11

Кинетика зарождения твердой фазы в переохлажденных расплавах или жидкостях в теплоизолированных условиях: стадия интенсивного зародышеобразования

© В.В. Слезов[1], П.Н. Остапчук[2]

[1] Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“,
Харьков, Украина
[2] Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины,
Харьков, Украина
E-mail: ostapchuk@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2010 г.)

Исследуется кинетика распада переохлажденного расплава или вязкой жидкости в теплоизолированных условиях на стадии интенсивного зародышеобразования. Рассматриваются частицы новой фазы, размер которых больше критического, и времена больше времени установления классического квазистационарного состояния, характерного для докритических зародышей. В качестве определяющего процесса вблизи растущей частицы принят отвод тепла от границы раздела фаз. Получены оценки длительности стадии интенсивного зарождения, максимального числа зародившихся частиц и их среднего „размера“. Численные оценки проведены для никеля.

1. Введение

Сценарий развития процесса распада вязких переохлажденных жидкостей или расплавов с образованием смеси жидкой и твердой фаз в теплоизолированных условиях в основных чертах похож на распад пересыщенных твердых растворов, когда можно не учитывать движение твердых частиц как целого. Этот процесс, так же как и распад твердых растворов [1], условно можно разделить на стадии: зарождение, переходная и поздняя (стадия созревания). Применительно к переохлажденным расплавам теория поздней стадии (коалесценции) развита в [2], а теории переходной стадии посвящена работа [3]. При этом в [2] рассмотрены различные режимы оттока тепла из системы в процессе коалесценции (аналогично [4] для твердых растворов), а в [3] учитывается конечная скорость охлаждения и влияние коагуляции на процесс распада. Предмет нашего исследования — кинетика зарождения частичек твердой фазы в теплоизолированных условиях. Объект исследования — переохлажденные расплавы и жидкости с достаточно большой вязкостью, когда можно пренебречь столкновениями зародышей. Предмет исследования не является новым. Кинетике фазовых превращений первого рода посвящено большое количество работ, в том числе и монографии [5–9]. Новыми представляются, во-первых, метод получения исходной системы уравнений, основанный на оригинальной концепции виртуальной среды [10,11]. Во-вторых, схема последовательных приближений, позволяющая на каждой стадии распада находить не только поток зародышей новой фазы в пространстве „размеров“, но и их функцию распределения, а следовательно, и их количество в единице объема материнской фазы. Кроме этого, удается оценить длительность каждой стадии фазового перехода, чего нет в стандартной теории. Оказывается, что процесс зародышеобразования тоже можно разделить на две стадии: начальную (быструю) и более длительную стадию интенсивного зарождения. На начальной формируется то самое квазистационарное состояние, которое фигурирует во всех вариантах стандартной теории и сводится к выражению для среднего числа жизнеспособных зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема. Применительно к переохлажденным расплавам эта стадия была рассмотрена в нашей первой публикации [12]. Для параметров никеля оценка сверху ее длительности дается величиной порядка 10^{-8} s. Стадии интенсивного зарождения посвящена настоящая работа.

2. Основная система уравнений

Рассмотрим жидкость или расплав, переохлажденные однородно по всему объему до температуры, меньшей равновесной температуры плавления $\mathring{T}$. 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, процесс зарождения и последующей эволюции жизнеспособных кластеров твердой фазы (в дальнейшем частиц) может быть описан в терминах дискретного кинетического уравнения для их функции распределения $f(n,t)$ по числу таких структурных элементов n

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

$$I_{n,n+1} = W_{n,n+1} f(n,t) - W_{n+1,n} f(n+1,t)$$
$$I_{n-1,n} = W_{n-1,n} f(n-1,t) - W_{n,n-1} f(n,t), \tag{2}$$

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 $W_{n-1,n}$, $W_{n+1,n}$. Здесь используется стандартное приближение, когда имеет место присоединение и отрыв только одиночных элементов (в дальнейшем просто атомов), изменяющих n на единицу. Начальное условие для уравнения (1) должно отражать наличие только одиночных структурных элементов среды, т.е. $f(n,0)=0$ для $n>1$. Очевидными граничными условиями для (1) будут $f_{n\to\infty}(n,t)\to 0$ и $f_{n\to 1}(n,t)\to 1$, если функцию распределения нормировать на число атомов в единице объема исходной жидкой фазы n_0. Переходя в (1), (2) к дифференциальной форме ($n\gg \delta n=1$), имеем

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

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial n}\left[W_{n,n+1}\left\{f(n,t)-\frac{W_{n+1,n}}{W_{n,n+1}}f(n+1,t)\right\}\right]. \tag{3}$$

Основной результат метода виртуальных сред [10,11] можно сформулировать в виде соотношения

$$\frac{W_{n+1,n}}{W_{n,n+1}}=\exp\left(\frac{R(n+1)-R(n)}{T}\right)=\exp\left(\frac{1}{T}\frac{\delta R(n)}{\delta n}\right), \tag{4}$$

где T — температура среды в энергетических единицах, $R(n)$ — минимальная работа, необходимая для образования частицы из n атомов. Тогда (3) принимает окончательный вид

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t}=-\frac{\partial I_n}{\partial n},$$

$$I_n=-W_{n,n+1}\left[\frac{1}{T}\frac{\delta R(n)}{\delta n}f(n,t)+\frac{\partial}{\partial n}f(n,t)\right]. \tag{5}$$

