для этого нужно принять модель определяющего процесса вблизи растущего зародыша. Если фактором, сдерживающим его рост, являются элементарные акты присоединения атомов к поверхности зародыша, то модель должна строиться на основе математического описания этих актов. Следует отметить, что именно этот путь выбирает большинство авторов. Однако ограничение может быть связано с отводом тепла от границы раздела фаз. Тогда модель основывается на уравнении теплопроводности. Мы рассматриваем второй случай. Скорость „роста“ частицы (18) свяжем с потоком тепла на ее границу

$$q \frac{dn}{dt} = 4\pi r_n^2 (\mathbf{j}_Q \mathbf{n}) \Big|_{r=r_n}, \quad (19)$$

где \mathbf{j}_Q — плотность потока тепла, \mathbf{n} — вектор нормали к поверхности частицы, направленный от ее центра в среду. Дальше, строго говоря, нужно решить нестационарную задачу теплопроводности. Однако в силу того, что характерное время изменения положения границы твердая частица–среда, как правило, значительно больше характерного времени установления стационарного распределения температуры у поверхности частицы, с хорошей точностью ($\frac{\tilde{T}-T}{q} \ll 1$) можно пользоваться стационарным решением тепловой задачи. Физически это связано с тем, что для изменения положения границы с соответствующим фазовым превращением требуется значительно больше тепла удалить либо подвести, чем просто охладить либо нагреть этот же объем твердой фазы до температуры переохлажденной среды. Чтобы учесть возможное тепловое сопротивление вблизи границы частица–среда, разобьем пространство $r \geq r_n$ на две области: приграничную $r_n \leq r \leq r_n + l$ и объемную $r > r_n + l$, и введем коэффициент аккомодации тепла α , так что $\alpha \leq 1$ в приграничной области и $\alpha = 1$ в объемной. При $r = r_n + l$, естественно, температура и тепловой поток непрерывны. Тогда

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{j}_Q &= 0, \quad \mathbf{j}_Q = -\alpha \frac{\lambda}{k_B} \operatorname{grad}(T), \\ T(r \rightarrow \infty) &= T, \quad T(r = r_n) = T_n, \end{aligned} \quad (20)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, $W/(m \cdot K)$, постоянная Больцмана k_B введена, чтобы сохранить

энергетические единицы для температуры. Решить сферически-симметричную стационарную задачу теплопроводности (20) не представляет труда. В результате имеем

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi n^{1/3} \frac{\alpha\lambda}{k_B} \frac{1 + \varepsilon n^{1/3}}{1 + \alpha\varepsilon n^{1/3}} \left(\frac{\tilde{T}}{q}\right)^2 \frac{2\sigma\omega}{\tilde{T}} \left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}}\right),$$

$$\varepsilon \equiv b/l. \quad (21)$$

Сравнивая (21) и (18), для искомой величины получаем следующее выражение:

$$W_{n,n+1} = 4\pi b n^{1/3} \frac{\alpha\lambda}{k_B} \frac{1 + \varepsilon n^{1/3}}{1 + \alpha\varepsilon n^{1/3}} \left(\frac{\tilde{T}}{q}\right)^2 \frac{T}{\tilde{T}}. \quad (22)$$

Толщина приграничного слоя l при этом остается свободным параметром.

Теперь нам остается написать уравнение баланса тепла для определения $T(t)$

$$c_L(\tilde{T} - T_0) = c_L(\tilde{T} - T(t)) + k_{Bq} \int_0^\infty n f(n, t) dn. \quad (23)$$

После этого уравнения (6) с граничными условиями и уравнения (21)–(23) представляют собой замкнутую систему для двух функций $f(n, t)$ и $T(t)$, полностью описывающую кинетику распада переохлажденной жидкой фазы.

