

© 1991

РАДИУС «ВЛИЯНИЯ» И ЭКРАНИРОВКА ДИФФУЗИОННОГО ПОЛЯ МАКРОДЕФЕКТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА В АНСАМБЛЯХ

В. В. Слезов

Развит метод получения диффузионного поля вокруг макродефекта сложного состава, находящегося в ансамбле. Получены как радиус экранировки в эффективной среде — аналог радиуса Дебая для точечных частиц, — так и радиус «влияния» выделенного макродефекта, который появляется только для частиц конечного размера. Найдена диффузионная скорость роста макродефектов сложного состава, имеющих общие компоненты.

Вид скорости изменения размеров макродефектов существенно определяет эволюцию их ансамблей. Под макродефектами в этой работе понимаются частицы выпавших фаз сложного состава, которые определяют многие свойства твердых тел. В работе [1] предложен метод получения скорости роста макродефектов в ансамблях. В этой работе получены радиус «влияния» и экранировка диффузионного поля макродефектов сложного состава, которые и определяют вид скорости роста любого выделенного макродефекта в ансамбле и ее зависимость от остальных.

1. Основная система уравнений и ее решение

Рассмотрим ансамбль макродефектов (частиц выпавших фаз) в твердом растворе сложного состава. Компоненты раствора обозначим буквой i , а фазу — буквой s . Тогда в случае хаотического расположения макродефектов в растворе при малой объемной доле $\sum_s n_0 \omega_s J_s \ll 1$ легко обобщается уравнение (5) работы [1] для однокомпонентной системы на многокомпонентную. С учетом более общих граничных условий, учитывающих поверхность кинетику, имеем

$$-\operatorname{div} \mathbf{j}_i + K_i \theta (R_{0si} - r) - \left(I_i - K_i \left(1 - \sum_{si} J_{si} n_0 \omega_{si} \right) + \frac{d\tilde{c}_i}{dt} \right) \theta (r - R_{0si}) = 0,$$

$$D_i \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R_{0si}} = \gamma_{si} (\tilde{c}_{si} - \eta_{si} \mathcal{U}_{si}), \quad c_i \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \tilde{c}_i, \quad (1)$$

i пробегает все значения компонент, входящих в выделение,

$$\gamma_{si} = \frac{a_{si} D_i}{az}, \quad \eta_{si} = \frac{a^2}{D_i \tau_{si}} \frac{z}{a_{si}} = \exp \frac{\psi_{\sigma_i}^s - \psi_{\delta_i}^s}{kT}.$$

Если имеется тепловое равновесие, то из него следует и детальное равновесие атомов в выделениях, адсорбированных на поверхности фазы и в матрице [1], из которого и следует приведенное соотношение. $\psi_{\sigma_i}^s, \psi_{\delta_i}^s$ — постоянные химических потенциалов компонент сорта i слабых растворов на поверхности фазы s и в объеме матрицы; a — атомный размер решетки матрицы; z — ее координационное число; D_i — коэффициент диффузии

компонента i ; $\alpha_{si} D_i = D'_{si}$ — коэффициент диффузии в приповерхностном слое компонента i у фазы s ; τ_{si} — время жизни атомов сорта i в адсорбированном состоянии на поверхности фазы s до испарения его в объем; τ_{si} — концентрация компонента i у поверхности фазы сорта s ; u_{si} — поверхностная концентрация компонента i фазы s ; \bar{c}_i — средняя концентрация компонента i в твердом растворе; j_i — поток компонента i в матрице в окрестности выделенного макродефекта после усреднения по положениям всех остальных [1]; K_i — источник компонента i (атомов сорта i); I_i — мощность стоков компонента i в «эффективной среде» выделенного макродефекта $r > R_{0si}$ [1]; R_{0si} — радиус «области влияния» (области, где нет других макродефектов, кроме выделенного [1]) макродефекта размера R_{si} сорта s , содержащего компоненту сорта i ; множитель $1 - \sum_{si} J_{si} n_0 \omega_{si}$ учитывает тот факт, что компонента i рождается только вне фаз, содержащих ее; $J_{si} n_0 \omega_{si} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_{si} R^3 dR$ — относительный объем фазы s , содержащей компоненту i ; $\sum_{si} J_{si} n_0 \omega_{si}$ — сумма всех таких фаз; f_{si} — функция распределения фазы по размерам; $n_0 = a^{-3}$; ω_{si} — объем на молекулы фазы s , содержащей компоненту i ; \sum_{si} — сумма по всем фазам, имеющим компоненту i ; $\theta(x) = 1, x > 0$; $\theta(x) = 0, x < 0$.

Для поверхностной концентрации компонента i на поверхности фазы уравнение, обобщающее уравнение (30) работы [1], есть

$$\frac{D_{\sigma i}}{R^2} \Delta_\sigma u_{si} - \nu_{si} \mu_s a^2 \left(\prod_i u_{si}^{\nu_{si}} - K_{si}^\sigma \right) + \frac{D_i}{a} \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R_{si}} = 0, \quad (2)$$

где связь поверхностной концентрации u_{si} и объемной c_{si} у поверхности макродефекта дается соотношением в (1). Второй член в (2) есть скорость образования молекулы вещества выделения на один узел, третий член есть скорость поступления атомов сорта i на поверхность выделения. Δ_σ — поверхностная часть Лапласиана, ν_{si} — стехиометрический коэффициент в фазе сорта s атома сорта i .

Твердый раствор будем считать слабым $c_i \ll 1, u_{si} \ll 1$ и соответственно не будем учитывать взаимодействие атомов примеси в растворе и на поверхности межфазной границы. K_{sr}^σ — константа в законе действующих масс для реакции на поверхности с образованием молекулы вещества, $\mu_s a^2$ — обратное время образования фазы на один узел поверхности. Так же как и в [1], представим концентрации и поток в виде двух слагаемых: $c_i = c_{0i} + c_{1i}$, $u_{si} = u_{0si} + u_{1si}$, $j_i = j_0 + j_1$. Смысл такого разделения, как показано в [1], заключается в том, что, введя виртуальный или реальный источник атомов, можно однозначно разделить концентрации и потоки на две части. Одна определяется только неоднородными условиями на поверхностях макродефектов, причем важно, что вид ее можно написать явно при малых отклонениях от равновесия. Другая определяется только наличием источников атомов примеси, которая исчезает при отсутствии источников. При этом граничные условия также определяются для этих двух частей концентраций однозначно [1]. Одновременно однозначно определяются области влияния макродефекта любого размера и сорта, которые не зависят от интенсивностей источников атомов. Выпишем для них обобщающие уравнения (7) работы [1]

$$-\text{div } \mathbf{j}_{1i} + K_i = 0,$$

$$D_i \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R_{si}} = -j_{1i} |_{r=R_{si}} = \gamma_{si} (\bar{c}_{1si} - \eta_{si} u_{1si}),$$

$$c_{1i} |_{r=R_{0si}} = c_i^*, \quad j_{1i} = -D_i \frac{\partial c_{1i}}{\partial r} \Big|_{r=R_{0si}} = 0, \quad (3)$$

здесь $c_{1si} |_{r=R_{si}} = \bar{c}_{1si}$ — концентрация у поверхности макродефекта; условие $\partial c_{1i} / \partial r |_{r=R_{0si}} = 0$ определяет область влияния выделенного макродефекта, т. е. область, из которой рождает источник точечных дефектов, поглощается выделенным [1], а также и область, где применимо это уравнение;

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{0i} + \left(I_i - K_i \left(1 - \sum_{s'} J_{s'} n_{0s'} \right) + \frac{d\bar{c}_i}{dt} \right) \theta(r - R_{0si}) = 0,$$

$$D_i \frac{\partial c_{0i}}{\partial r} \Big|_{r=R_{si}} = -j_{0i} |_{r=R_{si}} = \gamma_{si} (\bar{c}_{0si} - \eta_{si} u_{0si}),$$

$$c_{0i} |_{r \rightarrow \infty} = \bar{c}_i - C_i^*, \quad c_{0i} |_{R_{0si} - \varepsilon} = c_{0i} |_{R_{0si} + \varepsilon},$$

$$\frac{\partial c_{0i}}{\partial r} \Big|_{R_{0si} - \varepsilon} = \frac{\partial c_{0i}}{\partial r} \Big|_{R_{0si} + \varepsilon}, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \quad (4)$$

здесь $c_{0si} |_{r=R_{si}} = \bar{c}_{0si}$.