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

$$\frac{dn}{dt}=-\frac{1}{T}\frac{\delta R(n)}{\delta n}W_{n,n+1}, \tag{6}$$

второе — их „диффузию“ в результате флуктуаций при поглощении или испускании атомов ($W_{n,n+1}$ играет роль коэффициента диффузии в n-пространстве). Если в качестве определяющего процесса вблизи растущей частицы принять отвод тепла от границы раздела фаз, то фигурирующие в (6) физические величины имеют вид [12]

$$R(n)=\beta\tilde{T}n_c^{2/3}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{n}{n_c}\right)^{2/3}-\frac{n}{n_c}\right],$$

$$n_c(t)=\left[\beta\frac{\tilde{T}}{q}\frac{\tilde{T}}{\tilde{T}-T(t)}\right]^3,\quad \beta\equiv\frac{2\sigma\omega}{b\tilde{T}}, \tag{7}$$

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

$$b\equiv\left(\frac{3}{4\pi}\omega\right)^{1/3},$$

где n_c — критический „размер“ зародыша, σ — поверхностная энергия границы среда–частица, ω — объем на атом в твердой фазе, q — скрытая теплота фазового перехода на атом, k_B — постоянная Больцмана, λ — коэффициент теплопроводности жидкой фазы (W/m · K), α — коэффициент аккомодации тепла, учитывающий возможное тепловое сопротивление вблизи границы частица–среда ($\alpha<1$ в приграничной области порядка l и $\alpha=1$ в объеме), $\varepsilon=(b/l)\le 1$.

Замыкает исходную систему уравнений закон баланса тепла

$$(\tilde{T}-T_0)c_L=\big(\tilde{T}-T(t)\big)c_L+k_Bq\int\limits_0^\infty nf(n,t)dn, \tag{8}$$

где c_L — теплоемкость жидкой фазы в расчете на одну частицу, T_0 — начальная температура среды ($T_0<\tilde{T}$) в энергетических единицах. Заметим, что формулы (5)–(8) справедливы на любой стадии распада нашей метастабильной системы. Однако физические приближения, позволяющие получить аналитические решения, для каждой стадии различны.

3. Квазистационарное состояние в области закритических зародышей

Как было показано в работах одного из авторов настоящей публикации (В.В.С), кинетику зарождения новой фазы при фазовом переходе первого рода удобно исследовать в терминах потока $I_n(n,t)$ зародышей в пространстве „размеров“ [1]. Для этого дифференцируем $I_n(n,t)$ по времени и исключаем $f(n,t)$ с помощью (5). В результате имеем

$$\frac{\partial I_n}{\partial t}=V_{n,n+1}\left(\frac{1}{T_0}\frac{\delta R(n)}{\delta n}\frac{\partial I_n}{\partial n}+\frac{\partial^2 I_n}{\partial n^2}\right). \tag{9}$$

Уравнение (9) получено в приближении, когда характерное время изменения переохлаждения в теплоизолированной системе при ее распаде на стадии зарождения много больше длительности самой стадии. В этом случае коэффициенты в выражении для потока слабо зависят от времени и не дифференцируются ($T\approx T_0$; $n_c(t)\approx n_c(0)\equiv n_c$). На начальной стадии зарождения [12] за время $t^*_{\max}\approx 10^{-8}$ s (оценка сверху) в области $0<n\le n_c$ устанавливается „классическое“ квазистационарное состояние, а уравнение (9) имеет

решение $I_n = I_{\text{st}}$, где

$$I_{\text{st}} = \frac{\alpha}{t_0}\left(\frac{T_0}{\tilde{T}}\right)^{1/2}\left(\frac{3\beta}{2\pi}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{R(n_c)}{T_0}\right),$$

$$\frac{1}{t_0} \equiv \frac{\lambda}{k_B}\,\frac{\omega}{b^2}\,\frac{1+\varepsilon n_c^{1/3}}{1+\alpha\varepsilon n_c^{1/3}}\,n_c^{-1/3}\left(\frac{\tilde{T}}{q}\right)^2. \qquad (10)$$

Перейдем к безразмерному времени $\tau = t/t_0$ и $\tilde{W}_{n,n+1} = t_0 W_{n,n+1}$, $I_n(n,\tau) = t_0 I_n(n,t)$. При этом скорость роста зародыша твердой фазы (6) и $\tilde{W}_{n,n+1}$ принимает вид

$$\frac{dn}{d\tau} = -\tilde{W}_{n,n+1}\,\frac{1}{T_0}\,\frac{\delta R(n)}{\delta n} = 3\alpha\beta\varphi(n)\left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}}\right),$$

$$\tilde{W}_{n,n+1} = 3\alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\varphi(n), \qquad (11)$$

$$\varphi(n) = (nn_c)^{1/3}\,\frac{1+\varepsilon n^{1/3}}{1+\varepsilon n_c^{1/3}}\,\frac{1+\alpha\varepsilon n_c^{1/3}}{1+\alpha\varepsilon n^{1/3}}.$$

Сделаем несколько приближений. Первое —

$$3\varphi(n)\left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}}\right) = \frac{n-n_c}{n_c^{2/3}}\,\frac{3}{1+\left(\frac{n}{n_c}\right)^{1/3}+\left(\frac{n}{n_c}\right)^{2/3}}$$

$$\times\frac{1+\varepsilon n^{1/3}}{1+\varepsilon n_c^{1/3}}\,\frac{1+\alpha\varepsilon n_c^{1/3}}{1+\alpha\varepsilon n^{1/3}} \approx \frac{n-n_c}{n_c^{2/3}}.$$

