

©1995

ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

В.В.Слезов, Й.Шмельцер, Я.Ю.Ткач*

Харьковский физико-технический институт,
310108, Харьков, Украина
(Поступила в Редакцию 24 января 1995 г.)

Исследовано влияние взаимодействия атомов растворенных примесей на начальной стадии процессов сегрегации в многокомпонентных твердых растворах, приводящих к формированию новой фазы с заданным стехиометрическим составом. Выведены формулы для скоростей зародышеобразования и роста новой фазы. Получены оценки времени, необходимого для установления и существования стационарной скорости зародышеобразования в системе. Кратко обсуждено возможное влияние стохастических эффектов (теплового шума) на позднюю стадию диффузионного распада (коалесценцию).

Хорошо известно, что классическая теория нуклеации была разработана в 20–30-х годах Фольмером, Беккером, Дюрингом, Странски, Каишевым, Зельдовичем, Френкелем и др. сначала для однокомпонентной системы, а затем обобщена на бинарную нуклеацию Рейссом [1–3].

Впоследствии были предприняты попытки расширения результатов на процессы нуклеации в многокомпонентных твердых и жидких растворах, но тем не менее окончательное решение не было получено.

В предыдущих публикациях процесс формирования новой фазы в многокомпонентном твердом растворе был проанализирован для случая, когда формировались кластеры заданного стехиометрического состава [4,5]. Показано, что для данной ситуации, в частности, может быть сформулирована последовательная теория нуклеации и роста новой фазы. Был также развит, метод для определения соотношений между скоростями испускания и поглощения структурных элементов в кластерах разных размеров. Данный метод не использует концепцию детального баланса для надкритических кластеров, где ее использование неверно. Предложенный метод применим далеко за рамками данной рассмотренной проблемы нуклеации.

Некоторые специальные случаи были рассмотрены как приложения выведенных общих соотношений. В предыдущей статье [5] предполагалось, что различные компоненты растворенного вещества не взаимодействуют друг с другом, т.е. учтено только взаимодействие «растворенное вещество — матрица».

* Университет г. Росток, Германия

В данной статье будут вычислены скорости зародышеобразования при учете взаимодействия примесей в твердом растворе. Будет показано, что общая форма основных уравнений остается той же самой, но концентрации различных компонент должны быть заменены на параметры, определяемые как концентрациями, так и взаимодействиями между различными компонентами.

1. Основные термодинамические соотношения

Свободная энергия Гельмгольца F и химические потенциалы μ_i различных компонент в твердом растворе, учитывающие взаимодействия между ними, могут быть легко вычислены, если учесть, что главный вклад в энтропию вносит ее конфигурационная часть.

Таким образом,

$$F = -T \ln Z, \quad (1)$$

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/T), \quad (2)$$

где T — температура, выраженная в энергетических единицах, Z — статистическая сумма системы, E_n — различные значения энергии системы в каноническом ансамбле.

С учетом приведенного выше можно записать приближенную формулу

$$Z = \exp\left(-\frac{E_0(S, V)}{T}\right) \Delta\Gamma(T, V) \exp\left(-\frac{\Delta E(N, \{m_i\})}{T}\right) \Delta\Gamma(N, \{m_i\}), \quad (3)$$

где $E_0(S, V)$ — термодинамическое (наиболее вероятное) значение энергии решетки, не содержащей компонентов растворенного вещества, $\Delta E(N, \{m_i\})$ — поправочный член, учитывающий изменение энергии системы при введении в раствор примесей, статистический вес $\Delta\Gamma$ определяется как произведение соответствующих весов для чистой матрицы ($\Delta\Gamma(T, V)$) и конфигурационной части для компонент растворенного вещества ($\Delta\Gamma(N, \{m_i\})$), N — общее число узлов решетки, по которым могут размещаться примеси замещения, или число междоузельных пустот, где могут находиться примеси внедрения, $\{m_i\}$ описывает набор растворенных примесей.

Тепловой вклад в энтропию слабо зависит от концентрации и распределения частиц растворенного вещества в матрице, а значит, им можно пренебречь при вычислении химических потенциалов.

