Максимальное число частиц новой фазы, зарождающихся при распаде твердых растворов

© В.В. Слезов, Ю. Шмельцер*

Харьковский физико-технический институт Академии наук Украины,
310108 Харьков, Украина
* Университет г. Росток,
Росток, Германия

(Поступила в Редакцию 23 апреля 1997 г.
В окончательной редакции 26 мая 1997 г.)

Получен полный набор характеристик на стадии зародышеобразования одноатомной фазы в твердом растворе при стационарных внешних условиях для всего диапазона размеров зародышей новой фазы. Приведена методика учета влияния упругого поля, формирующегося вблизи образующихся частиц новой фазы, и взаимодействия примесей в твердом растворе на кинетику фазовых переходов.

Кинетике фазовых превращений первого рода посвящено большое число работ, в том числе и монографий [1–10], но в них рассматриваются в основном однокомпонентные системы и вычисляется только поток зародышей новой фазы в пространстве размеров. Практически нигде не исследованы эволюция во времени числа зародышей новой фазы и функция распределения во всем интервале размеров. Поскольку важность изучения кинетики фазовых превращений не вызывает сомнений, ее более полное исследование на примере твердых растворов является актуальным.

С хорошим приближением кинетику фазовых превращений первого рода в твердых растворах можно разделить на три стадии, при этом отметим, что, строго говоря, нет стационарного решения для всех размеров на любой стадии. На первой стадии происходит образование зародышей новой фазы. Вследствие очень сильной зависимости от пересыщения (степени метастабильности) твердого раствора скорости зародышеобразования образование зародышей заканчивается за интервал времени, в течение которого степень метастабильности еще мало изменилась.

Далее, на второй стадии, происходит рост частиц новой фазы при их постоянном числе. На этой стадии происходит существенное уменьшение степени метастабильности. На третьей, заключительной, стадии происходит "переконденсация" атомов, из которых состоят частицы новой фазы, растворение мелких и рост крупных частиц. При этом происходит уменьшение числа частиц и увеличение их среднего размера при сохранении общего числа избыточных атомов, составляющих частицы новой фазы. Эта третья, асимптотическая по времени стадия (существенно нелинейный процесс) исследована в серии работ [11–13] и обобщена в работе [14].

1. Основная система уравнений

Уравнение непрерывности в пространстве размеров для функции распределения $f(n,t)$ по числу атомов (или структурных элементов) n, составляющих частицы новой фазы в данный момент времени t, и закон сохранения общего числа атомов представляют собой полную систему уравнений, описывающих кинетику фазовых превращений первого рода в твердых растворах [15,16],

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial I_n}{\partial n}, \quad C_0 = C(t) + \int_0^\infty f(n,t)n\,dn, \tag{1}$$

$$f(n,t)\big|_{n\to 0} \to C, \quad f(n,t)\big|_{n>1,t=0} = 0. \tag{2}$$

Остающимися флуктуациями после перевода системы в метастабильное состояние пренебрегаем. Здесь C_0 — начальная концентрация атомов примеси в твердом растворе, $C(t)$ — концентрация атомов примеси в момент t. Концентрация C и функция распределения отнесены к одному узлу решетки. В работе [15] показано как получать поток в пространстве размеров $I_n(t)$ в общем случае

$$I_n(t) = -W_{n,n+1}\left(\frac{\partial f}{\partial n} + \frac{\delta\Delta\Phi}{T\delta n}f\right), \tag{3}$$

где $W_{n,n+1}$ — вероятность в единицу времени поглощения частицей одного атома из раствора, $\Delta\Phi(n)$ — изменение термодинамического потенциала системы твердый раствор–частица при переходе n атомов из раствора в новую фазу с учетом поверхностной энергии

$$\Delta\Phi(n) = n\left(\mu^S - \mu^T\right) + 4\pi a^2\sigma n^{2/3}, \tag{4}$$