Для сферических выделений при сферически-симметричном распределении концентраций вокруг него (отклонение от сферической симметрии может иметь место, когда через систему выделений имеется направленный макроскопический поток) имеем $\Delta_\sigma u_{si} = \Delta_\sigma u_{0si} = \Delta u_{1si} = 0$. Тогда из (2) получим, учитывая, что должно быть $\partial c_i / \partial r = 0$ при $u_{1si} = 0$,

$$\frac{D_i}{v_{si} a} \frac{\partial c_{1i}}{\partial r} \Big|_{r=R_{si}} = \mu_s^\sigma a^2 \left[\prod_l^{n_s} (u_{0si} + u_{1si})^{v_{sl}} - \prod_l u_{0si}^{v_{sl}} \right], \quad (5)$$

$$\frac{D_i}{v_{si} a} \frac{\partial c_{0i}}{\partial r} \Big|_{r=R_{si}} = \mu_s^\sigma a^2 \left[\prod_l^{n_s} u_{0si}^{v_{sl}} - K_{sR}^\sigma \right]. \quad (6)$$

Здесь n^s — общее число компонент в выделении сорта s . Естественно, складывая уравнения (3) и (4) с учетом области применимости уравнения (3), получим (1). Складывая (5) и (6), получим уравнение (2). К уравнениям (3)—(6) нужно добавить условия стехиометричности потоков компонент у поверхности макродефектов, так как растут выделения стехиометрического состава, и условие того, что объем всех областей влияния любой фазы исчерпывает объем кристалла, или, другими словами, условие нормировки объема областей влияния на единицу объема [1]

$$-P_{0s} = \frac{j_{0si}}{v_{si}} \Big|_{r=R_{si}} = \frac{j_{0si}'}{v_{si}'} \Big|_{r=R_{si}} = \dots,$$

$$-P_{1s} = \frac{j_{1si}}{v_{si}} \Big|_{r=R_{si}} = \frac{j_{1si}'}{v_{si}'} \Big|_{r=R_{si}} = \dots,$$

$$\frac{4\pi}{3} \sum_{s'} \int_0^\infty j_s R_{0si}^3(R) dR = 1, \quad (7)$$

$\sum_{s'}$ — сумма по всем фазам, содержащим компоненту i , так как они являются стоками для этого компонента. Для того чтобы наша система уравнений была замкнутой, необходимо найти явное выражение для стока $\bar{I} \{j_{si}\}$. Для этого запишем вид потока j_{0si} на поверхностях макродефектов. Так как он определяется только неоднородностью граничных условий на их поверхностях, то его можно представить как первый член разложения по малым величинам $c_{0i} - \bar{c}_{0si}$

$$j_{0si} = \bar{j}_{0si} - \delta j_{0si} = D_i \bar{\Phi}_{si}(R) (c_{0si} - \bar{c}_{0si}) = D_i \bar{\Phi}_{si}(\bar{c}_{0i} - \bar{c}_{0si}) + D_i \bar{\Phi}_{si}(c_{0i} - \bar{c}_{0i}), \quad (8)$$

c_{0si} — концентрация в макроскопической точке после усреднения по положениям всех макродефектов, кроме выделенного. Это означает, что c_{0si} зависит от расстояния до него [1]. \bar{c}_{0si} — равновесные концентрации компонента i у поверхности фазы s , которые удовлетворяют условию

$\prod_i \bar{c}_{0si}^v l_i^3 = k_{sr}^v$ — закону действующих масс, если раствор слабый. В силу линейной зависимости стока I от потоков имеем

$$I \{j_{si}\} = 4\pi \sum_{si} \int_0^{\infty} R^2 f_{si} dR = I \{j_{1si}\} + I \{j_{0si}\} = I \{j_{1si}\} + I \{\bar{j}_{0si}\} + I \{\delta j_{0si}\}. \quad (9)$$

Сток для компонента i от флуктуационного потока δj_{0si} можно записать так [1]

$$I \{\delta j_{0si}\} = 4\pi \sum_{si} \int_0^{\infty} R^2 f_{si} \delta j_{0si} dR = 4\pi \sum_{si} \int_0^{\infty} R^2 f_{si} \bar{\sigma}_{si}(R) (c_{0i} - \bar{c}_{0i}) dR = \frac{D_i}{l_i^2} (c_{0i} - \bar{c}_{0i}),$$

$$\frac{1}{l_i^2} = \sum_{si} 4\pi \int_0^{\infty} R^2 \bar{\sigma}_{si}(R) f_{si} dR. \quad (10)$$

Таким образом, уравнение (4) принимает вид

$$-\text{div } \mathbf{j}_{0i} - \frac{D}{l_i^2} (c_{0i} - \bar{c}_{0i}) \theta(r - R_{0si}(R)) = 0 \quad (11)$$

с граничными условиями из (4).

Постоянный источник $I = I \{j_{1si}\} + I \{j_{0si}\} = I \{j_{si}\}$, появляющийся в (4) вместе со вторым и третьим членом в квадратных скобках, должен обращаться в нуль для существования конечного решения уравнения (4). Это физическое требование совпадает с выполнением закона сохранения компонента i [1] и в свою очередь определяет его среднюю концентрацию

$$K_i \left(1 - \sum_{si} J_{si} n_{0\omega_{si}} \right) + I \{j_{1si}\} + \{j_{0si}\} + \frac{d\bar{c}_i}{dt} = 0, \quad (12)$$

$I \{j_{1si}\} + I \{j_{0si}\} = I \{j_{si}\}$ представляет собой сток на фазу, которая может поглощать компоненту i . Легко видеть, что из определения j_{1si} и граничного условия при $r = R_{0si}$ следует [1]

$$I \{j_{1si}\} = 4\pi \sum_{si} \int_0^{\infty} f_{si} R^2 j_{1si} dR =$$

$$= K_i \frac{4\pi}{3} \sum_{si} \int_0^{\infty} (R_{0si}^3 - R^3) f_{si} dR = K_i \left(1 - \sum_{si} J_{si} n_{0\omega_{si}} \right). \quad (13)$$

Следовательно, закон сохранения компонент i можно записать так

$$I \{\bar{j}_{0si}\} + \frac{d\bar{c}_i}{dt} = 0, \quad (14)$$

естественно, в отсутствие источников $j_{0si} = j_{si}$.

Заметим, что для дисперсной среды коэффициенты диффузии компонент в «эффективной среде» любого выделенного макродефекта являются некоторыми средними, но в силу малости относительного объема, занимаемого макродефектами, не будем учитывать отклонения среднего коэффициента диффузии компонент от их значений в матрице. Таким образом, уравнения (3), (11) с соответствующими граничными условиями (5)–(7), (10), (14) образуют полную систему уравнений для определения c_{0i} , \bar{c}_{0i} , c_{1i} , \bar{c}_{1si} , \bar{c}_{0si} , u_{0si} , u_{1si} , l_i , R_{0si} , \bar{c}_i .