Выражение $\Delta E(N, \{m_i\})$ может быть записано в первом приближении следующим образом [6]:

$$\Delta E(N, \{m_i\}) = \Delta E^0(N, \{m_i\}) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \beta_{ik} \frac{m_i m_k}{N}. \quad (4)$$

Взаимодействие между растворенными атомами в первом приближении описывается вторым членом в уравнении (4).

Конфигурационный статистический вес примесей в силу их достаточно малой концентрации практически не зависит от учета взаимодействия растворенных атомов друг с другом, а зависит только от числа распределений $\{m_i\}$ растворенных атомов по N возможным местам в решетке.

Из уравнений (1)–(4) следует [6]

$$F = F^0(T, V) + \sum_i m_i \left(\psi_i + T \ln \frac{m_i}{eN} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ik} \beta_{ik} \frac{m_i m_k}{N}, \quad (5)$$

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial n_i} = \mu_i^0 + \sum_k \beta_{ik} c_k, \quad (6)$$

$$c_k = \frac{n_k}{N}, \quad \mu_i^0 = \psi_i + T \ln c_i, \quad (7)$$

где $F^0(T, V)$ — свободная энергия матрицы без примесей.

В результате получим

$$\mu_i = \psi_i + T \ln c_i + \sum_k \beta_{ik} c_k \quad (8)$$

или

$$\mu_i = \psi_i + T \ln \left\{ c_i \exp \left(\frac{\sum_k \beta_{ik} c_k}{T} \right) \right\}, \quad (9)$$

где ψ_i — избыточная энтальпия i -й примеси в матрице.

Уравнение (9) показывает, что удобно ввести обозначение

$$\varphi_i = c_i \left\{ \exp \left(\frac{\sum_k \beta_{ik} c_k}{T} \right) \right\}, \quad (10)$$

тогда (9) имеет вид

$$\mu_i = \psi_i + T \ln \varphi_i. \quad (11)$$

Далее рассмотрим изменение $\Delta \Phi$ гиббсовской свободной энергии Φ системы, связанной с формированием зародыша с заданным стехиометрическим составом, состоящего из n структурных элементов [5]

$$\Delta \Phi(n) = n \left(\mu_s^{(\infty)} - \sum_i \nu_i \mu_i \right) + 4\pi \delta \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n^{2/3}. \quad (12)$$

Здесь введены следующие обозначения: $\mu_s^{(\infty)}$ — химический потенциал структурного элемента зародыша в макроскопической системе, μ_i — химические потенциалы различных примесных атомов в твердом растворе, ω_s — объем одного структурного элемента зарождающейся

фазы. Структурный элемент есть группа атомов, составляющих элемент стехиометрического соединения, которые испускаются или поглощаются зародышем новой фазы как единое целое, при этом атомы, составляющие структурный элемент существуют в растворе как отдельные атомы.

Предполагается, что зародыш, как и структурный элемент, имеет сферическую форму, радиус R зародыша и радиус a_s структурного элемента могут быть введены соотношениями

$$\omega_s = \frac{4\pi}{3} a_s^3, \quad R = a_s n^{1/3}. \quad (13)$$

Первое из уравнений (13) может также рассматриваться как определение параметра a_s .

Дифференцирование уравнения (12) по n дает

$$\frac{\partial \Delta \Phi(n)}{\partial n} = \left(\mu_s^{(\infty)} - \sum_i \nu_i \mu_i \right) + \frac{8\pi}{3} \sigma \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3}. \quad (14)$$

Полагая производную равной нулю, уравнение (14) можно использовать для определения равновесной концентрации различных компонент растворенного вещества (для заданного значения n) или критического размера n_c (для заданных значений концентрации растворенных веществ в матрице).

Соответствующее уравнение для n_c имеет вид

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \mu_s^{(\infty)} + \frac{8\pi}{3} \sigma \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n_c^{-1/3}. \quad (15)$$

С учетом (11) получаем

$$\sum_i \nu_i \psi_i + T \ln \prod_i \varphi_i^{\nu_i} = \mu_s^{(\infty)} + \frac{8\pi}{3} \sigma \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n_c^{-1/3}. \quad (16)$$

Уравнение (16) может быть записано в виде

$$\prod_i \varphi_i^{\nu_i} = K_\infty(p, T) \exp \left(+ \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{T} \right) \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n_c^{-1/3} \right) = K_{n_c}(p, T), \quad (17)$$