где μ^S — химический потенциал атома в новой фазе, μ^T — химический потенциал атома в твердом растворе, $4\pi a\sigma n^{2/3}$ — поверхностная энергия на границе частицы новой фазы из n атомов с твердым раствором, σ — коэффициент поверхностного натяжения, $\omega = 4\pi a^3/3$ — объем на атом матрицы. Как видно из (3), первый член есть гидродинамический поток в пространстве размеров, а коэффициент при нем — обычная скорость роста частицы новой фазы размера n

$$\frac{dn}{dt} = -W_{n,n+1}\frac{\delta\Delta\Phi}{T\delta n}. \tag{5}$$

Второй член в выражении для I_n, пропорциональный первой производной от функции распределения, есть диффузионный член в пространстве размеров, а коэффициент при нем — коэффициент диффузии в пространстве размеров

$$D_n = W_{n,n+1} \geq 0. \tag{6}$$

Из уравнения (5) видно, что при $\delta\Delta\Phi/\delta n > 0$ $dn/dt < 0$, а при $\delta\Delta\Phi/\delta n < 0$ $dn/dt > 0$, соотношение, определяющее критический размер n_c есть $\delta\Delta\Phi/\delta n = 0$. Для разбавленного твердого раствора имеем

$$\frac{\Delta\Phi(n)}{T} = -n\ln\frac{C}{C_\infty} + \frac{4\pi\sigma a^2}{T}n^{2/3}$$

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

$$\beta = \frac{8\pi}{3}\frac{\sigma a^2}{T}, \quad \mu^S = \psi + T\ln C_\infty, \quad \mu^T = \psi + T\ln C,$$

$$\frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n} = -\ln\frac{C}{C_\infty} + \frac{\beta}{n^{1/3}} = \beta\left(\frac{1}{n^{1/3}} - \frac{1}{n_c^{1/3}}\right),$$

$$n_c^{1/3} = \beta\left[\ln\frac{C}{C_\infty}\right]^{-1}, \quad \frac{\Delta\Phi(n_c)}{T} = \frac{\beta n_c^{2/3}}{2},$$

$$\frac{1}{2T}\frac{\delta^2\Delta\Phi}{\delta n^2}\bigg|_{n=n_c} = -\frac{\beta}{6}n_c^{-4/3} = \frac{1}{\delta n_c^2}, \quad W_{n,n+1} = 3\alpha c n^{2/3}\frac{D}{a^2},$$

$$\frac{dn}{d\tau} = 3\alpha C n^{2/3}\left(-\frac{\beta}{n_c^{1/3}} - \frac{\beta}{n^{1/3}}\right), \quad \tau = \frac{Dt}{a^2}, \tag{7}$$

T — температура в энергетических единицах, C_∞ — равновесная концентрация при данной температуре примеси в твердом растворе, ψ — избыточная энергия на атом примеси в растворе, α — число ($\alpha \sim 1$) [15,16], D — коэффициент диффузии примеси в решетке, a — постоянная решетки (расстояние между ее узлами).

Как видно из уравнения, существует квазистационарное распределение $f(n)$ в области $1 \leq n \leq n_c + \delta n$, которое приводит к постоянному в этой области потоку в пространстве размеров. Оно устанавливается за конечное время. Далее происходит расширение со временем области в пространстве размеров, где существуют функции распределения и соответственно поток. При этом заметим, что в кинетике фазового превращения первого рода (в данном случае диффузионного распада твердого раствора на стадии зародышеобразования) поток в пространстве размеров всюду $I_n \geq 0$.

2. Оценка времени релаксации для установления квазистационарного состояния системы в интервале $1 \leq n \leq g = n_c + \delta n$

Для оценки времени релаксации системы к стационарному состоянию нужно исследовать нестационарное решение уравнения (2). Для этого удобно преобразовать кинетическое уравнение и рассматривать $\tilde{f} = W_{n,n+1}f$. На стадии зародышеобразования концентрация изменяется незначительно, и ее можно считать постоянной, учитывая, что время релаксации значительно меньше, как будет видно, характерного времени изменения концентрации. Таким образом, для $\tilde{f}$ имеем уравнение

$$\frac{\partial\tilde{f}}{\partial\tau} = W\frac{\partial^2\tilde{f}}{\partial n^2} + W\frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\tilde{\Phi}}{\delta n}\frac{\partial\tilde{f}}{\partial n} + \frac{\tilde{f}W}{T}\frac{\delta^2\Delta\tilde{\Phi}}{\delta n^2},$$