Решение (3) (11) легко найти

$$c_{1si} = -\frac{K_i}{D_i} \frac{r^2 - R_{si}^2}{6} + \left[c_i^* - \bar{c}_{1si} + \frac{K_i}{D_i} \frac{R_{0si}^2 - R_{si}^2}{6} \right] \frac{r - R_{si}}{r} \frac{R_{0si}}{R_{0si} - R_{si}} + \bar{c}_{1si}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
 -j_{1si}|_{r=R_{si}} &= D_i \frac{\partial c_{1si}}{\partial r} = \\
 &= -\frac{K_i R_{si}}{3} + D_i \left[c_i^* - \tilde{c}_{1si} + \frac{K_i}{D_i} \frac{R_{0si}^2 - R_{si}^2}{6} \right] \frac{R_{0si}}{R_{0si} - R_{si}} \frac{1}{R_{si}}, \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_{0si} &= \left[(\tilde{c}_i - c_i^* - \tilde{c}_{0si}) \left(1 - \frac{R_{si}}{r}\right) \left(1 - \frac{R_{si}}{l_i + R_{0si}}\right)^{-1} + \tilde{c}_{0si} \right] \theta(R_{0si} - r) + \\
 &+ \left[(\tilde{c}_i - c_i^*) - (\tilde{c}_i - c_i^* - \tilde{c}_{0si}) \left(1 - \frac{R_{si}}{l_i + R_{0si}}\right)^{-1} \frac{l_i}{l_i + R_{0si}} \frac{R_{si}}{r} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \exp\left(-\frac{r - R_{0si}}{l_i}\right) \right] \theta(r - R_{0si}), \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$-j_{0si}|_{r=R_{si}} = D_i \frac{\partial c_{0si}}{\partial r} \Big|_{r=R_{si}} = D_i \varphi_{si}(R) (\tilde{c}_i - c_i^* - \tilde{c}_{0si}), \quad (18)$$

где

$$\varphi_{si}(R) = \frac{1}{R} \left(1 - \frac{R}{l_i + R_{0si}}\right)^{-1} = \frac{1}{R} \left(1 + \frac{R}{l_i + R_{0si} - R}\right).$$

Для исключения \tilde{c}_{1si} из выражения j_{1si} нужно воспользоваться (16) и граничным условием (3) на поверхности макродефекта. В результате простых алгебраических действий получим

$$\begin{aligned}
 \tilde{c}_{1si} &= \gamma_{si}^{-1} \left(1 + \frac{D_i}{\gamma_{si} R_{si}} \frac{R_{0si}}{R_{0si} - R_{si}}\right)^{-1} \left[-\frac{K_i R_{si}}{3} + \right. \\
 &+ D_i \left(c_i^* + \frac{K_i (R_{0si}^2 - R_{si}^2)}{6D_i} \right) \frac{R_{0si}}{R_{0si} - R_{si}} \frac{1}{R_{si}} + \gamma_{si} \eta_{si} u_{1si} \left. \right], \\
 -j_{1si}|_{r=R_{si}} &= D_i \frac{\partial c_{1si}}{\partial r} = \frac{K_i R_{si}}{3} \left(1 + \frac{1}{\beta_{si} R_{si}} \frac{x_{si}}{x_{si} - 1}\right)^{-1} \times \\
 &\times \left[\left(\frac{\tilde{R}_i^2}{R_{si}^2} - \frac{\tilde{u}_{1si}^2}{R_{si}^2} \right) \frac{x_{si}}{x_{si} - 1} + (x_{si} - 1) \left(1 + \frac{x_{si}}{2}\right) \right]. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\beta_{si} = \frac{\gamma_{si}}{D_i} = \frac{a_{si}}{az}, \quad x_{si} = \frac{R_{0si}}{R_{si}}, \quad \tilde{R}_i^2 = \frac{3D_i c_i^*}{K_i}, \quad \tilde{u}_{1si}^2 = \frac{3D_i \eta_{si} u_{1si}}{K_i}.$$

Из условия на границе области влияния и $j_{1si} = 0$ (3) получим

$$c_i^* - \tilde{c}_{1si} = \frac{K_i}{3D_i} \frac{R_{0si}^2}{R_{si}} \left(1 - \frac{R_{si}}{R_{0si}}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{R_{si}}{R_{0si}}\right). \quad (20)$$

Интегрируя по объему уравнение для j_{1si} (3), имеем

$$-4\pi R_{si}^2 j_{1si}|_{r=R_{si}} = K_i \frac{4\pi}{3} (R_{0si}^3 - R_{si}^3). \quad (21)$$

Отсюда, используя (19)

$$\begin{aligned}
 \frac{\tilde{R}_i^2}{R^2} - \frac{\tilde{u}_{1si}^2}{R^2} &= (x_{si} - 1)^2 \left(x_{si} + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{\beta_{si} R_{si}} (x_{si}^3 - 1) = \\
 &= \left(1 + \frac{1}{\beta_{si} R}\right) (x_{si}^3 - 1) - \frac{3}{2} (x_{si}^2 - 1). \quad (22)
 \end{aligned}$$

Для нахождения замкнутой формулы для x_{si} нужно использовать формулы (5). Вычисления существенно упрощаются, если учесть, что интенсивность виртуальных источников стремится к нулю. Следовательно, $u_{1si} \ll \ll u_{0si}$. Тогда из (5) получим (оставляя линейный член по u_{1si})

$$P_{1s} = -\frac{j_{1sj}}{\nu_{sj}} = \mu_s^\sigma \alpha^3 \prod_l u_{0sl}^{\nu_{sl}} \sum_i \nu_{si} u_{0si}^{-1} u_{1si} =$$

$$= \mu_s^\sigma \alpha^3 \prod_l (\eta_{sl} u_{0sl})^{\nu_{sl}} \sum_i \nu_{si} \frac{u_{1si}^2}{\eta_{si} u_{0si}} \frac{K_i}{3D_i}. \quad (23)$$

Здесь мы ввели

$$\mu_s^\nu = \mu_s^\sigma \prod_l \eta_{sl}^{-\nu_{sl}} = \mu_s^\sigma \prod_l \left(\frac{a^3 z}{D_l \tau_{sl} \alpha_{sl}} \right)^{-\nu_{sl}}$$

и \tilde{u}_{1si}^2 .

Подставив в (25) тождество

$$\frac{K_i}{3D_i} \tilde{u}_{1si}^2 = \frac{K_i \tilde{R}_i^2}{3D_i} - \frac{K_i R^2}{3D_i} \left(\frac{\tilde{R}_i^2}{R^2} - \frac{\tilde{u}_{1si}^2}{R^2} \right)$$

и заменив $\tilde{R}_i^2/R^2 - \tilde{u}_{1si}^2/R^2$, из (22) получим

$$P_{1s} = -\frac{j_{1sj}}{\nu_{sj}} = \frac{K_j R}{3\nu_{sj}} (x_{0sj}^3 - 1) = \mu_s^\nu \alpha^3 \prod_l (\eta_{sl} u_{0sl})^{\nu_{sl}} \times$$

$$\times \sum_i \frac{\nu_{si}^2}{\eta_{si} u_{0si}} \frac{K_i R^2}{3D_i \nu_{si}} \left[\frac{\tilde{R}_i^2}{R^2} - \left(1 + \frac{1}{\beta_{si} R} \right) (x_{si}^3 - 1) + \frac{3}{2} (x_{0si}^2 - 1) \right], \quad (24)$$

\sum_{is} — сумма по всем компонентам, входящим в фазу s ; $R = R_{sj}$ — радиус фазы s ; значок j в правой части (24) — любой из значков компонент, составляющих фазу s , что следует из (7) и (21). С использованием (7)

$$\frac{K_j}{\nu_{sj}} (x_{0sj}^3 - 1) = \frac{K_i}{\nu_{si}} (x_{0si}^3 - 1) = \dots$$

правую часть (24) можно преобразовать, перенося член, пропорциональный $(K_j R / 3\nu_{sj}) (x_{0sj}^3 - 1)$, в левую часть. В результате получим (сокращая на R)

$$\frac{K_j}{\nu_{sj}} (x_{0sj}^3 - 1) = \mu_s^\nu \alpha^3 \prod_l (\eta_{sl} u_{0sl})^{\nu_{sl}} \sum_i \frac{\nu_{si}^2}{\eta_{si} u_{0si}} \frac{K_i R}{D_i \nu_{si}} \left(\frac{\tilde{R}_i^2}{R^2} + \frac{3}{2} (x_{0si}^2 - 1) \right) \times$$

$$\times \left\{ 1 + \mu_s^\nu \alpha^3 \prod_l (\eta_{sl} u_{0sl})^{\nu_{sl}} \sum_i \frac{\nu_{si}^2}{\eta_{si} u_{0si}} \frac{R}{D_i} \left(1 + \frac{1}{\beta_{si} R} \right) \right\}^{-1}. \quad (25)$$

Формула (25) дает уравнение для определения любого $x_{0sj} = R_{0sj}/R$ и соответственно областей влияния R_{0sj} для всех компонент i , входящих в фазу s через \tilde{R}_i . Величины \tilde{R}_i должны определяться из уравнений нормировки (7).