3. Оценка времени установления квазистационарного состояния для докритических зародышей новой фазы

Формально уравнение (6) может быть переписано в виде

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = b \frac{\partial^2 f(n, t)}{\partial n^2} + a \frac{\partial f(n, t)}{\partial n} - d f(n, t), \quad (24)$$

$$p \equiv W_{n,n+1}, \quad a \equiv \frac{\partial W_{n,n+1}}{\partial n} + \frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} W_{n,n+1},$$

$$d \equiv \frac{\partial}{\partial n} \left(-\frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} W_{n,n+1} \right).$$

Первые два коэффициента для докритических зародышей положительные. Что касается третьего коэффициента, то $d < 0$ в области $0 < n \leq n^*$; соответственно $d > 0$ в области $n^* < n \leq n_c$, где $(n^*)^{1/3} = \frac{-1 + \sqrt{(1-\alpha)(1+\alpha\varepsilon n_c^{1/3})}}{\alpha\varepsilon}$. В частности, при $\alpha\varepsilon n_c^{1/3} \ll 1$ имеем $n^* \approx \left(\frac{n_c^{1/3}}{2} - \frac{1}{2\varepsilon}\right)^3$. Наша цель — получить разумную оценку „сверху“ времени установления квазистационарного состояния для докритических зародышей. Поэтому дальнейшие действия таковы.

Несмотря на то что все три коэффициента зависят от n , будем считать их константами. Тогда (24) заменой

$$f(n, t) = \varphi(n, t) \exp\left(-\frac{a}{2p} n\right) \exp\left(-\left[d + \frac{a^2}{4p}\right] t\right) \quad (25)$$

сводится к более простому уравнению вида

$$\frac{\partial \varphi(n, t)}{\partial t} = p \frac{\partial^2 \varphi(n, t)}{\partial n^2} \quad (26)$$

с граничным и начальным условиями

$$\varphi(n=0, t) = f(0, t) \exp\left(\left[d + \frac{a^2}{4p}\right] t\right) \equiv \mu(t),$$

$$\varphi(n, t=0) = f(n, 0) \exp\left(\frac{a}{2p} n\right) \equiv v(n).$$

Его решение записывается в виде двух интегралов [18]

$$\varphi(n, t) = \frac{1}{2\sqrt{p\pi}} \int_0^t \frac{n}{(t-\tau)^{3/2}} \exp\left(-\frac{n^2}{4p(t-\tau)}\right) \mu(\tau) d\tau$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{p\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{t^{1/2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(n-\xi)^2}{4pt}\right] - \exp\left[-\frac{(n+\xi)^2}{4pt}\right] \right\} v(\xi) d\xi. \quad (27)$$

Будем считать, что при $t=0$ у нас имеются только одиночные структурные элементы. Тогда второй интеграл обращается в нуль, поскольку $f(n, 0) = 0$ для всех $n > 0$ и $f(n, 0) = 1$ для $n = 0$. Подставляя в оставшийся интеграл явное выражение для $\mu(\tau)$ и учитывая, что $f(0, t) = 1$ для $f(n, t)$ окончательно получаем

$$f(n, t) = \frac{1}{2\sqrt{p\pi}} \exp\left(-\frac{a}{2p} n\right) \int_0^t \frac{n}{(t-\tau)^{3/2}} \times \exp\left(-\frac{n^2}{4p(t-\tau)}\right) \exp\left(-\left[d + \frac{a^2}{4p}\right] (t-\tau)\right) d\tau. \quad (28)$$

Введем новую переменную $\eta = \frac{n}{\sqrt{4p(t-\tau)}}$. Тогда (28) принимает вид

$$f(n, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{a}{2p} n\right) \times \int_{\frac{n}{\sqrt{4pt}}}^\infty \exp\left[-\eta^2 - \left(d + \frac{a^2}{4p}\right) \frac{n^2}{4p\eta^2}\right] d\eta. \quad (29)$$

Подынтегральная функция имеет резкий максимум при $\eta^* = \left[(4pd + a^2) \frac{n^2}{16p^2}\right]^{1/4}$. Поэтому, как только η^* попадает в область интегрирования, $f(n, t)$ практически перестает зависеть от времени. Соответствующий момент времени t^* дается соотношением

$$t^* = \frac{n}{\sqrt{4pd + a^2}}. \quad (30)$$

Отметим два момента. Во-первых, комбинация коэффициентов, стоящая под знаком корня, всегда положительна. В этом легко убедиться, подставив их явные выражения

$$4pd + a^2 = \left[\frac{\partial W_{n,n+1}}{\partial n} - \frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} W_{n,n+1} \right]^2 + 4W_{n,n+1}^2 \frac{2\sigma\omega}{bT} \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}} \right] > 0.$$

Во-вторых, эта комбинация является убывающей функцией n . Поэтому ее значение при $n = n_c$ будет минимальным, а соответствующее время — максимальным. Таким образом, искомая оценка времени установления квазистационарного состояния для докритических зародышей имеет вид

$$t_{\max}^* = \frac{3n_c^2}{(W_{n,n+1})_{n=n_c}} \times \left[\left(1 + \frac{(1-\alpha)\varepsilon n^{1/3}}{(1+\varepsilon n^{1/3})(1+\alpha\varepsilon n^{1/3})} \right)^2 + 12 \frac{2\sigma\omega}{bT} n^{2/3} \right]_{n=n_c}^{-1/2}, \quad (31)$$

где $W_{n,n+1}$ дается выражением (22).