$$\Delta\tilde{\Phi} = \Delta\Phi - T\ln W + \text{const}, \quad n \geq 1; \quad W = W_{n,n+1}a^2/D,$$

$$\frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\tilde{\Phi}}{\delta n} = \frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n} - \frac{1}{W}\frac{\delta W}{\delta n}$$

$$= \beta\left(\frac{1}{n^{1/3}} - \frac{1}{n_c^{1/3}}\right) - \frac{2}{3n} \simeq \frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n}. \tag{8}$$

Сначала исследуем решение на интервале $1 \leq n \leq n_c - \delta n_c$. В этом интервале значений (8) есть линейное уравнение с коэффициентами, которые являются знакопостоянными функциями.

Поскольку нас интересует только порядок величины или верхняя граница времени релаксации, коэффициенты в уравнении (8) можно заменить постоянными величинами. Эти величины определяются потом так, чтобы они удовлетворяли приведенным выше условиям. Тогда (8) будет иметь вид

$$\frac{\partial\tilde{f}}{\partial\tau} = a\frac{\partial\tilde{f}}{\partial n} + b\frac{\partial^2\tilde{f}}{\partial n^2} - d\tilde{f},$$

$$a = -\overline{\frac{dn}{d\tau}} = W\,\overline{\frac{\delta\Delta\Phi}{T\delta n}} > 0, \qquad b = \overline{W(n)},$$

$$d = -W\frac{1}{T}\overline{\frac{\delta^2\Delta\Phi}{\delta n^2}} > 0. \tag{9}$$

Представим $\tilde{f} = \tilde{f}_{\text{st}} + \Delta\tilde{f}$, где $\tilde{f}_{\text{st}}$ — квазистационарное решение уравнения (1). Тогда возмущение, которое должно обратиться в нуль есть

$$\Delta\tilde{f}(n) = \Delta\tilde{f}\big|_{\tau=0} = -\big(\tilde{f}_{\text{st}} - \tilde{f}(n)\big)\theta(n_c - \delta n_c - n)\theta(n-1),$$

$$\theta(x) = 1, \quad x > 0, \quad \theta(x) = 0, \quad x < 0,$$

$f(n)$ — гетерофазные флуктуации частиц новой фазы, которые остались в растворе после перехода его в метастабильное состояние. Точное решение (9) с этими начальными условиями найдем, записывая $\tilde{f}$ в виде

$$\tilde{f} = p(n,\tau)\exp\left[-\frac{a^2}{4b}(\tau + 2n/a)\right]\exp(-d\tau),$$

где коэффициенты в экспонентах выбираются так, чтобы в (9) осталась справа только вторая производная по n от функции $p(n,\tau)$. В результате получим

$$\Delta\tilde{f}(n,\tau) = \exp\left(-d\tau - \frac{a^2}{2b}\tau\right)\frac{1}{2\sqrt{\pi b\tau}}$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}\Delta\tilde{f}(n')\exp\left(-\frac{a(n-n')}{2b} - \frac{(n-n')^2}{4b\tau}\right)dn'$$

$$= \frac{\exp(-d\tau)}{2\sqrt{\pi b\tau}}\exp\left(-\frac{(n+a\tau)^2}{4b\tau}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\Delta\tilde{f}(n')dn'.$$

Здесь учтено быстрое уменьшение $\Delta\tilde{f}(n')$, начиная с $n' = 1$. Затухающий множитель в (10) есть функция Грина уравнения (9).