где $K_\infty(p, T)$ — константа равновесия химической реакции для макроскопической системы ($n \rightarrow \infty$)

$$K_\infty(p, T) = \exp \left(\frac{\mu_s^{(\infty)} - \sum_i \nu_i \psi_i}{T} \right) \quad (18)$$

и константа равновесия химической реакции, протекающей у поверхности зародыша, состоящего из n структурных элементов,

$$K_n(p, T) = K_\infty(p, T) \exp \left(+ \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{T} \right) \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3} \right). \quad (19)$$

Отсюда следует, что равновесные значения φ_i в макроскопической системе (обозначенные как $\varphi_i^{(\infty)}$, когда $n \rightarrow \infty$) подчиняются следующему соотношению:

$$\prod_i (\varphi_i^{(\infty)})^{\nu_i} = K_\infty(p, T). \quad (20)$$

Для заданных значений φ_i уравнения (15), (16) позволяют найти критическое число структурных элементов в зародыше

$$n_c^{1/3} = \frac{2\sigma\omega_s}{a_s T \Delta}, \quad (21)$$

где пересыщенность Δ определяется следующим выражением:

$$\Delta = \ln \prod_i \left(\frac{\varphi_i}{\varphi_i^{(\infty)}} \right)^{\nu_i} = \ln \frac{\prod_i \varphi_i^{\nu_i}}{K_\infty(p, T)}. \quad (22)$$

Используя те же обозначения, можно записать

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n} = - \ln \left(\frac{\prod_i \varphi_i^{\nu_i}}{K_n(p, T)} \right). \quad (23)$$

Применяя уравнения (17), (19), получим

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n} = - \ln \left(\frac{K_{n_c}(p, T)}{K_n(p, T)} \right) = - \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{T} \right) \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{n_c^{1/3}} - \frac{1}{n^{1/3}} \right). \quad (24)$$

Эти выражения понадобятся нам при дальнейших вычислениях.

2. Скорость изменения числа структурных элементов зародыша новой фазы. Коэффициент диффузии в пространстве числа его структурных элементов

Поток частиц i -й примеси на зародыш новой фазы, состоящий из n структурных элементов, в общем случае может быть записан как разность поглощения из твердого раствора и испускания из равновесного твердого раствора, который существует в слое, прилегающем к зародышу:

$$4\pi R^2 j_i = -W_{n_i, n_i+1} \frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi^{(s)}}{\partial n_i}, \quad (25)$$

где n_i — число атомов i -й примеси, которыми обменивается твердый раствор с равновесным раствором у поверхности зародыша, а $W_{n_i, n_{i+1}}$ — вероятность в единицу времени для атома i -й компоненты поглощаться из приповерхностного слоя зародышем, состоящим из n структурных элементов и характеризующимся радиусом $R(n)$. Используя отношения вероятностей адсорбции и эмиссии, полученные в [4,5], имеем

$$W_{n_i, n_{i+1}} = \frac{\alpha_i D_i}{a_m^2} \frac{4\pi R^2 a_m \tilde{c}_i}{\omega_m}. \quad (26)$$

Параметр α_i описывает степень замедления диффузионного процесса вблизи зародыша (его значения лежат в интервале $0 \leq \alpha_i \leq 1$), D_i — коэффициент диффузии i -й примеси в матрице, a_m — постоянная решетки. Первый множитель правой части уравнения (26) $\alpha_i D_i / a_m^2$ означает частоту прыжков частиц i -й примеси на поверхность зародыша.

Общее число частиц в прилегающем слое может быть записано как $4\pi R^2 a_m / \omega_m$, где ω_m — объем, приходящийся на узел в решетке. Умножая его на концентрацию \tilde{c}_i i -й примеси у поверхности зародыша, получаем общее число частиц i -й примеси в слое. Соответственно получаем значение $W_{n, n+1}$, приведенное в (26).

Диффузионные потоки на поверхность зародыша определяются также изменением термодинамического потенциала $\Delta\Phi^{(s)}$. Здесь $\Delta\Phi^{(s)}$ — изменение термодинамического потенциала при переносе n_i атомов i -й примеси из твердого раствора в равновесный твердый раствор для зародыша размером n .