Заметим, что во все формулы (25) для вычисления x_{0sj} входят отношения K_i/K_j . Для виртуальных источников требуется указать эти отношения при всех K_i , обращающихся в нуль. Эти отношения определяются из физического требования неизменности соотношений между объемами сосуществующих фаз при включении виртуальных источников компонент. Эти соотношения определяются законами сохранения компонент и условиями на поверхности растущих фаз, например законом действующих масс для малых концентраций [2]. При этом из закона сохранения компонент среднюю концентрацию \bar{c}_i можно выразить через общее количество компоненты Q_i на узел решетки и его количество на узел решетки во всех фазах, содержащих его $\sum_{si} \nu_{si} J_{si}$, где $J_{si} = \frac{4\pi}{3n_0\omega_{si}} \int_0^\infty f_{si} R^3 dR$ — число молекул фазы s на узел решетки; ω_{si} — объем на одну молекулу фазы s_i ; $n_0 = a^{-3}$;

$\bar{c}_i = Q_i - \sum_{si} \nu_{si} J_{si}$. При включении источников $Q_i \rightarrow Q_i + \bar{K}_i t$; $\bar{K}_i t$ — доба-

вочное малое количество компонента i за время t ; $\bar{K}_i = K_i \left(1 - \sum_{s,i} J_{s,i} n_{0,s,i}\right)$ — средняя интенсивность атомов сорта i , которая и входит в законы сохранения. Для того чтобы соотношения между $J_{s,i}$ остались прежними, нужно, чтобы они приобрели одинаковый множитель или, другими словами, одинаково перенормировались при включении виртуальных источников. Это означает, что $\bar{K}_i = \varepsilon \sum_{s,i} \nu_{s,i} J_{s,i}$. Тогда $c_i \rightarrow c'_i = Q_i - \sum_{s,i} \nu_{s,i} J'_{s,i}$, $J'_{s,i} = (1 - \varepsilon t) J_{s,i}$ и, следовательно, набор выживающих фаз остается прежним, определяемым теми же самыми уравнениями, которые были до включения виртуальных источников [2]. Таким образом,

$$\frac{\bar{K}_i}{\bar{K}_j} = \frac{1 - \sum_{s,i} J_{s,i} n_{0,s,i}}{1 - \sum_{s,j} J_{s,j} n_{0,s,j}} \frac{K_i}{K_j} = \sum_{s,i} \nu_{s,i} J_{s,i} \left/ \left(\sum_{s,j} \nu_{s,j} J_{s,j} \right) \right. \quad (26)$$

При выводе (25) были использованы уравнения у поверхности выделения, учитывающие поверхностную кинетику (5). Рассматривая достаточно большие времена, когда пересыщенность в системе выделений станет малой [2], можно в (4) и (6) пренебречь градиентами концентраций (они один раз уже были учтены при вычислении (25)). Тогда при $u_{1s,i} \rightarrow 0$

$$\eta_{s,i} u_{0s,i} \simeq \eta_{s,i} u_{s,i} \simeq \bar{c}_{s,i} \simeq \bar{c}'_{s,i} \simeq \bar{c}_i$$

в том же приближении малой пересыщенности

$$\prod_i (\eta_{s,i} u_{0s,i})^{\nu_{s,i}} \simeq \prod_i (\bar{c}_{s,i})^{\nu_{s,i}} = K_{sR}^{\nu_{s,i}}$$

Подставляя эти приближенные значения в (25), получим

$$\begin{aligned} \frac{K_j}{\nu_{s,j}} (x_{0s,j}^3 - 1) &= \mu_s^{\nu_{s,i}} a^3 K_{sR}^{\nu_{s,i}} \sum_i \frac{\nu_{s,i}^2}{D_i \bar{c}_i} \frac{K_i R}{\nu_{s,i}} \left(\frac{\bar{R}_i^2}{R^2} + \frac{3}{2} (x_{0s,i}^2 - 1) \right) \times \\ &\times \left\{ 1 + \mu_s^{\nu_{s,i}} a^3 K_{sR}^{\nu_{s,i}} \sum_i \frac{\nu_{s,i}^2}{D_i \bar{c}_i} R \left(1 + \frac{1}{\beta_{s,i} R} \right) \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (27)$$

Введем

$$D_s^{-1*} = \sum_i \frac{\nu_{s,i}^2}{D_i \bar{c}_i}, \quad \frac{1}{\beta_s} = D_s^* \sum_i \frac{\nu_{s,i}^2}{D_i \bar{c}_i} \frac{1}{\beta_{s,i}}.$$

В результате (27) можно придать удобный вид, разделив правую и левую части (27) на $K_j / \nu_{s,j}$,

$$\begin{aligned} x_{0s,j}^3 - 1 &= \frac{\nu_{s,i}}{K_j} \left[\frac{\bar{R}_i^2}{R^2} + \frac{3}{2} (x_{0s,i}^2 - 1) \right] \left[1 + \frac{1}{\beta_{s,i} R} \right]^{-1}, \\ \frac{\nu_{s,j}}{K_j} \bar{R}_i^2 &= D_s^* \sum_i \frac{K_i}{\nu_{s,i}} \frac{\nu_{s,j}}{K_j} \frac{\nu_{s,i}^2}{D_i \bar{c}_i} \bar{R}_i^2, \\ \frac{\nu_{s,j}}{K_j} (x_{0s,i}^2 - 1) &= D_s^* \sum_i \frac{K_i}{\nu_{s,i}} \frac{\nu_{s,j}}{K_j} \frac{\nu_{s,i}^2}{D_i \bar{c}_i} (x_{0s,i}^2 - 1), \\ \frac{1}{\beta_s^*} &= \frac{1}{\beta_s} + \frac{D_s^*}{\mu_s^{\nu_{s,i}} a^3 K_{sR}^{\nu_{s,i}}}. \end{aligned} \quad (28)$$

Среднее $\overline{x_{0s,i}^2 - 1}$ может быть найдено самосогласованным образом при вычислении ее же, так как $x_{0s,i}$ выражается через нее. Таким образом, уравнение (28) и условия нормировки (7) полностью решают задачу отыскания областей влияния при росте любого количества фаз с общими компонентами. К (28) и (7) нужно добавить условие на виртуальные источники (26), определяемые сосуществующими фазами. Далее рассмотрим несколько характерных ансамблей макродефектов.

2. Области влияния при росте одной фазы сложного состава

В этом случае для виртуальных источников, как следует из (26), будет выполняться соотношение $K_i/\nu_i = K_j/\nu_j$, так как $J_{si} = J$, $\omega_{sj} = \omega$. Кстати и реальные источники, если они есть, должны подчиняться такому же соотношению, иначе будет накопление какого-нибудь элемента. Из условий нормировки (7) следует $R_{0i} = R_0$, $x_{0i} = x$, так как в этом случае имеем

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} f R^3 x_0^3 dR = 1. \quad (29)$$

Уравнение для определения x примет вид

$$x^3 - 1 = \left[\frac{A^2}{R^2} + \frac{3}{2} (x^2 - 1) \right] \left(1 + \frac{1}{\beta^* R} \right)^{-1}, \quad (30)$$

где

$$A^2 = \frac{\nu_j}{K_j} \bar{R}^2 = D^* \sum_i \frac{\nu_{si}^2}{D_i \epsilon_i} \bar{R}_i^2, \quad \frac{\nu_j}{K_j} \overline{(x_{0i}^2 - 1)} = x^2 - 1.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} (x^3 - 1) \left(1 + \frac{1}{\beta^* R} \right) - \frac{3}{2} (x^2 - 1) &= (x - 1)^2 \left(x + \frac{1}{2} \right) \times \\ &\times \left(1 + \frac{x^2 + x + 1}{\beta^* R (x - 1) \left(x + \frac{1}{2} \right)} \right) = \frac{A^2}{R^2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Для достаточно острой функции распределения частиц фазы по размерам при малой объемной доле

$$J = \frac{4\pi}{3n_0\omega} \int_0^{\infty} f R^3 dR, \quad A^2 \gg \bar{R}^2.$$