Из (10) получаем верхний предел для времени релаксации

$$\tau_r = \frac{1}{d + a^2/4b},$$

$$d_{\min} = 3\alpha C n_c^{2/3} \frac{\beta}{3n^{3/4}c} = \frac{\alpha C}{\beta}\left(\ln\frac{C}{C_\infty}\right)^2,$$

$$a^2_{\min} = \left(W\frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n}\bigg|_{n=n_c-\delta n_c}\right)^2$$

$$= \left(3\alpha C n_c^{2/3}\frac{1}{T}\frac{\delta^2\Delta\Phi}{\delta n^2}\delta n_c\right)^2 = 6\alpha^2 c^2\beta,$$

$$b_{\max} = W_{n,n+1}\big|_{n=n_c} = 3\alpha C n_c^{2/3},$$

$$\frac{a^2_{\min}}{4b_{\max}} = \frac{6\alpha^2 C^2\beta}{4\cdot 3\alpha C n_c^{2/3}} = \frac{\alpha C}{2\beta}\left(\ln\frac{C}{C_\infty}\right)^2. \qquad (10)$$

Таким образом, имеем

$$\tau_{r\ \max} = \frac{2}{3}\frac{\beta}{\alpha C}\left[\ln\frac{C}{C_\infty}\right]^{-2}, \quad t_{r\ \max} = \tau_{r\ \max}\frac{a^2}{D}. \qquad (11)$$

Уравнение (9) на интервале $-\delta n_c \le n - n_c \le \delta n_c$, где $a \sim 0$, дает

$$\Delta\tilde{f}(n,\tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi b\tau}}\exp(-d\tau) \times \int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{(n-n')^2}{4b\tau}\right]\Delta\tilde{f}(n')dn'. \qquad (12)$$

Отсюда

$$\tau_r \sim \frac{1}{d_{\min}} = \frac{\beta}{\alpha C}\left[\ln\frac{C}{C_\infty}\right]^{-2}.$$

Таким образом, полное время релаксации есть

$$\tau_r = \frac{5}{3}\frac{a^2}{\alpha DC}\frac{n_c^{2/3}}{\beta}. \qquad (13)$$

3. Поток и функция распределения в пространстве размеров

Как показано в [15], поток в пространстве размеров описывается уравнением

$$\frac{dI}{d\tau} = W_{n,n+1}\left\{\frac{\partial^2 I}{\partial n^2} + \left(\frac{1}{T}\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n}\right)\frac{\partial I}{\partial n}\right\}. \qquad (14)$$

Это уравнение справедливо в интервале $\tau < \tau_n$, где $0 \le \tau \le \tau_N$ — время интенсивного зародышеобразования. При его получении не дифференцировались по времени коэффициенты, зависящие от концентрации. Эти члены малы (как показано далее) из-за малости отношения

$$\frac{\dot{C}}{C} I\left(\frac{\partial I}{\partial\tau}\right)^{-1} \simeq \frac{\tau_N}{\tau_c} \ll 1, \qquad (15)$$

τ_c — характерное время изменения концентрации. После установления квазистационарного потока в области $1 \le n \le n_c$ за время $\tau \sim \tau_r$ граничным условием для уравнения (14) будет

$$I(n,\tau)\big|_{n=n_c} = I(n_c). \qquad (16)$$

Функцию распределения частиц $f(n,\tau)$ из (3) выразим через $I(n,\tau)$

$$f(n,\tau) = e^{-\Delta\Phi(n)/T}\int_n^\infty dn' \times \frac{\exp\left(\Delta\Phi(n')/T\right)I(n',\tau)}{W_{n',n'+1}}. \qquad (17)$$

После времени релаксации $I(n,\tau) = I(n_c)$ и не зависит от координат в области $1 < n \le n_c + \delta n$, внутри которой $\exp[\Delta\Phi(n,\tau)/T]$ имеет острый максимум. Тогда при $\tau > \tau_r$ найдем поток и функцию распределения в этой области, используя граничное условие для функции распределения, которое на стадии зародышеобразования очень слабо зависит от времени

$$C = I(n_c)\int_0^\infty dn'\frac{e^{\Delta\Phi(n')/T}}{W_{n',n'+1}}. \qquad (18)$$

Поскольку $\exp[\Delta\Phi(n,\tau)/T]$ имеет очень острый максимум в точке n_c, $\Phi(n) = \Phi(n_c) - (n-n_c)^2(\delta n_c^2)^{-1}$, получим

$$I(n_c) = \sqrt{\frac{3\beta}{2\pi}}\alpha C^2\exp -\frac{\Delta\Phi(n_c)}{T}. \qquad (19)$$