Выражение «равновесный твердый раствор» означает, что химический потенциал раствора, приходящийся на структурный элемент, и химический потенциал зародыша новой фазы одинаковы.

Таким образом, $\Delta\Phi^{(s)}$ может быть записано как

$$\Delta\Phi^{(s)} = \sum_i n_i [\mu_i(c_{ni}) - \mu_i(\tilde{c}_i)], \quad (27)$$

где c_{ni} — концентрация i -й примеси у поверхности, если твердый раствор находится в термодинамическом равновесии с зародышем размера n ; $\prod_i (\varphi_i(c_{ni}))^{n_i} = K_n$. Дифференцирование (27) по n_i дает

$$\frac{\partial \Delta\Phi^{(s)}}{\partial n_i} = [-\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})], \quad (28)$$

после подстановки в уравнение (25) получаем

$$4\pi R^2 j_i = \frac{3\alpha_i D_i \tilde{c}_i}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m}\right)^{2/3} n^{2/3} \left(\frac{\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})}{T}\right), \quad (29)$$

при этом при выводе (29) были использованы следующие соотношения:

$$n = \frac{4\pi R^3}{3 \omega_s}, \quad \omega_m = \frac{4\pi}{3} a_m^3. \quad (30)$$

Скорость изменения числа n структурных элементов имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi R^2 \sum_i \omega_i j_i}{\omega_s}, \quad (31)$$

где ω_i означает объем атома i -й примеси в зародыше новой фазы.

Применяя (29) к описанию процессов формирования и роста зародыша заданного стехиометрического состава, мы должны учитывать, что потоки различных примесей связаны следующими соотношениями [7]:

$$\frac{j_i}{\nu_i} = \frac{j_l}{\nu_l} = \dots \quad (32)$$

Это соотношение позволяет выразить скорость роста зародыша через плотность потока одной из примесей

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi R^2 \frac{j_i}{\nu_i} \frac{\sum_i \nu_i \omega_i}{\omega_s} = 4\pi R^2 \frac{j_i}{\nu_i}. \quad (33)$$

Здесь мы учли, что $\sum_i \nu_i \omega_i = \omega_s$.

Подставляя (29) в (33) получаем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3\alpha_i D_i \tilde{c}_i}{\nu_i a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m}\right)^{2/3} n^{2/3} \left(\frac{\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})}{T}\right). \quad (34)$$

Перенеся множитель перед разностью химических потенциалов в левую часть, разделив уравнение на ν_i и просуммировав по i , получаем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3n^{3/2}}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m}\right)^{2/3} \frac{1}{\sum_i \left(\frac{\nu_i^2}{\alpha_i D_i \tilde{c}_i}\right)} \sum_i \nu_i \left(\frac{\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})}{T}\right). \quad (35)$$

Вводя обозначение

$$\frac{1}{D^*} = \sum_i \frac{\nu_i^2}{\alpha_i D_i \tilde{c}_i} \quad (36)$$

и учитывая уравнения (11) и (17), получим

$$\sum_i \nu_i \left[\frac{\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})}{T}\right] = \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{\varphi_i(\tilde{c}_i)}{\varphi_i(c_{ni})}\right) = \ln \left(\frac{\prod_i [\varphi_i(\tilde{c}_i)]^{\nu_i}}{K_n}\right). \quad (37)$$

Подставляя (37) в (35), имеем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{3D^* n^{3/2}}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m}\right)^{2/3} \ln \left(\frac{\prod_i [\varphi_i(\tilde{c}_i)]^{\nu_i}}{K_n}\right). \quad (38)$$

Скорость изменения числа структурных элементов имеет вид [4,5]

$$\nu(n) = \frac{dn}{dt} = 4\pi R^2 j = -W_{n,n+1} \frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n}, \quad (39)$$

где $\Delta \Phi$ определяется уравнением (12), а $\frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n}$ — уравнением (23). Сравнение (38) и (39) показывает, что коэффициент $W_{n,n+1}$, который имеет смысл коэффициента диффузии в пространстве числа структурных элементов зародыша [4,5], имеет вид

$$W_{n,n+1} = \frac{3D^* n^{2/3}}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3}. \quad (40)$$

3. Коэффициент диффузии переноса массы i -й компоненты $D_i(\{c_j\})c_i$

Если мы учтем взаимодействие между частицами растворенного вещества, то коэффициенты диффузии примесей D_i будут зависеть от концентраций различных компонентов $\{c_j\}$.