Множитель, который мы заменили единицей, не меняет качественного характера $dn/d\tau$ и слабо меняется количественно (например, для $\varepsilon = 1$ он меняется от 1 до 0.98 в области $n_c < n \le 1.5n_c$; для $\varepsilon = 0.5$ — от 1 до 0.97). Формально это соответствует замене $n \to n_c$ в этом множителе. Аналогично поступим и с $\tilde{W}_{n,n+1}$: заменим $\varphi(n)$ на $\varphi(n_c) = n_c^{2/3}$. Это второе приближение. В результате уравнение для потока (9) принимает вид

$$\frac{\partial I_n}{\partial\tau} = -\alpha\beta\,\frac{n-n_c}{n_c^{2/3}}\,\frac{\partial I_n}{\partial n} + 3\alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,n_c^{2/3}\,\frac{\partial I_n}{\partial n^2}. \qquad (12)$$

Естественным граничным условием для (12) при $n = n_c$ и $\tau > t^*_{\max}/t_0$ будет $\tilde{I}_{\text{st}} = t_0 I_{\text{st}}$, время τ отсчитывается от $t^*_{\max}/t_0$. Замена $\varphi(n) \to \varphi(n_c)$ во втором слагаемом правой части (12) связана с тем, что оно играет заметную роль лишь при $n \approx n_c$, а при $n > n_c$ оно значительно меньше первого.

Далее перейдем к новым переменным $I_n(n,\tau) \to I_{\tilde{n}}\big(\tilde{n}(n,\tau),\tilde{t}(\tau)\big)$

$$\frac{\partial I_{\tilde{n}}}{\partial\tilde{t}}\,\frac{\partial\tilde{t}}{\partial\tau} = \left[3\alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,n_c^{2/3}\,\frac{\partial^2\tilde{n}}{\partial n^2} - \alpha\beta\,\frac{n-n_c}{n_c^{2/3}}\,\frac{\partial\tilde{n}}{\partial n} - \frac{\partial\tilde{n}}{\partial\tau}\right]\frac{\partial I_{\tilde{n}}}{\partial\tilde{n}}$$

$$+ 3\alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,n_c^{2/3}\left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial n}\right)^2\frac{\partial^2 I_{\tilde{n}}}{\partial\tilde{n}^2}. \qquad (13)$$

Зависимость $\tilde{n}(n,\tau)$ выберем таким образом, чтобы выражение в квадратных скобках равнялось нулю: $\tilde{n}(n,\tau) = (n-n_c)\exp(-\alpha\beta n_c^{-2/3}\tau)$. Полагая теперь

$$\frac{\partial\tilde{t}}{\partial\tau} = 3\alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,n_c^{2/3}\exp\left(-\frac{2\alpha\beta}{n_c^{2/3}}\,\tau\right), \quad \tilde{t}(\tau=0) = 0, \qquad (14)$$

получаем

$$\tilde{t}(\tau) = \frac{3}{2}\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\frac{n_c^{4/3}}{\beta}\left[1 - \exp\left(-\frac{2\alpha\beta}{n_c^{2/3}}\,\tau\right)\right],$$

$$\frac{\partial I_{\tilde{n}}}{\partial\tilde{t}} = \frac{\partial^2 I_{\tilde{n}}}{\partial\tilde{n}^2}, \quad I_{\tilde{n}}|_{\tilde{n}=0} = \tilde{I}_{\text{st}}. \qquad (15)$$

Решение (15) в исходных переменных имеет вид [13]

$$I_n(n,\tau) = \tilde{I}_{\text{st}}$$

$$\times\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{(n-n_c)\exp(-\alpha\beta n_c^{-2/3}\tau)}{\sqrt{6\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\frac{n_c^{4/3}}{\beta}[1-\exp(-2\alpha\beta n_c^{-2/3}\tau)]}}\right)\right], \quad (16)$$

откуда следует, что за характерное время $\tau_{\text{ad}} \approx n_c^{2/3}/\alpha\beta$ (назовем его добавочным) в области $n_c(0) < n \le g \equiv 1.5n_c(0)$ тоже устанавливается квазистационарное состояние $\tilde{I}_{\text{st}}$. Таким образом, полное время t^*_f установления стандартного (классического) квазистационарного состояния в области $1 < n \le g$ будет $t^*_f \approx t^*_{\max} + t_{\text{ad}}$, а функция распределения, справедливая ранее только для докритических зародышей, становится пригодной во всем интервале „размеров“ $n \le g$ $(t_{\text{ad}} = t_0\tau_{\text{ad}})$.