Соответственно для $f(n)$ в области $1 \le n \le n_c + \delta n$, в которой содержится точка n_c острого максимума $\exp[\Delta\Phi(n,\tau)]$, получим

$$f(n)_{1<n<n_c} = Ce^{-\Delta\Phi(n)/T}\frac{J(n,\infty)}{J(0,\infty)},$$

$$J(n,\infty) = \int_n^\infty dn'\frac{e^{\Delta\Phi(n')/T}}{W_{n',n'+1}}. \qquad (20)$$

Для $n < n_c$, не очень близких к n_c, из (20) получим

$$f(n)_{1<n<n_c} = Ce^{-\Delta\Phi(n)/T}\frac{1}{2}\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{n-n_c}{\delta n_c}\right)\right], \qquad (21)$$

где $\operatorname{erf}(x) = -\operatorname{erf}(-x)$ — функция ошибок. Из (20) и (21) видно, что при $n_c \to \infty$ во всей области $1 \le n \le n_c \to \infty$, и соответственно в этой области $\Delta\Phi(n) > 0$ получаем стационарное распределение — гетерофазные флуктуации.

Как уже отмечалось, частицы новой фазы с $n > n_c$ только растут в отличие от частиц с $n < n_c$, которые могут совершать возвратно-поступательные движения по оси размеров. Это означает, что на отдельных интервалах размеров при $n > n_c$ можно использовать более простые приближенные уравнения, сшивая их на границах. Найдем $I(n,\tau)$ $(\tau > \tau_r,\ n_c \le n \le g \simeq 8n_c)$. Для этого заметим, что в этой области

$$3n^{2/3}\left(\frac{1}{n^{1/3}} - \frac{1}{n_c^{1/3}}\right) = -\frac{n-n_c}{n_c^{2/3}}$$
$$\times \frac{3}{(n/n_c)^{1/3} + (n/n_c)^{-1/3} + 1} = -\frac{n-n_c}{n_c^{2/3}}, \quad (22)$$

так как множитель при $(n-n_c)/n_c^{2/3}$ в этой области изменяется от 1 до 6/7. Таким образом, уравнение в этой области для $I(n,\tau)$ имеет вид

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = -\frac{\beta}{n_c^{2/3}}(n-n_c)\frac{\partial I}{\partial n} + 3n_c^{2/3}\frac{\partial^2 I}{\partial n^2},$$
$$\tau = \alpha C\frac{Dt}{a^2}, \qquad I\big|_{n=n_c} = I(n_c),$$
$$I(n,\tau)\big|_{n>n_c,\tau=0} = 0, \quad (23)$$

время отсчитывается от времени релаксации τ_r в области $0 < n \le n_c$. Замена $n^{2/3} \to n_c^{2/3}$ уменьшает диффузионный поток при больших n, но в этой области сам диффузионный член мал, а при $n \simeq n_c$, где он играет существенную роль, это приближение достаточно хорошее.

Подставляя $I(n,\tau)$ в виде $I\big[\psi(x,\tau(p(\tau))),\tau(p(\tau))\big]$, где $x = n - n_c$,

$$\psi(x,\tau) = xe^{-\delta\tau}, \quad \delta = \beta n_c^{-2/3},$$
$$p(\tau) = e^{-\delta\tau}\left[\frac{b}{2\delta}(1-e^{-2\delta\tau})\right]^{-1/2}, \quad b = 3n_c^{2/3},$$

получим

$$\dot I_p = dI''_{\psi(x)}, \quad I\big|_{x=0} = I(n_c), \quad (24)$$
$$I = I(n_c)\Big(1 - \mathrm{erf}\big[p(\tau)(n-n_c)\big]\Big), \ n_c \le n \le g \simeq 8n_c. \quad (25)$$

Как видно из (24), в этой области за время $\tau \sim 1/\delta$ (или в размерных переменных $\alpha CDt/a^2 \sim n_c^{2/3}/\beta$) устанавливается квазистационарное состояние, которое имеет порядок τ_r. В области $n \ge g \simeq 8n_c$ диффузионный член играет второстепенную роль, и поэтому необходимо при нахождении $I(n,\tau)$ в этой области учитывать медленную зависимость $I(n_c)$ от τ.