4. Квазистационарное распределение по „размерам“ докритических зародышей новой фазы

Из уравнения (6) для установившегося потока в пространстве „размеров“ имеем

$$I_{\text{st}} = -W_{n,n+1} \left[\frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} f(n) + \frac{d}{dn} f(n) \right]. \quad (32)$$

Решение (32) можно найти, представляя $f(n) = \psi(n) \exp(-\frac{R(n)}{T})$, где

$$R(n) = \int_0^n \frac{\delta R(n')}{\delta n'} dn' = \frac{2\sigma\omega}{b} n_c^{2/3} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{n}{n_c} \right)^{2/3} - \frac{n}{n_c} \right],$$

$$R(n_c) = \frac{1}{3} 4\pi r_c^2 \sigma = \frac{\sigma\omega}{b} n_c^{2/3}. \quad (33)$$

Тогда для $\psi(n)$ получаем

$$\psi(n) = I_{\text{st}} \int_n^\infty \exp\left(\frac{R(n')}{T}\right) \frac{dn'}{W_{n',n'+1}}, \quad (34)$$

а с учетом условия $\psi(0) = 1$ получаем искомый поток в виде

$$I_{\text{st}} = \left[\int_0^\infty \exp\left(\frac{R(n')}{T}\right) \frac{dn'}{W_{n',n'+1}} \right]^{-1} \approx \left[W_{n,n+1} \sqrt{-\frac{1}{2\pi} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 R(n)}{\partial n^2}} \right]_{n=n_c} \exp\left(-\frac{R(n_c)}{T}\right). \quad (35)$$

Поскольку на стадии зарождения температура среды практически не меняется, $T \approx T_0$. В результате

$$I_{\text{st}} = 4\pi b \frac{a\lambda}{k_B} \frac{1 + \varepsilon n_c^{1/3}}{1 + \alpha\varepsilon n_c^{1/3}} n_c^{-1/3} \left(\frac{\tilde{T}}{q}\right)^2 \left(\frac{T_0}{\tilde{T}}\right)^{1/2} \times \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \left(\frac{2\sigma\omega}{bT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{R(n_c)}{T_0}\right), \quad (36)$$

$$f(n) = \exp\left(-\frac{R(n)}{T_0}\right)$$

$$\times \frac{1}{2} \left(1 - \text{erf} \left[(n - n_c) \left(\sqrt{-\frac{1}{2T_0} \frac{\partial^2 R(n)}{\partial n^2}} \right)_{n=n_c} \right] \right), \quad (37)$$

В частности, в равновесных условиях, когда $n_c \rightarrow \infty$, $f(n) \rightarrow f_0(n) = \exp(-\frac{R(n)}{T_0})$, т. е. получаем гетерофазные флуктуации.