Как известно, коэффициент диффузии имеет вид

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{Q_i}{T}\right), \quad (41)$$

где зависимость предэкспоненты от концентрации выражена слабо, но зависимость энергии активации Q_i от концентрации может вносить заметный вклад в коэффициент диффузии.

Эта энергия активации может быть записана как сумма двух членов, первый из которых учитывает только вклад взаимодействия решетка-примесь ($Q_i(0)$), а второй ($\Delta Q_i(\{c_j\})$) отражает взаимодействие между растворенными примесями, т.е.

$$Q_i(\{c_j\}) = Q_i(0) + \Delta Q_i(\{c_j\}). \quad (42)$$

Необходимо отметить, что взаимодействия примесь-примесь значительны только на расстояниях, не превышающих нескольких длин постоянной решетки. Также очевидно, что диффузионная энергия активации увеличивается ($\Delta Q_i > 0$), если частицы примеси притягиваются друг к другу, и уменьшается ($\Delta Q_i < 0$), если взаимодействие приводит к отталкиванию примесей.

Если частицы различных примесей имеют размер, близкий к размеру ячеек решетки (для случая примесей замещения), или если они достаточно малы (для случая примесей внедрения), то взаимодействие примесей меняет только глубину потенциальной ямы в месте, где частицы примеси помещены в решетку, но не потенциальный рельеф.

Изменение энергии активации для таких случаев равно энергии взаимодействия атомов примеси

$$\Delta Q_i = - \sum_k \beta_{ik} c_k. \quad (43)$$

Отсюда видно, что

$$Q_i(\{c_j\}) = Q_i(0) - \sum_k \beta_{ik} c_k. \quad (44)$$

В таком случае коэффициент диффузии i -й компоненты имеет вид

$$D_i(\{c_i\}) = D_{i0} \exp \left(- \frac{Q_i(0) - \sum_k \beta_{ik} c_k}{T} \right). \quad (45)$$

Для приложений уравнений, описывающих зародышеобразование и рост стехиометрической многокомпонентной фазы, важны не сами диффузионные коэффициенты примесей, а так называемые коэффициенты диффузии переноса массы $D_i c_i$ (см. (36)). Обозначив коэффициенты диффузии примесей в отсутствие взаимодействия примесь-примесь как $D_i^{(0)}$, из уравнения (45) получим

$$D_i(\{c_j\})c_i = D_i^{(0)} c_i \exp \left(\frac{\sum_k \beta_{ik} c_k}{T} \right) \quad (46)$$

или, применяя (10), имеем

$$D_i(\{c_j\})c_i = D_i^{(0)} \varphi_i. \quad (47)$$

Таким образом, уравнение (36) имеет вид

$$\frac{1}{D^*} = \sum_i \frac{\nu_i^2}{\alpha_i D_i^{(0)} \varphi_i}. \quad (48)$$

4. Граничные условия для функции распределения по размерам зародышей. Установившаяся скорость зародышеобразования

В [4] подробно показано, что, зная коэффициенты диффузии в пространстве числа структурных элементов, уравнение, которому подчиняется функция $f(n, t)$ распределения по размерам зародышей, состоящих в момент времени t из n структурных элементов, можно записать в виде уравнения типа Фоккера-Планка с заданными коэффициентами

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ W_{n, n+1} \left[\frac{\partial f(n, t)}{\partial n} + \frac{f(n, t)}{T} \frac{\partial \Delta \Phi(n)}{\partial n} \right] \right\} = - \frac{\partial I_n}{\partial n}. \quad (49)$$

Для решения этого уравнения необходимо задать граничные условия для $n \rightarrow 0$ и $n \rightarrow \infty$.