4. Стадия интенсивного зарождения: $g \le n \le n_{\max} : t^*_f < t \le t_N$

С этого момента $(\tau = 0)$ в выражении для потока $\tilde{I}_{\text{st}}$ следует учитывать медленное изменение со временем критического „размера“ $n_c(\tau)$ как следствие увеличения температуры среды $T(\tau)$ по мере приближения системы к равновесному состоянию $(T(\tau) \to \tilde{T}$ при $\tau \to \infty)$. Поскольку зависимость от времени $I_n(g,\tau)$ в основном определяется показателем экспоненты, запишем его при малом отклонении $T(\tau)$ от T_0.

$$\frac{R\big(n_c(\tau)\big)}{T(\tau)} \approx \frac{R\big(n_c(0)\big)}{T_0}$$

$$+ n_c(0)\,\frac{q}{T_0}\,\frac{T(\tau)-T_0}{\tilde{T}}\left[1 - \frac{1}{2}\,\frac{\tilde{T}}{T_0}\,\frac{\tilde{T}-T_0}{\tilde{T}}\right] \quad (17)$$

(время теперь отсчитывается от τ^*_f). Начальное относительное переохлаждение среды предполагается малым $\left(\frac{\tilde{T}-T_0}{\tilde{T}} \ll 1\right)$, поэтому сомножитель в квадратных скобках (17) в дальнейшем будем полагать равным единице. Таким образом, для квазистационарного потока (10) в точке $n = g$ имеем

$$\tilde{I}_{\text{st}}(g,\tau) = \tilde{I}_{\text{st}}(0)\exp\big(-\phi(\tau)\big),$$

$$\phi(\tau) = n_c(0)\,\frac{q}{T_0}\,\frac{T(\tau)-T_0}{\tilde{T}}, \qquad (18)$$

$$\tilde{I}_{\text{st}}(0) \equiv \tilde{I}_{\text{st}}\big(n_c(0)\big)$$

$$= \alpha\left(\frac{T_0}{\tilde{T}}\right)^{1/2}\left(\frac{3\beta}{2\pi}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{R\big(n_c(0)\big)}{T_0}\right].$$

В области $n < g$ в интервале $0.5 \le \varepsilon \le 1$ с хорошей степенью точности $\varphi(n)$ можно заменить на $n^{2/3}$, и уравнение для потока (9) с учетом (11) в этой области принимает вид

$$\frac{\partial I_n}{\partial \tau} = -3\alpha\beta n^{2/3}\left(\frac{1}{n_c(0)^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}}\right)\frac{\partial I_n}{\partial n} + 3\alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,n^{2/3}\,\frac{\partial^2 I_n}{\partial n^2}. \tag{19}$$

Далее удобно использовать переменную $x = n^{1/3}$ и обозначение $x_c = n_c(0)^{1/3}$. Тогда

$$\frac{\partial I_x}{\partial \tau} = -\left[\alpha\beta\left(\frac{1}{x_c} - \frac{1}{x}\right) + \alpha\,\frac{2}{3}\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\frac{1}{x^3}\right]\frac{\partial I_x}{\partial x} + \alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\frac{1}{3x^2}\,\frac{\partial^2 I_x}{\partial x^2} \approx -\frac{\alpha\beta}{x_c}\,\frac{\partial I_x}{\partial x} + \alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\frac{1}{3x_c^2}\,\frac{\partial^2 I_x}{\partial x^2}. \tag{20}$$

Мы оставили самое большое слагаемое при $\partial I_x/\partial x$ и заменили x^{-2} на x_c^{-2} в диффузионном члене, роль которого несущественна в рассматриваемой области, поэтому такая замена не меняет качественной картины уравнения. Сместим начало отсчета для переменной x: $\tilde{x} \to x - g^{1/3}$ и сделаем замену

$$I_{\tilde{x}} = \exp\left(px_c\tilde{x} - p\,\frac{\alpha\beta}{2}\,\tau\right)P(\tilde{x},\tau), \quad p = \frac{3}{2}\,\beta\,\frac{\tilde{T}}{T_0}. \tag{21}$$

После этого (20) приводится к стандартному виду

$$\frac{\partial P(\tilde{x},\tau)}{\partial \tau} = D\,\frac{\partial^2 P(\tilde{x},\tau)}{\partial \tilde{x}^2}, \quad D = \alpha\,\frac{T_0}{\tilde{T}}\,\frac{1}{3x_c^2}. \tag{22}$$

Граничным условием для (22) будет найденное выше выражение для потока (18) через границу $n = g$ $(\tilde{x} = 0)$, т. е.

$$P(0,\tau) = \tilde{I}_{\rm st}(0)\exp\bigl(-\phi(\tau)\bigr)\exp\left(p\,\frac{\alpha\beta}{2}\,\tau\right). \tag{23}$$

Решение (22), (23) имеет вид [13]

$$P(\tilde{x},\tau) = \frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\pi D}}\int\limits_0^\tau \exp\left(-\frac{\tilde{x}^2}{4D(\tau-\tau')}\right)\frac{P(0,\tau')}{(\tau-\tau')^{3/2}}\,d\tau'.$$

Соответственно для потока (21) получаем

$$I_{\tilde{x}} = \tilde{I}_{\rm st}(0)\,\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\pi D}}\int\limits_0^\tau \exp\bigl(-\phi(\tau')\bigr) \times \frac{\exp\left(-\frac{\tilde{x}^2}{4D(\tau-\tau')} - p\,\frac{\alpha\beta}{2}\,(\tau-\tau') + px_c\tilde{x}\right)}{(\tau-\tau')^{3/2}}\,d\tau'. \tag{24}$$