В этом случае для основной части спектра $R^2 \simeq \bar{R}^2$, заменяя левую часть на $(x-1)^2 (1+1/\beta^*R)$, с точностью до членов порядка $1/x \ll 1$ получим

$$R_0(R) = R \left[1 + \left(\frac{A}{R^2} \frac{\beta^* R}{1 + \beta^* R} \right) \right]^{1/3}. \quad (32)$$

Подставляя (32) в условие нормировки, найдем A^2

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} f R_0^3(R) dR \simeq \frac{4\pi}{3} N \bar{R}^3 \left[1 + \left(\frac{A^2}{R^2} \frac{\beta^* \bar{R}}{1 + \beta^* \bar{R}} \right) \right]^3 = 1. \quad (33)$$

Отсюда

$$A^2 = \frac{\bar{R}^2}{n_0 J} \frac{1 + \beta^* \bar{R}}{\beta^* \bar{R}} \left(1 - (n_0 \omega J)^{1/3} \right)^3, \quad (34)$$

окончательно

$$R_0(R) = R \left[1 + \left(\frac{\bar{R}^2}{R^2} \frac{1 + \beta^* \bar{R}}{1 + \beta^* R} \frac{R}{\bar{R}} \right)^{1/3} \frac{1 - (n_0 \omega J)^{1/3}}{(n_0 \omega J)^{1/3}} \right]. \quad (35)$$

Из формулы (35) при $\beta^* \rightarrow \infty$, когда поверхностная кинетика не существенна, получим, естественно, результат работы [1] — формулу (32) для однокомпонентного случая, так как $R_{0i} = R_0$ с переобозначением $Q_0 \rightarrow J n_0 \omega$. Переход к однокомпонентному случаю в общем виде соответствует подстановка $a^3 \mu^v = \mu^5 a^3 / \eta = \nu a / \eta$, $D^* = D \bar{c}$, $K_R^* = c_R$, $\beta = D / \gamma$. В результате $\beta^* = (a z / \alpha) (1 + 1 / \nu \tau_s)$, где обозначения записаны для однокомпонентной фазы, ν — частота усвоения адсорбированного атома, τ_s — время жизни

адсорбированного атома на поверхности до испарения в объем матрицы [1]. Отметим, что приближение, сделанное при получении (22), уменьшает значение x по сравнению с точным, так как отбросили член порядка $-3/2 x^2$ в правой части (30). Единицу нужно всегда оставлять, чтобы выражение, полученное при $x \gg 1$, могло служить интерполяцией и при $R \rightarrow \infty$ (так как из точного решения следует, что $R_0(R) \rightarrow R$ при $R \rightarrow \infty$ или $x \rightarrow 1$).

Если в (30) пренебречь в правой части членом $(3/2)(x^2-1)$, то тем самым мы увеличим приближенное значение x по сравнению с точным, но в том и другом случае точность нахождения x при $x \gg 1$ будет порядка $1/x$ по сравнению с единицей. В этом приближении из (28) и (7) найдем

$$R_0^3(R) = R^3 + R\bar{R}^2 \left(\frac{1 + \beta^* \bar{R}}{1 + \beta^* R} \frac{R}{\bar{R}} \right) \frac{1 - J_{n_0 \omega}}{J_{n_0 \omega}}. \quad (36)$$

Из (28) видно, что это приближение несколько более точное, ибо член с неопределенной постоянной A^2/R^2 учитывает и часть выражения $\frac{x_{0sj}^2}{x_{0sj}^2} = R_{0sj}^3(R)/R^2$, так как R_{0sj} — более медленная функция, чем R^2 . Острота функции распределения макродефектов по размерам при использовании нормировки (7) делает эту точность еще большей.

3. Область влияния при росте двух фаз в двухкомпонентной системе A, B_{v_2}, A

Введем обозначения A — первая компонента, B — вторая, A, B_{v_2} — первая фаза, A — вторая, ω_1 — объем на молекулу в первой фазе, ω_2 — во второй, n_0 — плотность узлов матрицы. В этом случае, естественно, выполняется соотношение $K_1/v_1 \geq K_2/v_2$. Найдем из (28) области влияния для всех компонент у обеих фаз с точностью до членов порядка $1/x$ при $x \gg 1$ (не учитывая в правой части (28) не зависящий от i член $(3/2)(x_{0si}^2 - 1)$). Это приближение для многофазной системы сохраняет стехиометрические соотношения (7) и поэтому единственно приемлемо,

$$\begin{aligned} R_{011}^3 - R^3 &= \frac{v_1}{K_1} R\bar{R}^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R} \right)^{-1}, \\ R_{012}^3 - R^3 &= \frac{K_1}{v_1} \frac{v_2}{K_2} (R_{011}^3 - R^3), \\ R_{021}^3 - R^3 &= \frac{1}{K_1} R\bar{R}_2^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* R} \right)^{-1}, \\ \frac{1}{\beta_1^*} &= \frac{1}{\beta_1} + \frac{D_1^*}{\mu_1^2 a^3 K_{1R}^v}, \\ \frac{1}{\beta_2^*} &= \frac{1}{\beta_2} + \frac{D_2^*}{\mu_2^2 a^3 K_{2R}^v}. \end{aligned} \quad (37)$$

Подставляя (37) в условия нормировки (7), получим

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_1 R_{011}^3 dR + \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_2 R_{021}^3 dR &= 1, \\ \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_1 R_{012}^3 dR &= 1. \end{aligned} \quad (38)$$

Для достаточно острых функций f_1 и f_2 при $J_1 \ll 1$, $J_2 \ll 1$ найдем уравнения для $\bar{R}_1^2 \bar{R}_2^2$

$$\begin{aligned} \frac{v_1}{K_1} \frac{\bar{R}_1^2}{R^2} J_1 n_0 \omega_1 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1} \right)^{-1} + \frac{1}{K_1} \frac{\bar{R}_2^2}{R^2} J_2 n_0 \omega_2 \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* \bar{R}_2} \right) &= 1 - J_1 n_0 \omega_1 - J_2 n_0 \omega_2, \\ \frac{v_2}{K_2} \frac{\bar{R}_1^2}{R^2} J_1 n_0 \omega_1 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1} \right)^{-1} &= 1 - J_1 n_0 \omega_1. \end{aligned} \quad (39)$$

Находя из (41) \bar{R}_1^2 и \bar{R}_2^2 и подставляя в (37), окончательно получим области влияния для всех компонент у всех фаз

$$R_{011}^3 - R^3 = \frac{\nu_1}{\bar{K}_1} \frac{\bar{K}_2}{\nu_2} R \bar{R}_1^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1}\right) \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R}\right)^{-1} \frac{1 - n_0(J_1 \omega_1 + J_2 \omega_2)}{J_1 n_0 \omega_1},$$

$$R_{012}^3 - R^3 = R \bar{R}_1^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1}\right) \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R}\right)^{-1} \frac{1 - J_1 n_0 \omega_1}{J_1 n_0 \omega_1},$$

$$R_{021}^3 - R^3 = \left(1 - \frac{\nu_1}{\bar{K}_1} \frac{\bar{K}_2}{\nu_2}\right) R \bar{R}_2^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* \bar{R}_2}\right) \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* R}\right)^{-1} \frac{1 - n_0(J_1 \omega_1 + J_2 \omega_2)}{J_2 n_0 \omega_2}. \quad (40)$$

Из (26) имеем

$$\frac{\bar{K}_2}{\bar{K}_1} = \frac{K_2}{K_1} \frac{1 - n_0(J_1 \omega_1 + J_2 \omega_2)}{1 - J_1 n_0 \omega_1} = \frac{\nu_2 J_1}{\nu_1 J_1 + J_2}. \quad (41)$$

Формулы (40), (41) полностью решают задачу о нахождении областей влияния в рассматриваемом случае. Переход к двухкомпонентному однофазному случаю соответствует $J_2 \rightarrow 0$, $\bar{R}_2 \rightarrow 0$, при этом

$$\frac{\nu_1}{K_1} \frac{K_2}{\nu_2} \rightarrow 1 - \frac{J_2}{\nu_1 J_1}.$$

Переход к однокомпонентной фазе соответствует

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\nu_2 J_1}{J_2}, \quad J_1 \rightarrow 0, \quad \bar{R}_1 \rightarrow 0.$$

При этом область влияния второго компонента $R_{012}^3 \rightarrow \infty$, так как сток в этом случае для этого компонента отсутствует.