Если мы запишем $f(n, t)$ в виде

$$f(n) = \Psi(n) \exp\left(-\frac{\Delta\Phi(n)}{T}\right), \quad (50)$$

то физическое граничное условие для больших n будет иметь вид [4]

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi(n) = 0, \quad (51)$$

в то время как для $n \rightarrow 0$ и не взаимодействующих примесей выполняется следующее условие:

$$\lim_{n \rightarrow 0} \Psi(n) = \frac{N}{lV} \prod_i c_i^{\nu_i}, \quad (52)$$

где l — число узлов решетки, занятых частицами, которые образуют один структурный элемент; $l = \sum_i \nu_i$; N , как уже говорилось, общее число узлов решетки в объеме V .

Граничное условие, выраженное уравнением (51), остается неизменным, а уравнение (52) должно быть модифицировано с учетом изменения числа возможных конфигураций (изменение энтропии) в результате взаимодействия между примесями в скоплении, где их плотность практически равна единице. Тогда внутри него вместо (52) получаем

$$\lim_{n \rightarrow 0} \Psi(n) = \frac{N}{lV} \prod_i c_i^{\nu_i} \exp(\Delta S^{(int)}). \quad (53)$$

Энтропийная добавка $\Delta S^{(int)}$ может быть выражена через работу (со знаком минус), необходимую для совершения обратимого процесса по переводу различных атомов, составляющих структурных элементов новой фазы, в предпереходное состояние, или (что тоже самое) через разность химических потенциалов

$$T\Delta S^{(int)} = - \sum_i \nu_i \left[\mu_i^{(interface)} - \mu_i \right], \quad (54)$$

где $\mu_i^{(interface)}$ — значения химических потенциалов различных взаимодействующих примесей в группе атомов, образующих скопление, которое может перейти в структурный элемент новой фазы, μ_i — значения химического потенциала в объеме решетки.

Энергия ε взаимодействия группы атомов в скоплении (предпереходном состоянии) отличается от значения $\sum_{i,k} \nu_i \beta_{ik} c_k$ для произвольного распределения тех же компонент примеси в растворе. Уравнение (54) можно переписать в виде

$$T\Delta S^{(int)} = - \left(\varepsilon - \sum_{i,k} \nu_i \beta_{ik} c_k \right). \quad (55)$$

Подстановка уравнения (55) в (53) дает

$$\lim_{n \rightarrow 0} \Psi(n) = \frac{N}{lV} \prod_i c_i^{\nu_i} \exp \left(-\frac{\varepsilon - \sum_{i,k} \nu_i \beta_{ik} c_k}{T} \right). \quad (56)$$

Уравнение (56) удобно переписать в виде

$$\lim_{n \rightarrow 0} \Psi(n) = \frac{N}{lV} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{T} \right) \prod_i c_i^{\nu_i} \prod_i \left[\exp \left(-\frac{\sum_k \beta_{ik} c_k}{T} \right) \right]^{\nu_i}. \quad (57)$$

Учитывая определение φ_i (10), получим окончательно

$$\lim_{n \rightarrow 0} \Psi(n) = \frac{N}{lV} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{T} \right) \prod_i \varphi_i^{\nu_i}. \quad (58)$$

Таким образом, получено уравнение типа Фоккера–Планка для $f(n, t)$ в пространстве числа структурных элементов и граничные условия к нему. Вычислим теперь в общем виде поток на том интервале времени, где он постоянен. Для этого исходим из уравнения

$$-I_n = W_{n,n+1} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n} f(n, t) + \frac{\partial f(n, t)}{\partial n} \right), \quad (59)$$

где I_n — константа I , не зависящая от n . Подставляя $f(n, t)$ в виде (50) и используя граничное условие (58), получим

$$I = \frac{N}{lV} \left[\int_0^\infty \frac{1}{V_n} \left(-\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi(n)}{\delta n} \right) \exp \left(\frac{\Delta \Phi(n)}{T} \right) \exp \left(\frac{\varepsilon}{T} \right) \frac{dn}{\prod_i \varphi_i^{\nu_i}} \right]^{-1}. \quad (60)$$

Поскольку $\Delta \Phi(n)$ имеет острый максимум при $n = n_c$, этот интеграл можно легко взять в общем виде, используя метод перевала:

$$I = -\frac{N}{lV} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{T} \right) \frac{\nu(n_c) \prod_i \varphi_i^{\nu_i}}{\frac{1}{T} \frac{\partial \Delta \Phi(n)}{\partial n} \Big|_{n=n_c}} \exp \left(-\frac{\Delta \Phi(n_c)}{T} \right) \sqrt{-\frac{1}{2\pi T} \frac{\partial^2 \Delta \Phi(n)}{\partial n^2} \Big|_{n=n_c}}. \quad (61)$$