Введем переменную $z(\tilde{x},\tau-\tau') = \left(\frac{\tilde{x}^2}{4(\tau-\tau')D}\right)^{1/2}$. Тогда

$$\frac{\tilde{x}}{4\sqrt{D}}\,\frac{d\tau'}{(\tau-\tau')^{3/2}} = dz;$$

$$\frac{\tilde{x}^2}{4D(\tau-\tau')} - px_c\tilde{x} + p\,\frac{\alpha\beta}{2}(\tau-\tau') = \left(\frac{z_0^2}{z} - z\right)^2,$$

$$z_0^2 = \frac{1}{2}\,px_c\tilde{x},$$

и выражение для потока (24) приводится к виду

$$I_{\tilde{x}} = \tilde{I}_{\rm st}(0)\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{\tilde{x}/\sqrt{4D\tau}}^\infty \exp\left(-\phi\left(\tau - \frac{\tilde{x}^2}{4Dz^2}\right)\right) \times \exp\left(-\left(\frac{z_0^2}{z} - z\right)^2\right)dz. \tag{25}$$

Видно, что оно удовлетворяет граничному условию (18) в точке $\tilde{x} = 0$. Действительно, z_0 и нижний предел интегрирования $\tilde{z}(\tilde{x},\tau) = \tilde{x}/\sqrt{4D\tau}$ обращаются в нуль, экспонента выносится за знак интеграла, а сам интеграл превращается в $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. При $\tau = 0$ в рассматриваемой области $(\tilde{x} > 0)$ поток отсутствует. Вторая экспонента под знаком интеграла имеет резко выраженный максимум в точке $z = z_0$ и быстро убывает при отклонении переменной интегрирования от z_0. Поэтому поток отличен от нуля только при тех значениях $\tilde{x}$, при которых точка $z = z_0$ попадает в область интегрирования. Поскольку величина $\phi(\tau)$ мало меняется на стадии интенсивного зародышеобразования, медленный сомножитель можно вынести за знак интеграла в точке максимального значения быстро спадающего сомножителя, т. е. приближенно (25) можно переписать в виде

$$I_{\tilde{x}} \approx \tilde{I}_{\rm st}(0)\exp\left(-\phi\left(\tau - \frac{x_c}{\alpha\beta}\,\tilde{x}\right)\right)\frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \int\limits_{\tilde{z}(\tilde{x},\tau)}^\infty \exp\left(-\left(\frac{z_0^2}{z} - z\right)^2\right)dz. \tag{26}$$

Заметим, что если пренебречь диффузионным членом в правой части уравнения (20), то его решение, удовлетворяющее граничному условию (18), совпадает с множителем перед интегралом в (26). Это означает, что на стадии интенсивного зародышеобразования поток в пространстве размеров представляет собой „размазанный“ диффузией фронт движущихся частиц новой фазы в точке $\tilde{x}$. Разлагая формально показатель подынтегральной экспоненты в ряд по малому отклонению z от z_0, с точностью до квадратичного члена ряда имеем

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{\tilde{z}(\tilde{x},\tau)}^\infty \exp\left(-\left(\frac{z_0^2}{z} - z\right)^2\right)dz \approx \frac{1}{2}\operatorname{erfc}[2\tilde{z}(\tilde{x},\tau) - 2z_0],$$

откуда видно, что при $\tilde{z}(\tilde{x},\tau) < z_0$ интеграл быстро стремится к единице, в обратном случае — обращается в нуль. В переменных $(\tilde{x},\tau)$ имеем $\tilde{x} < \tilde{x}_{\rm max}$, а искомый поток (26) с хорошей степенью точности представим в виде

$$I_x \approx \tilde{I}_{\rm st}(0)\exp\bigl(-\phi(\tau_0)\bigr)\theta(\tilde{x}_{\rm max} - \tilde{x}), \tag{27}$$

где $\tilde{x}_{\rm max} = \frac{\alpha\beta}{x_c}\,\tau$ — максимальный размер частиц в момент времени τ, а $\tau_0 = \tau - \frac{x_c}{\alpha\beta}\,\tilde{x}$ — характеристика уравнения (20) без диффузионного слагаемого, из которой следует, что $\tau_0(\tilde{x} = 0) = \tau$ и $\tau_0(\tilde{x}_{\rm max}) = 0$ или $\tau_0(g) = \tau$ и $\tau_0(n_{\rm max}) = 0$.

5. Оценка длительности стадии интенсивного зарождения

Поток на границе исследуемой области дается выражением (18), где $\phi(\tau)$ — растущая функция времени (система стремится к равновесному состоянию $(T(\tau) \to \tilde{T})$). Поэтому время, за которое поток (18) на границе $\tilde{x} = 0$ уменьшится, например, на три порядка $(\exp(-6) \approx 2.5 \cdot 10^{-3})$, можно условно принять за время окончания стадии интенсивного зарождения частиц новой фазы τ_N. Таким образом, с одной стороны,

$$\frac{T(\tau_N) - T_0}{\tilde{T}} \cong 6\left(n_c(0)\,\frac{1}{T_0}\right)^{-1}. \tag{28}$$

С другой стороны, у нас есть уравнение баланса тепла (8), решив которое, мы найдем явную зависимость $\phi(\tau_N)$. Сравнив ее с (28), получим τ_N. За это время критический „размер" достигает величины

$$n_c(\tau_N) \cong n_c(0)\left[1 - \frac{\tilde{T}}{\tilde{T} - T_0}\,6\left(n_c(0)\,\frac{q}{T_0}\right)^{-1}\right]^{-3}, \tag{29}$$