4. Трехкомпонентная система с двумя фазами $A_\nu B_\nu, C_\nu B_\nu$

Введем обозначения A — первая компонента, B — вторая, C — третья. $A_\nu B_\nu$ — первая фаза, $C_\nu B_\nu$ — вторая фаза, ω_1 — объем на молекулу первой фазы, ω_2 — второй, n_0 — плотность узлов матрицы. Из (28) с точностью до x^{-1} имеем

$$R_{011}^3 - R^3 = \frac{\nu_1}{K_1} \bar{R}_1^2 R \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R}\right)^{-1},$$

$$R_{012}^3 - R^3 = \frac{\nu_2}{K_2} \bar{R}_1^2 R \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R}\right)^{-1},$$

$$R_{022}^3 - R^3 = \frac{\nu_1}{K_2} \bar{R}_2^2 R \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* R}\right)^{-1},$$

$$R_{023}^3 - R^3 = \frac{\nu_3}{K_3} \bar{R}_2^2 R \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* R}\right)^{-1}, \quad (42)$$

β_1^* и β_2^* определены в (37). Условия нормировки (7) дают уравнения для \bar{R}_1^2 , \bar{R}_2^2

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_1 R_{011}^3 dR = 1, \quad \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_2 R_{023}^3 dR = 1,$$

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_1 R_{012}^3 dR + \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_2 R_{022}^3 dR = 1. \quad (43)$$

Подставляя (42) в (43), получим в тех же приближениях, о которых говорилось выше, следующее:

$$\begin{aligned} \frac{\nu_1}{K_1} \frac{\bar{R}_1^2}{\bar{R}_1^2} \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1}\right)^{-1} J_1 n_0 \omega_1 &= 1 - J_1 n_0 \omega_1, \\ \frac{\nu_3}{K_3} \frac{\bar{R}_3^2}{\bar{R}_3^2} \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* \bar{R}_2}\right)^{-1} J_2 n_0 \omega_2 &= 1 - J_2 n_0 \omega_2, \\ \frac{\nu_2}{K_2} \frac{\bar{R}_1^2}{\bar{R}_1^2} \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1}\right)^{-1} J_1 n_0 \omega_1 + \frac{\nu_4}{K_2} \frac{\bar{R}_2^2}{\bar{R}_2^2} \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* \bar{R}_2}\right)^{-1} J_2 n_0 \omega_2 &= \\ &= 1 - n_0 (J_1 \omega_1 + J_2 \omega_2). \end{aligned} \quad (44)$$

Из первых двух уравнений определим \bar{R}_1^2 и \bar{R}_2^2 ; третье оказывается их следствием при учете (26). Действительно третье уравнение при их использовании дает

$$\frac{\nu_2}{K_2} \frac{K_1}{\nu_1} (1 - J_1 n_0 \omega_1) + \frac{\nu_4}{K_2} \frac{K_3}{\nu_3} (1 - J_2 n_0 \omega_2) = 1 - n_0 (J_1 \omega_1 + J_2 \omega_2). \quad (45)$$

Введя

$$\bar{K}_1 = K_1 (1 - J_1 n_0 \omega_1), \quad \bar{K}_3 = K_3 (1 - J_2 n_0 \omega_2), \quad \bar{K}_2 = K_2 (1 - J_1 n_0 \omega_1 - J_2 n_0 \omega_2)$$

и используя (26), получим

$$\frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_2} = \frac{\nu_1 J_1}{\nu_2 J_1 + \nu_4 J_2}, \quad \frac{\bar{K}_3}{\bar{K}_2} = \frac{\nu_3 J_2}{\nu_2 J_1 + \nu_4 J_2}. \quad (46)$$

Таким образом, при использовании (46) соотношение (45) выполняется тождественно. Соотношение (45) можно получить, используя точную формулу (28). Как легко видеть, (45) определяется только ее структурой, где зависимость в правой части от R зависит только от номера фазы. Для областей влияния, подставляя (44) в (42), имеем

$$\begin{aligned} R_{011}^3 - R^3 &= R \bar{R}_1^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R}\right)^{-1} \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1}\right) \frac{1 - J_1 n_0 \omega_1}{J_1 n_0 \omega_1}, \\ R_{012}^3 - R^3 &= \frac{\nu_2}{K_2} \frac{K_1}{\nu_1} R \bar{R}_1^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* R}\right)^{-1} \left(1 + \frac{1}{\beta_1^* \bar{R}_1}\right) \frac{1 - J_1 n_0 \omega_1}{J_1 n_0 \omega_1}, \\ R_{022}^3 - R^3 &= \frac{\nu_4}{K_2} \frac{K_3}{\nu_3} R \bar{R}_2^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* R}\right)^{-1} \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* \bar{R}_2}\right) \frac{1 - J_2 n_0 \omega_2}{J_2 n_0 \omega_2}, \\ R_{023}^3 - R^3 &= R \bar{R}_2^2 \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* R}\right)^{-1} \left(1 + \frac{1}{\beta_2^* \bar{R}_2}\right) \frac{1 - J_2 n_0 \omega_2}{J_2 n_0 \omega_2}. \end{aligned} \quad (47)$$

Как видно из (28), общее число параметров, необходимое для определения всех областей влияния \bar{R}_s^2 , равно числу выпавших фаз. Число же уравнений нормировки, определяющее эти параметры (7), равно числу компонент. Для виртуальных источников условия (26), определяемые возможностью сосуществования заданных фаз при условии, что число компонент N_i больше числа фаз N_s , делает $N_i - N_s$ уравнений следствиями N_s уравнений. Для реальных источников должно быть $N_i = N_s$, если для них нет таких же условий, как и для виртуальных источников (26).

Таким образом, предлагаемый подход применим к произвольным ансамблям макродефектов для определения областей влияния их компонент для всех составляющих ансамбль фаз. Важно отметить, что для областей влияния, как видно, более существенную роль играют законы сохранения (7), чем поверхностная кинетика. Действительно, для основной части спектра $R \approx \bar{R}$ и зависимость от параметра β^* , определяемого поверхностной кинетикой, исчезает.

Скорость роста любой фазы с учетом стехиометрических соотношений (7) можно записать через потоки любой составляющей ее компоненты (16) (18)

$$\frac{dR_s}{dt} = -\frac{n_0\omega_s}{\nu_{si}}(j_{0si} + j_{1si}) = \frac{D_i}{\nu_{si}} n_0\omega_s \varphi_{si}(R)(\bar{c}_i - c_i^* - \bar{c}_{0si}) - \frac{n_0\omega_s}{\nu_{si}} j_{1si}, \quad (48)$$

ω_s — объем молекулы фазы s . Так как $\bar{c}_{0si} = \bar{c}_{si} - \bar{c}_{1si}$, то $\bar{c}_i - c_i^* - \bar{c}_{0si} = \bar{c}_i - \bar{c}_{si} - (c_i^* - \bar{c}_{1si})$. Введем обозначение

$$\frac{n_0\omega_s}{\nu_{si}} A_{si} = -\frac{n_0\omega_s}{\nu_{si}} j_{1si} - \frac{D_i}{\nu_{si}} n_0\omega_s \varphi_{si}(c_i^* - \bar{c}_{1si})$$

величину, определяемую источником компонента i . Учитывая соотношения между потоками на поверхности (3), (5), (6), получим

$$\begin{aligned} \frac{dR_s}{dt} &= \frac{D_i}{\nu_{si}} n_0\omega_s \varphi_{si}(\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) + \frac{n_0\omega_s}{\nu_{si}} A_{si} = \frac{n_0\omega_s \gamma_{si}}{\nu_{si}} (\bar{c}_{si} - \eta_{si} u_{si}) = \\ &= \mu_s^\sigma \omega_s \left(\prod_l u_{sl}^{\nu_{sl}} - K_{sR}^\sigma \right). \end{aligned} \quad (49)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} u_i &= \frac{1}{\eta_{si}} \left[\bar{c}_{si} - \frac{D_i}{\gamma_{si}} (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) - \frac{A_{si}}{\gamma_{si}} \right] = \\ &= \frac{1}{\eta_{si}} \left[\bar{c}_i - \left(1 + \frac{D_i}{\gamma_{si}} \varphi_{si} \right) (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) - \frac{A_{si}}{\gamma_{si}} \right]. \end{aligned} \quad (50)$$