Подставляя в (61) все величины в явном виде, получаем

$$I = \frac{N}{lV} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{T} \right) \frac{3D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} \left[\frac{4\sigma}{9T} \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} \right]^{1/2} \times \\ \times \prod_i \varphi_i^{\nu_i} \exp \left[-\frac{4\pi\sigma}{3T} \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} n_c^{2/3} \right]. \quad (62)$$

Время, требуемое для установления стационарного потока, есть [4,5]

$$\Delta t \cong \frac{(\Delta n^2)}{W_{n,n+1}(n_c)}. \quad (63)$$

Условие, выполнение которого обеспечивает стационарность потока, имеет вид

$$\frac{(\Delta n)^2}{W_{n,n+1}} \leq \frac{\Delta n}{\dot{n}_c}, \quad (64)$$

где Δn характеризует область в пространстве числа структурных элементов вокруг критической точки n_c , где диффузионный член играет определяющую роль. Этот интервал определяется формулой [4,5]

$$\Delta n = \frac{1}{\sqrt{-\frac{1}{2T} \frac{\partial^2 \Delta \Phi(n)}{\partial n^2} \Big|_{n=n_c}}} = \left(\frac{4\pi\sigma}{9T} \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3} \right)^{-1/2} n_c^{2/3}. \quad (65)$$

Время Δt в (63) равно среднему времени роста зародыша от подкритического ($n = n_c - \Delta n$) до надкритического ($n = n_c + \Delta n$) числа структурных элементов за счет диффузионного движения в пространстве размеров зародышей.

Неравенство (64) предполагает, что за интервал времени, в течение которого неравенство выполняется, изменение критического размера зародыша достаточно мало.

Таким образом, пока неравенство (64) выполняется, поток зародышей можно считать стационарным. Изменение знака неравенства означает уменьшение потока и переход к поздней стадии распада.

Отметим, что с того момента, как n_c начинает монотонно увеличиваться, как показано в [8], удобно ввести безразмерные переменные

$$z = \frac{n}{n_c}, \quad \tau = \ln \left(\frac{n_c}{n_{c0}} \right) \quad (66)$$

и функцию распределения по размерам зародышей в безразмерных переменных [9]

$$\varphi(z, \tau) = f(n, t) n_c; \quad \varphi(z, \tau) dz = f(n, t) dn. \quad (67)$$

Вводя замены (66) и (67) и разделив все уравнение (49) на $\frac{d \ln n_c}{dt}$, получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[\gamma(\tau) z^{1/3} (z^{1/3} - 1) - z \right] \varphi \right\} - \left(\frac{\gamma(\tau)}{n_c^{2/3} \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial z} \left[z^{2/3} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] = 0, \quad (68)$$

где

$$\gamma(\tau) = \frac{\alpha n_c^{1/3}}{\tau_0 \dot{n}_c}, \quad \alpha = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{T} \right) \left(\frac{3\omega_s}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{3D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3}. \quad (69)$$

Для того чтобы учесть флуктуации не только диффузионных потоков, но и случайные зарождения частиц новой фазы на малых расстояниях друг от друга, нужно в правую часть ввести «интеграл столкновений». «Столкновениями» частиц новой фазы мы считаем их непосредственное касание. Далее их слияние происходит быстро в результате поверхностной диффузии. При этом процессе сумма объемов частиц практически сохраняется, так как относительное количество вещества, уходящее в раствор, окружающий частицы, за это время мало. Это время значительно меньше характерного времени существенного изменения в системе частиц новой фазы. Интеграл столкновений J [10], который в этом случае появляется в правой части (68), также должен быть разделен на $\frac{d \ln n_c}{dt}$, так как уравнение (68) разделено на $\frac{d \ln n_c}{dt}$. Интеграл столкновений имеет вид [10]

$$J = \frac{1}{\frac{d \ln n_c}{dt}} \left[\frac{1}{2} \int_0^n f(n - n', t) \frac{\Omega(n - n', n')}{t_{\text{char}}} f(n', t) dn' - f(n, t) \int_0^\infty \frac{\Omega(n, n')}{t_{\text{char}}} f(n', t) dn' \right]. \quad (70)$$