а максимальный $n_{\max}$ — величины

$$n_{\max} = [g^{1/3} + \tilde{x}_{\max}]^3 = g[1 + \kappa\tau_N]^3,$$

$$\kappa = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3}\frac{\alpha\beta}{g^{2/3}}. \tag{30}$$

Итак, продифференцируем (8) по времени и учтем уравнение непрерывности (5)

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{T(\tau) - T_0}{\tilde{T}}\right) = -\frac{qk_B}{c_L\tilde{T}}\int\limits_0^\infty n\,\frac{\partial I_n}{\partial n}\,dn$$

$$\approx -\frac{qk_B}{c_L\tilde{T}}\int\limits_g^\infty n\,\frac{\partial I_n}{\partial n}\,dn. \tag{31}$$

Здесь принят во внимание тот факт, что в области $n \le g$, начиная с момента времени τ_f^*, устанавливается квазистационарное состояние и $I_n = \text{const}$. Другими словами, на уменьшение относительного переохлаждения влияет только рост закритических зародышей твердой фазы $n \ge g$. Используем приближение (27) с очевидной заменой $\theta(\tilde{x}_{\max} - \tilde{x}) = \theta(n_{\max} - n)$

$$\frac{\partial I_n}{\partial n} = -\tilde{I}_{\text{st}}(0)\exp\bigl(-\phi(\tau_0)\bigr)\delta(n_{\max} - n)$$

$$+\,\theta(n_{\max} - n)\frac{\partial}{\partial n}\left[\tilde{I}_{\text{st}}(0)\exp\bigl(-\phi(\tau_0)\bigr)\right]. \tag{32}$$

Подставляем (32) в (31) и интегрируем второе слагаемое по частям

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{T(\tau) - T_0}{\tilde{T}}\right) = \frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}g\tilde{I}_{\text{st}}(0)\exp\bigl(-\phi(\tau)\bigr)$$

$$+\,\frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}\int\limits_g^{n_{\max}}\tilde{I}_{\text{st}}(0)\exp\bigl(-\phi(\tau_0)\bigr)dn. \tag{33}$$

Под интегралом в (33) перейдем от переменной n к τ_0 $dn = \frac{dn(\tau-\tau_0)}{d\tau_0}d\tau_0$ и снова проинтегрируем по частям. В результате имеем

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{T(\tau) - T_0}{\tilde{T}}\right) = \frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}\,\tilde{I}_{\text{st}}(0)n(\tau)$$

$$-\,\frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}\,\tilde{I}_{\text{st}}(0)\int\limits_0^\tau n(\tau - \tau_0)\exp\bigl(-\phi(\tau_0)\bigr)\frac{\partial\phi(\tau_0)}{\partial\tau_0}\,d\tau_0, \tag{34}$$

где $n(\tau) = n(\tau - \tau_0)|_{\tau_0=0} = g[1 + \kappa\tau]^3$. Полученное уравнение можно решать методом последовательных приближений по малому параметру $\tilde{I}_{\text{st}}(0) \equiv \tilde{I}_{\text{st}}\bigl(n_c(0)\bigr)$. Интегральное слагаемое в (34) имеет второй порядок малости по этому параметру и в первом приближении

$$\frac{T(\tau) - T_0}{\tilde{T}} = \frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}\tilde{I}_{\text{st}}\bigl(n_c(0)\bigr)\int\limits_0^\tau n(\tau')d\tau'$$

$$= \frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}\,\tilde{I}_{\text{st}}(n_c(0))\frac{g}{4\kappa}\left[(\kappa\tau + 1)^4 - 1\right]. \tag{35}$$

Сравнивая (35) при $\tau = \tau_N$ с (28), получаем уравнение для определения τ_N

$$6\left(n_c(0)\,\frac{q}{T_0}\right)^{-1} = \frac{q}{\tilde{T}}\,\frac{k_B}{c_L}\,\tilde{I}_{\text{st}}\bigl(n_c(0)\bigr)\frac{g}{4\kappa}\left[(\kappa\tau_N + 1)^4 - 1\right]. \tag{36}$$

Разделив (35) на (36), имеем зависимость $T(\tau)$ в другом виде

$$\frac{T(\tau) - T_0}{\tilde{T}} = 6\left(n_c(0)\,\frac{q}{T_0}\right)^{-1}\frac{(\kappa\tau + 1)^4 - 1}{(\kappa\tau_N + 1)^4 - 1}, \tag{37}$$

а из (36), (30) для $n_{\max}$ окончательно получаем

$$n_{\max} = g\left[1 + 6\,\frac{\tilde{T}T_0}{q^2}\,\frac{c_L}{k_B}\,\frac{4\kappa}{n_c(0)\tilde{I}_{\text{st}}\bigl(n_c(0)\bigr)g}\right]^{3/4}. \tag{38}$$

6. Максимальное число частиц новой фазы

Функция распределения $f(n,t)$ частиц твердой фазы по „размерам" n в области $n_{\max}(\tau_N) \ge n \ge g$ в интервале времени $t_N \ge t \ge t_f^*$ определяется соотношением

$$f(n,t) = \exp\left(-\frac{R(n)}{T_0}\right)\int\limits_n^{n_{\max}}\exp\left(\frac{R(n')}{T_0}\right)\frac{I_{n'}(n',t)}{W_{n',n'+1}}\,dn'. \tag{39}$$