Подставим в правую часть (49) вместо u_i (50) и разложим, учитывая, что $\bar{c}_i \gg \bar{c}_i - \bar{c}_{si}$, $\bar{c}_i \gg A_{si}/\gamma_{si}$ для достаточно развитого диффузионного распада [2]

$$\begin{aligned} \frac{dR_s}{dt} &= \frac{D_i}{\gamma_{si}} n_0\omega_s \varphi_{si}(c_i - \bar{c}_{si}) + \frac{n_0\omega_s}{\nu_{si}} A_{si} = \mu_s^\nu \omega_s \left(\prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}} - K_{sR}^\nu - \right. \\ &\left. - \sum_j \frac{\nu_{sj}}{\bar{c}_j} \left[\left(1 + \frac{D_j}{\gamma_{sj}} \varphi_{sj} \right) (\bar{c}_j - \bar{c}_{sj}) + \frac{A_{sj}}{\gamma_{sj}} \right] \prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}} \right), \end{aligned} \quad (51)$$

где

$$K_{sR}^\nu = K_{sR}^\sigma \prod_j (\eta_{sj})^{\nu_{sj}}, \quad \mu_s^\nu = \mu_s^\sigma \prod_j (\eta_{sj})^{-\nu_{sj}}.$$

Как видно из определения η_{si} , K_{sR}^ν есть постоянная в законе действующих масс для равновесных концентраций \bar{c}_{si} у поверхности фазы. Так как из стехиометрии следует

$$\frac{D_i}{\nu_{si}} \varphi_{si}(\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) + \frac{A_{si}}{\nu_{si}} = \frac{D_j}{\nu_{sj}} \varphi_{sj}(\bar{c}_j - \bar{c}_{sj}) + \frac{A_{sj}}{\nu_{sj}}, \quad (52)$$

то, учитывая, что $D_j/\gamma_{sj} = az/\alpha_{sj}$ тождественно, имеем

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{\nu_{sj}}{\bar{c}_j} \left[\left(1 + \frac{D_j}{\gamma_{sj}} \varphi_{sj} \right) (\bar{c}_j - \bar{c}_{sj}) + \frac{A_{sj}}{\gamma_{sj}} \right] &= \sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \left(\varphi_{sj}^{-1} + \frac{az}{\alpha_{sj}} \right) \times \\ &\times \left[\frac{D_j}{\nu_{sj}} \varphi_{sj}(\bar{c}_j - \bar{c}_{sj}) + \frac{A_{sj}}{\gamma_{sj}} - \frac{A_{sj}}{\gamma_{sj}} \right] + \frac{A_{si}}{\gamma_{si}} \frac{\nu_{si}}{\bar{c}_i} = \\ &= \sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \left(\varphi_{sj}^{-1} + \frac{az}{\alpha_{sj}} \right) \left(\frac{D_i}{\nu_{si}} \varphi_{si}(\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) + \frac{A_{si}}{\nu_{si}} \right) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_j \frac{\nu_{sj}}{D_j \bar{c}_j} \left(\varphi_{sj}^{-1} + \frac{az}{\alpha_{sj}} \right) A_{sj} + \frac{\nu_{sj}}{D_j \bar{c}_j} \frac{az}{\alpha_{sj}} A_{sj} = \sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \left(\varphi_{sj}^{-1} + \frac{az}{\alpha_{sj}} \right) \times \\
& \times \left[\frac{D_i}{\nu_{si}} \varphi_{si} (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) + \frac{A_{si}}{\nu_{si}} \right] - \sum_j \frac{\nu_{sj}}{D_j \bar{c}_j} \varphi_{sj}^{-1} A_{sj}. \quad (53)
\end{aligned}$$

Здесь для удобства в квадратных скобках добавили и отняли A_{sj}/ν_{sj} , чтобы воспользоваться (5). Подставляя теперь (53) в (51) и перенося в правую часть из левой член, пропорциональный этой правой части, получим

$$\begin{aligned}
\frac{dR_s}{dt} &= \mu_s^v \omega_s \left(\prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}} - K_{sR}^v + \sum_j \frac{\nu_{sj}}{D_j \bar{c}_j} \varphi_{sj}^{-1} A_{sj} \prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}} \right) \times \\
& \times \left\{ 1 + \mu_s^* a^3 \sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \left(\varphi_{sj}^{-1} + \frac{az}{\alpha_{sj}} \right) \prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}} \right\}^{-1}. \quad (54)
\end{aligned}$$

Введем

$$\begin{aligned}
A_s &= \mu_s^* a^3 R K_{s\infty}^v, \\
\bar{D}_s^{*-1} &= \frac{\prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}}}{K_{s\infty}^v} \sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \left[(R \varphi_{sj})^{-1} + \frac{az}{\alpha_{sj} R} \right].
\end{aligned}$$

Теперь (54) примет вид

$$\begin{aligned}
\frac{dR_s}{dt} &= \frac{\bar{D}_s^*}{R} \frac{n_0 \omega_s}{1 + \frac{\bar{D}_s^*}{A_s}} \left[\Delta^s - \frac{\alpha_s}{R} + \frac{\prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}}}{K_{s\infty}^v} \sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \varphi_{sj}^{-1} \frac{A_{sj}}{\nu_{sj}} \right], \quad (55) \\
\Delta^s &= \frac{\prod_i \bar{c}_i^{\nu_{si}} - K_{s\infty}^v}{K_{s\infty}^v}
\end{aligned}$$

— пересыщенность системы

$$\frac{K_{sR}^v - K_{s\infty}^v}{K_{s\infty}^v} = e^{\alpha_s/R} - 1 \simeq \frac{\alpha_s}{R},$$

$$K_{sR}^v = K_{s\infty}^v e^{\alpha_s/R}, \quad \alpha_s = \frac{2\sigma_s \omega_s}{kT},$$

σ_s — поверхностное натяжение фазы s . Для достаточно развитого диффузионного распада

$$\Delta^s \ll 1, \quad \frac{\prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}}}{K_{s\infty}^v} \simeq 1.$$

Вычислим A_{sj} , подставляя в него $c_j^* - \bar{c}_{1sj}$ из (20) и j_{1sj} из (21)

$$\begin{aligned}
A_{sj} &= j_{1sj} - D_j \varphi_{sj} (c_j^* - \bar{c}_{1sj}) = K_j R \left(1 - \frac{R}{l_j + R_{0sj}} \right)^{-1} \times \\
& \times \left[\frac{1}{2} (x_{0sj}^2 - 1) - \frac{1}{3} x_{0sj}^2 (1 - x_{0sj}^{-3}) \frac{R_{0sj}}{l_j + R_{0sj}} \right]. \quad (56)
\end{aligned}$$

Подставляя (56) в (55), окончательно получим

$$\begin{aligned}
\frac{dR_s}{dt} &= n_0 \omega_s \frac{\bar{D}_s^*}{R} \left(1 + \frac{\bar{D}_s^*}{A_s} \right)^{-1} \left[\Delta^s - \frac{\alpha_s}{R} + \frac{\prod_j \bar{c}_j^{\nu_{sj}}}{K_{s\infty}^v} \sum_j \frac{\nu_{sj}}{D_j \bar{c}_j} K_j R^2 \times \right. \\
& \times \left. \left[\frac{1}{2} (x_{0sj}^2 - 1) - \frac{1}{3} x_{0sj}^2 (1 - x_{0sj}^{-3}) \frac{R_{0sj}}{l_j + R_{0sj}} \right] \right]. \quad (57)
\end{aligned}$$