5. Замечания и численные оценки

В качестве исходного материала для оценок возьмем никель: $\rho_S = 8.9 \text{ g/cm}^3$, $\rho_L = 7.8 \text{ g/cm}^3$ — плотности твердой и жидкой (расплав при температуре плавления $\tilde{T} = 1726 \text{ K}$) фаз; $m = 97.4 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ — атомная масса никеля, соответственно; $\omega = m/\rho_S = 10.95 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $b = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $n_0 = \rho_L/m = 8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ — плотность атомов в расплаве; $T_0 = 1556 \text{ K}$, что соответствует переохлаждению $\Delta T = 170 \text{ K}$; удельная теплота плавления $q_{\text{spec}} = 303 \text{ J/g}$, поэтому в пересчете на атом $q = q_{\text{spec}} m = 2.95 \cdot 10^{-20} \text{ J}$; $\lambda = 72 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$. Выбранным параметрам соответствует $n_c(0) = 953 \text{ ат.}$ или $r_c(0) \sim 14 \text{ \AA}$. Наши результирующие соотношения (31), (36), (37) содержат три плохо определенных параметра: ε , α и σ . Поскольку толщина приграничного слоя l порядка нескольких межатомных расстояний, то $\varepsilon = (b/l) \leq 1$. Для простоты положим $\varepsilon = 1$. Согласно [7], величина предэкспоненциального множителя в (36) (кинетический коэффициент гомогенного зародышеобразования K_V) для переохлажденных расплавов имеет порядок $10^{32} - 10^{33} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ при характерной скорости зарождения $J = n_0 I_{\text{st}} \sim 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Тогда соотношение (36) дает $\alpha \sim 10^{-5}$ и $\sigma \sim 0.18 \text{ J/m}^2$. Кроме этого в [7] находим численную оценку времени релаксации начальной равновесной функции распределения гетерофазных флуктуаций к стационарной (37). Оно порядка 10^{-9} s . Численная оценка времени установления квазистационарного состояния для докритических зародышей по соотношению (31) дает $t_{\max}^* \sim 10^{-8} \text{ s}$. Уменьшение ε до значения 10^{-1} компенсируется увеличением коэффициента аккомодации тепла α в 5 раз, что, однако, существенно не меняет его крайне малого значения. Заметим, что в более ранней работе [10] этот коэффициент не вводился вообще, а условия предполагались изотермическими. Здесь такое предположение отсутствует. Конечно, нужную скорость зарождения можно сохранить,

увеличивая σ и α . Причем увеличение поверхностной энергии до $\sigma \sim 0.2 \text{ J/m}^2$, приводит к увеличению α на три порядка. Но при этом на эти же три порядка возрастает предэкспоненциальный коэффициент K_V , и уменьшается время установления квазистационарного состояния для докритических зародышей, что, согласно [7], противоречит накопленным экспериментальным данным. Поэтому слабый отвод тепла имеет для данной модели, по-видимому, принципиальное значение.

В заключение вернемся к основной формуле (5) метода виртуальных сред. Формально разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами, имеем $W_{n+1,n} = W_{n,n+1} \left(1 + \frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n}\right)$. Для зарождения при диффузионном распаде твердого раствора в [8] было показано, что $\frac{1}{T} \frac{\delta R(n)}{\delta n} = -\frac{\bar{c}-c_n}{\bar{c}}$, где c_n — равновесная концентрация атомов для зародыша новой фазы „размера“ n (аналог T_n). Тогда $W_{n+1,n} = W_{n,n+1} \frac{c_n}{\bar{c}}$, а поскольку вероятность присоединения $W_{n,n+1}$ пропорциональна \bar{c} , то вероятность отрыва $W_{n+1,n}$ оказывается пропорциональной c_n . Причем, и у $W_{n,n+1}$ и у $W_{n+1,n}$ коэффициент пропорциональности один и тот же. В нашем случае, согласно (17), $W_{n+1,n} = W_{n,n+1} \left(1 + \frac{q}{T} \frac{T-T_n}{T}\right)$. И хотя скорость роста зародыша по-прежнему пропорциональна $(T - T_n)$, вероятность ухода атома определяется не только T_n , но и текущей температурой среды T . Для равновесного зародыша ($T = T_n$), как и должно быть, $W_{n+1,n} = W_{n,n+1}$. То есть отличие между „диффузионным“ и „тепловым“ зарождением существенно.

Список литературы

- [1] M. Volmer, A. Weber. Z. Phys. Chem. **119**, 277 (1926).
- [2] М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 208 с.
- [3] R. Becker, W. Döring. Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
- [4] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука. Л. (1975). 592 с.
- [5] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
- [6] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). 806 с.
- [7] В.П. Скрипов, В.П. Коверда. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Наука, М. (1984). 230 с.
- [8] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **36**, 353 (1994).
- [9] В.В. Слезов. ФТТ **37**, 2879 (1995).
- [10] В.В. Слезов, С.А. Кукушкин. ФТТ **38**, 433 (1996).
- [11] В.В. Слезов. ФТТ **42**, 733 (2000).
- [12] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **43**, 1101 (2001).
- [13] В.В. Слезов, А.С. Абызов, Ж.В. Слезова. Коллоидный журн. **66**, 643 (2004).
- [14] В.В. Слезов, А.С. Абызов, Ж.В. Слезова. Коллоидный журн. **67**, 94 (2005).
- [15] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 475 (1958).
- [16] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ФТТ **1**, 1401 (1959).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 567 с.
- [18] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. Уравнения математической физики. Наука, М. (1966). 724 с.