Поскольку, как следует из (7), в этой области величина

$$R(n') - R(n) = \frac{\delta R(n)}{\delta n}\,(n' - n)$$

$$= -\beta\tilde{T}\left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}}\right)(n' - n) \cong -\frac{\beta\tilde{T}}{n_c^{1/3}}\,(n' - n)$$

отрицательна, основной вклад в интеграл (39) дают значения n' вблизи нижнего предела

$$f_N(n,t) \cong \frac{I_n(n,t)}{W_{n,n+1}} \int\limits_{n}^{n_{\max}} \exp\left(\frac{R(n') - R(n)}{T_0}\right) dn'$$

$$\cong \frac{I_n(n,t)}{W_{n,n+1}} \left(\frac{1}{T_0}\frac{\delta R(n)}{\delta n}\right)^{-1} = I_n(n,t)\left(\frac{dn}{dt}\right)^{-1}. \quad (40)$$

В безразмерных переменных (40) принимает вид

$$f_N(n,\tau) = I_n\big(\tau_0(n,g,\tau)\big)\left(\frac{dn}{d\tau}\right)^{-1}, \quad (41)$$

где поток определяется выражением (27) и является функцией характеристики $\tau_0(n,g,\tau)$ уравнения (20) без диффузионного члена. Напомним, что оно описывает движение ансамбля частиц, стартующих из точки начала движения $n = g$ и в момент времени τ достигающих текущего размера n. Таким образом, поток $I_n\big(\tau_0(n,g,\tau)\big)$ образует спектр частиц новой фазы в области $n_{\max}(\tau_N) \geq n \geq g$.

Найдем полное число частиц твердой фазы в области $n_{\max}(\tau_N) \geq n \geq g$ в момент времени τ из интервала $\tau_N \geq \tau \geq 0$. По определению

$$N(\tau) = \int\limits_{g}^{n_{\max}(\tau)} f_N(n,\tau)\,dn$$

$$= \int\limits_{n_{\max}(\tau)}^{g} I_n(\tau_0)\left(\frac{dn}{d\tau_0}\right)^{-1} dn = \int\limits_{0}^{\tau} I_n(\tau_0)\,d\tau_0. \quad (42)$$

Здесь были использованы полученные ранее соотношения $\tau_0(g) = \tau$ и $\tau_0(n_{\max}) = 0$, а также равенство $dn/d\tau = -dn/d\tau_0$, следующие из определения характеристики τ_0. Выражение (42) написано с точностью до числа частиц в „хвосте“ функции распределения (области $n \leq g$). Подставляя в (42) выражение для потока (27), с учетом (37) имеем

$$N(\tau) \approx \tilde{I}_{\mathrm{st}}\big(n_c(0)\big)\tau_N \int\limits_{0}^{\tau/\tau_N} \exp\left(-6\,\frac{(\kappa\tau_N z + 1)^4 - 1}{(\kappa\tau_N + 1)^4 - 1}\right) dz. \quad (43)$$

Тогда для максимального числа частиц из (43) следует оценка

$$N_{\max} = N(\tau_N)$$

$$= \tilde{I}_{\mathrm{st}}\big(n_c(0)\big)\tau_N \int\limits_{0}^{1} \exp\left(-6\,\frac{(\kappa\tau_N z + 1)^4 - 1}{(\kappa\tau_N + 1)^4 - 1}\right) dz. \quad (44)$$

Если $\kappa\tau_N \gg 1$, то $N_{\max}$ стремится к значению $N_{\max} \approx 0.6\tilde{I}_{\mathrm{st}}\big(n_c(0)\big)\tau_N$.

7. Результаты и обсуждение

Для численных оценок взяты параметры никеля: $\rho_S = 8.9\,\mathrm{g/cm^3}$, $\rho_L = 7.8\,\mathrm{g/cm^3}$ — плотности твердой и жидкой (расплав при температуре плавления $\tilde{T} = 1726\,\mathrm{K}$) фаз, $m = 97.4 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{g}$ — атомная масса никеля соответственно, $\omega = m/\rho_S = 10.95 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm^3}$, $b = 1.4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$, $n_0 = \rho_L/m = 8 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm^{-3}}$ — плотность атомов в расплаве, $T_0 = 1556\,\mathrm{K}$, $\lambda = 72\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ — коэффициент теплопроводности жидкой фазы, $c_L \approx 5k_B$ — теплоемкость жидкой фазы на атом, k_B — постоянная Больцмана; удельная теплота плавления $q_{\mathrm{spec}} = 303\,\mathrm{J/g}$, поэтому в пересчете на атом $q = q_{\mathrm{spec}}m = 2.95 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}$. Как показано в [12], этим параметрам соответствует $n_c(0) = 953$ $(r_c(0) \approx 14\,\mathrm{\AA})$, $\sigma = 0.18\,\mathrm{J/m^2}$, $\alpha = 10^{-5}$. Там, где это не оговаривается специально, оценки проводятся для $\varepsilon = 1$. Сформулируем основные результаты.