Для однокомпонентного случая, подставляя $n_0\omega=1$, $\nu_{sj}=0$ $j \neq 1$; $\nu_{si}=1$ $K_\infty^v=c_\infty$, $\bar{c}_1 \simeq c_\infty$, $\mu_s^2 a^3 = aD\nu\tau_s/az$, получим формулу (25) работы [1]. Для вычисления длин экранировки точечных дефектов l_i в эффективных средах любого выделенного макродефекта необходимо рассмотреть стехиометрические соотношения для \bar{J}_{0si} $|_{r=R_{si}}$ (8). Так как эти соотношения остаются неизменными и при отсутствии источников компонент $K_i=A_{si}=0$, то удобно их рассматривать для потоков в отсутствии источников, когда $\bar{J}_{0si}=\bar{J}_{si}$

$$\begin{aligned} \frac{dR_s}{dt} &= \frac{D_i}{\nu_{si}} n_0\omega_s \varphi_{si} (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) = \frac{\gamma_{si}}{\nu_{si}} n_0\omega_s (\bar{c}_{si} - \eta_{si} u_{si}) = \\ &= \mu_s^2 \omega_s \left(\prod_i (u_{si})^{\nu_{si}} - K_{sR}^\sigma \right) = \frac{D_i}{\nu_{si}} n_0\omega_s \bar{\varphi}_{si} (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}), \end{aligned} \quad (58)$$

i — значок любого компонента, входящего в фазу s . Здесь φ_{si} , γ_{si} , μ_s^2 известны; \bar{c}_{si} — концентрация компонента i у поверхности фазы s ; u_{si} — поверхностная концентрация компонента i ; $\bar{\varphi}_{si}$ подлежит определению; \bar{c}_{si} — равновесные концентрации компонента i у поверхности фазы s , которые удовлетворяют условию

$$\prod_i \bar{c}_{si}^{\nu_{si}} = K_{sR}^\sigma \prod_i \eta_{si}^{\nu_{si}} = K_{sR}^\nu.$$

Для вычисления $\bar{\varphi}_{si}$ для достаточно поздней стадии диффузионного распада, когда $\bar{c}_i \simeq \bar{c}_{si}$, приближенно найдем

$$\begin{aligned} \Delta^s - \frac{a^s}{R} &= \frac{1}{K_{s\infty}^v} \left(\prod_i \bar{c}_i^{\nu_{si}} - K_{sR}^\nu \right) = \\ &= \frac{1}{K_{s\infty}^v} \left(\prod_i \bar{c}_i^{\nu_{si}} - \prod_i \bar{c}_{si}^{\nu_{si}} \right) = \frac{\prod_i \bar{c}_i^{\nu_{si}}}{K_{s\infty}^v} \sum_l \nu_{sl} \frac{\bar{c}_i - \bar{c}_{sl}}{\bar{c}_i}. \end{aligned} \quad (59)$$

Используя соотношения стехиометрии, (59) представим в виде

$$\Delta^s - \frac{a^s}{R} = \frac{D_i}{\nu_{si}} \bar{\varphi}_{si} (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) R \frac{\prod_i \bar{c}_i^{\nu_{si}}}{K_\infty^v} \sum_l \frac{\nu_{sl}^2}{D_l \bar{c}_l} (R \bar{\varphi}_{sl})^{-1}. \quad (60)$$

Подставляя (60) в (57) при $K_1=0$, получим

$$\begin{aligned} \frac{dR_s}{dt} &= \frac{D_i}{\nu_{si}} n_0\omega_s \bar{\varphi}_{si} (\bar{c}_i - \bar{c}_{si}) \sum_l \frac{\nu_{sl}^2}{D_l \bar{c}_l} (R \bar{\varphi}_{sl})^{-1} \times \\ &\times \left[\sum_j \frac{\nu_{sj}^2}{D_j \bar{c}_j} \left[(R \varphi_{sj})^{-1} + \frac{az}{a_{sj} R} + \frac{D_s^*}{A_s} \frac{K_{s\infty}^v}{\prod_p \bar{c}_p^{\nu_{sp}}} \right] \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (61)$$

Сравнивая (61) с (58) и учитывая, что $\bar{\varphi}_{sl}$ зависит только от значков s и l , получим (подставляя значение A_s и $(R \varphi_{sj})^{-1}$)

$$\bar{\varphi}_{si} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{R}{l_i + R_{0si}} + \frac{az}{a_{si} R} + \frac{D_s^*}{\mu_s^2 a^3 R} \prod_p \left(\frac{a^2 z}{D_p \bar{c}_p^{\nu_{sp} a_{sp}}} \right)^{\nu_{sp}} \right]^{-1}, \quad (62)$$

где \bar{c}_p , как уже отмечалось, определяются законами сохранения компонентов.

Этот же результат можно получить, не используя dR_s/dt . В оставшихся соотношениях (58) нужно представить

$$\begin{aligned} \mu_s^2 \omega_s \left(\prod_j (u_{sj})^{\nu_{sj}} - K_{sR}^\sigma \right) &= \mu_s^2 \omega_s \left[\prod_j (\eta_{sj} \mu_{sj})^{\nu_{sj}} - K_{sR}^\sigma \right], \\ \eta_{sj} \mu_{sj} &= \bar{c}_j - (\bar{c}_j - \bar{c}_{sj}) - (\bar{c}_{sj} - \eta_{sj} \mu_{sj}) \end{aligned}$$

и разложить $\prod_i (\eta_{sj} u_{sj})^{\nu_{sj}}$ по малым отклонениям $(c_j - \tilde{c}_{sj}) + (\tilde{c}_{sj} - \eta_{sj} u_{sj})$, используя стехиометрические соотношения. Значения l_j найдем из условия самосогласования (10)

$$l_j^{-2} = \sum_{sj} 4\pi \bar{R}_{sj} N_{sj} \left[1 - \frac{\bar{R}_{sj}}{l_{0j} + R_{0sj}(\bar{R}_{sj})} + \frac{az}{\alpha_{sj} \bar{R}_{sj}} + \frac{D_s^*}{\mu_s^2 a^3 \bar{R}_{sj}} \times \right. \\ \left. \times \prod_i \left(\frac{a^2 z}{D_i \tilde{c}_i \tau_{si} \alpha_{si}} \right)^{\nu_{si}} \right]^{-1}, \\ l_j^{-2} \simeq l_{0j}^{-2} = 4\pi \sum_{sj} \bar{R}_{sj} N_{sj}. \quad (63)$$

Формула (62) общая, и предельный переход к однокомпонентной системе дает формулу (33) работы [1]. В случае медленной поверхностной кинетики, когда можно пренебречь экранировкой диффузионного поля, получаем из (62) результат, совпадающий с тем, который легко получить из (57) непосредственно, полагая в этом случае $\tilde{c}_{si} = \tilde{c}_i$. Таким образом, формула (57) дает скорость роста фазы сложного состава в материалах с источниками компонент, например в материалах, находящихся под облучением на достаточно поздней стадии диффузионного распада. Естественно, источники компонент задаются теперь внешними условиями, а не условиями (26). Самосогласование (7) должно однозначно определять области влияния всех компонент у сосуществующих фаз. Это означает, что в общем случае число фаз равно числу компонент. Полагая $K_j = 0$, получим скорость роста фаз сложного состава с общими компонентами, определяемых начальным составом твердого раствора, кинетическими характеристиками компонент раствора и поверхностной кинетикой на границах сосуществующих фаз.

Как видно из (62), экранирующий множитель для достаточно острой функции распределения макродефектов от их размеров зависит только от их средних размеров $\bar{R}_{si}: \tilde{\varphi}_{si}(R) \simeq \varphi_{si}(\bar{R}_{si})$. Таким образом, для основной части спектра просто произойдет перенормировка коэффициента диффузии. Следовательно, в хорошем приближении можно пользоваться скоростью диффузионного роста макродефекта, полученной без экранирующего действия всех на выделенный, но с перенормировкой коэффициента диффузии, которые даются вышеприведенными формулами с заменой $R \rightarrow \bar{R}_{si}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Слезов В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 20—30.
[2] Слезов В. В., Сагалович В. В. // УФН. 1989. Т. 151. № 1. С. 67—103.

Харьковский
физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
13 марта 1991 г.