Первый член описывает приход частиц в группу с размером n , а второй — уход, множитель $1/2$ перед первым членом необходим, чтобы не учитывать столкновения двух групп частиц новой фазы дважды. $\Omega(n, n')$ — число узлов решетки, находясь на которых частицы новой фазы столкнутся с выделенной частицей (приблизительно $\Omega(n, n')$ есть сумма узлов сталкивающихся частиц $\Omega(n, n') \cong n + n'$); $f(n - n', t)$ и $f(n, t)$ — плотность выделенных частиц; $\Omega(n - n', n')f(n', t)$ и $\Omega(n', n)f(n', t)$ — число частиц, имеющих центры в соответствующих объемах Ω и касающихся выделенных частиц; t_{char} порядка $\frac{1}{n_c}$ есть характерное время увеличения на один узел объема Ω , находясь на котором частица новой фазы столкнется с выделенной частицей.

Переходя к безразмерным переменным φ , τ и z (см. (66), (67)) и учитывая линейность Ω по n , получим

$$J = n_c \tau_e^{-1} \left[\frac{1}{2} \int_0^z \varphi(z - z', \tau) \Omega(z - z', z') \varphi(z', \tau) dz' - \varphi(z, \tau) \int_0^\infty \Omega(z, z') \varphi(z', \tau) dz' \right], \quad (71)$$

где τ_e — число порядка единицы (учитывая, что t_{char} известно только по порядку величины).

Отметим также, что φ пропорционально выпавшему веществу и не превышает избыточного количества вещества Q_0 , которое может выпасть в растворе. Таким образом, интеграл столкновений является

квадратичной функцией по выпавшему веществу, и только при достаточном количестве выпавшего вещества он играет заметную роль в процессе диффузионного распада твердого раствора на поздней стадии. На начальной стадии, когда выпавшее количество избыточного вещества мало, интеграл столкновений не играет существенной роли. Третий член в левой части (67) на поздней стадии распада мал, так как n_c уже достаточно велико.

Таким образом, уравнение (67) описывает распад твердого раствора на начальной стадии. На поздней стадии третий член в левой части можно не учитывать, так как $n_c \rightarrow \infty$, и при достаточном количестве избыточного вещества интеграл столкновений уже нужно учитывать.

Чем больше объемная доля избыточного вещества в твердом растворе, тем большую роль играет интеграл столкновений на поздней стадии, что экспериментально подтверждено в [11].

Полученное уравнение можно обобщить на случаи [11], учитывающие упругие эффекты, влияние облучения на зарождение новой фазы и другие внешние воздействия. Учету этих эффектов будет посвящено отдельное сообщение.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда в рамках проекта № ISF-U2Y00.

Авторы благодарят за финансовую помощь ВМБФ.

Список литературы

- [1] Nucleation, Marcel Decker / Ed. A.C. Zettlemoyer. N.Y. (1969); Nucleation Phenomena. Adv. Colloid Interface Science 7 (1977).
- [2] Gunton J.D., San Miguel M., Sahni P.S. In: Phase Transitions and Critical Phenomena / C. Domb, J.L. Lebowitz. London-N.Y. (1983). V. 8.
- [3] Gutzow I., Schmelzter J. The vitreous state, Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization. Springer (1995). In press.
- [4] Slezov V.V., Schmelzter J. Phys. Chem. Sol. 55, 243 (1994).
- [5] Слезов В.В., Шмельцер Й. ФТТ 36, 2, 357 (1994).
- [6] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М. (1964). С. 328.
- [7] Слезов В.В., Сагалович А.В. УФН 151, 1, 67 (1987).
- [8] Лифшиц И.М., Слезов В.В. ЖЭТФ 35, 2 (8), 479 (1958).
- [9] Lifshitz I.M., Slezov V.V. J. Phys. Chem. Sol. 19, 35 (1961).
- [10] Лифшиц И.М., Слезов В.В. ФТТ 1, 9, 1401 (1959).
- [11] Davies C.K.I., Nash P., Stevens R.N. Acta Met. 28, 2, 179 (1980).