Показано, что квазистационарное состояние, характерное для начальной стадии образования зародышей новой фазы $t \leq t^*_{\max}$, $n \leq n_c(0)$, за время порядка $t^*_f = t^*_{\max} + t_{\mathrm{ad}}$ устанавливается в более широкой области „размеров“ $n \leq g$. Здесь $t_{\mathrm{ad}} = t_0\tau_{\mathrm{ad}} = \big(n_c(0)^{2/3}t_0/\alpha\beta\big)$ и для выбранных значений параметров $t_{\mathrm{ad}} \approx 3.7 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{s}$. На самом деле, как следует из (9), более реалистичная оценка определяется условием $\mathrm{erf}(g,\tau_{\mathrm{ad}}) \ll 1$, которое увеличивает указанное время в 5–6 раз, т.е. $t^*_{\max}$ и t_{ad} имеют один и тот же порядок величины $10^{-8}\,\mathrm{s}$. Следует заметить, что в теории нет строгого определения „размера“ g. Важно, чтобы поток $\tilde{I}_{\mathrm{st}}$ в области $n_c(0) \leq n \leq g$ оставался приблизительно постоянным, обеспечивая постоянство скорости зарождения новой фазы в единицу времени в единице объема $I_{\mathrm{st}} = n_0\tilde{I}_{\mathrm{st}}/t_0 \approx 10^5\,\mathrm{cm^{-3} \cdot s^{-1}}$. Это условие реализуется для $g \approx 1.5n_c(0)$.

Получено уравнение для определения длительности τ_N стадии интенсивного зарождения (36). Из него следует оценка $\tau_N \approx 3 \cdot 10^{12}$, что соответствует $t_N \approx 10^{-3}\,\mathrm{s}$ для $\varepsilon = 1$ и $t_N \approx 2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}$ для $\varepsilon = 0.5$. Таким образом, эта стадия по времени на пять порядков длиннее начальной, хотя в реальном времени очень короткая. Заметим, что и τ_{ad}, и τ_N обратно пропорциональны параметру α, который, согласно [12], имеет порядок 10^{-5}. И если бы α был не таким малым, например 10^{-1}, то времена t_{ad} и t_N имели бы вообще нереально малые значения. За время τ_N, как следует из (28), (29), температура среды увеличится на 8 K, а критический „размер“ возрастет всего в 1.1 раза до значения $n_c(\tau_N) \approx 1100$ атомов. Если принять, что за характерное время t_c переохлаждение теплоизолированной системы уменьшается, например, в 2 раза, то оказывается, что $t_c > t_N$ приблизительно в 1.8 раза. И таким образом, наше допущение о слабой зависимости коэффициентов в выражении для потока (5) вполне оправдано.

Максимальное число частиц новой фазы в единице объема составит, согласно (44), $n_0N_{\max} \approx 90\,\mathrm{cm^{-3}}$. Оценку сверху можно получить, если считать поток через границу $n = g$ постоянным I_{st}. Тогда за время t_N ее пересечет $I_{\mathrm{st}}t_N$ жизнеспособных частиц, что по порядку величины дает $1.5 \cdot 10^2\,\mathrm{cm}^{-3}$. Коэффициент 0.6 дает интеграл в (44), поскольку $\kappa\tau_N \approx 3 \cdot 10^5 \gg 1$. Неожиданно большим оказывается средний „размер“ частиц $\bar{n}_{\max} \equiv \bar{n}(\tau_N)$ на исследуемой стадии. Так, из уравнения баланса тепла (8) следует

$$\frac{T(\tau) - T_0}{\tilde{T}} \approx \frac{q}{\tilde{T}} \frac{k_B}{c_L} \int\limits_g^{n_{\max}(\tau)} n f(n, \tau) dn = \frac{q}{\tilde{T}} \frac{k_B}{C_L} \bar{n}(\tau) N(\tau), \tag{45}$$

и с учетом соотношения (37) получаем оценку

$$\bar{n}_{\max} \approx \frac{6}{n_c(0)} \frac{\tilde{T}}{q} \frac{T_0}{q} \frac{c_L}{k_B} \frac{1}{N_{\max}}. \tag{46}$$

Для наших значений констант $\bar{n}_{\max} \approx 1.7 \cdot 10^{19}$ атомов, что соответствует среднему радиусу частиц порядка $3.5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}$. Такой же порядок величины имеет и максимальный „размер“ $n_{\max}$ (согласно (38) $n_{\max} \approx 4 \cdot 10^{19}$ атомов). При этом $N_{\max}$, $\bar{n}_{\max}$ и $n_{\max}$ не зависят от параметра α. Суммарный объем частиц новой фазы в единице объема исходной среды (объемная доля кристаллической фазы) достигает величины порядка $n_0 N_{\max} \bar{n}_{\max} \omega \approx 1.6\%$. Это означает, что если в качестве единицы объема материнской фазы выбран кубик стороной в один сантиметр, то за время t_N закристаллизуется $1/64$ его часть.

Список литературы

[1] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **43**, 1101 (2001).
[2] С.А. Кукушкин. ФТТ **27**, 2987 (1985).
[3] А.В. Осипов. ФТТ **36**, 1213 (1994).
[4] В.В. Слезов, В.Б. Шикин. ФТТ **6**, 7 (1964).
[5] М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 208 с.
[6] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
[7] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). 806 с.
[8] В.П. Скрипов, В.П. Коверда. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Наука, М. (1984). 230 с.
[9] Б.Я. Любов. Теория кристаллизации в больших объемах. Наука, М. (1975). 256 с.
[10] В.В. Слезов. ФТТ **37**, 2879 (1995).
[11] В.В. Слезов. ФТТ **42**, 733 (2000).
[12] В.В. Слезов, П.Н. Остпачук. ФТТ **53**, 544 (2011).
[13] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. Уравнения математической физики. Наука, М. (1966). 724 с.