Для малого изменения концентрации $C(t)$ от $C_0 = C(0)$ на стадии зародышеобразования можно записать, вводя $\varphi = 1 - C/C_0 = (C_0 - C)/C_0$,

$$I(n_c) = I\big(n_c(0)\big)e^{-n_c(0)\varphi(\tau)},$$
$$I\big(n_c(0)\big) = \sqrt{\frac{3\beta}{2\pi}}\,\alpha C_0^2 \exp\left[-\frac{\beta^3}{2\left(\ln\left(\frac{C_0}{C_\infty}\right)\right)^2}\right] \ll 1, \quad (26)$$

где $n_c^{1/3}(0) = \beta(\ln C_0/C_\infty)^{-1}$. В уравнении (14) удобно перейти к переменным $n^{1/3} = r$ вместо n. Имеем

$$3n^{2/3}\frac{\partial I}{\partial n} = \frac{\partial I}{\partial r}, \quad 3n^{2/3}\frac{\partial^2 I}{\partial n^2} = \frac{1}{3r^2}\frac{\partial^2 I}{\partial r^2} - \frac{2}{3r^3}\frac{\partial I}{\partial r},$$

можно отбросить малые члены $(2/3r^3)\partial I/\partial r$ и $(\beta/r)\partial I/\partial r$ по сравнению с $(\beta/r_c)\partial I/\partial r$. Далее заменим $3r^{-2} \to 3r_c^{-2}$. Поскольку $r > r_c$, последняя замена несколько увеличивает расплывание фронта движения частиц новой фазы в пространстве размеров; отбрасывание $1/r < 1/r_c$ дает хорошие результаты при больших $r \gg r_c$, т.е. в основном спектре жизнеспособных частиц новой фазы при их зарождении. Таким образом, получим

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = \beta\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_c}\right)\frac{\partial I}{\partial r} - \frac{2}{3r^3}\frac{\partial I}{\partial r} + \frac{1}{3r^2}\frac{\partial^2 I}{\partial r^2}$$
$$= -\frac{\beta}{r_c}\frac{\partial I}{\partial r} + \frac{1}{3r_c^2}\frac{\partial^2 I}{\partial r^2},$$
$$I\big|_{r=r_g=g^{1/3}} = I\big(n_c(0)\big)e^{-n_c(0)\varphi(\tau)}. \quad (27)$$

Подставляя $I = \exp(3\beta r r_c/2)\exp(-3\beta^2\tau/4)p(r,\tau)$, получим уравнение для $\dot p$ диффузионного типа, $\dot p = (3r_c^2)^{-1}p''_r$, где r отсчитывается от r_g, $r \to r - r_g$. В результате имеем

$$I = I\big(n_c(0)\big)\exp\left(\frac{3}{2}\beta r r_c\right)\frac{r}{2}\left(\frac{\pi}{3r_c^2}\right)^{-1/2}$$
$$\times \int_0^\tau e^{-n_c\varphi(\tau')}e^{-(3/4)\beta^2(\tau-\tau')}$$
$$\times \exp\big(-3r^2r_c^2/4(\tau-\tau')\big)(\tau-\tau')^{-3/2}d\tau'. \quad (28)$$

Вводя переменную $z = rr_c\big(4(\tau-\tau')/3\big)^{-1/2}$, запишем (28) в виде

$$I = I\big(n_c(0)\big)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp\left(\frac{3}{2}\beta r r_c\right)$$
$$\times \int_{z(\tau'=0)}^{\infty} e^{-n_c\varphi(\tau-3rr_cz^{-2}/4)}e^{-z^2-9\beta(rr_c)^2z^{-2}/16}\,dz$$

или в более удобной форме

$$I = I(n_c)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{z(\tau'=0)}^{\infty} e^{-n_c\varphi(\tau-3r^2r_c^2z^{-2}/4)}e^{-\left(3\beta rr_c/(4z)-z\right)^2}dz$$
$$= I(n_c)\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-n_c\varphi(\tau-rr_c/\beta)}\int_{z(\tau'=0)}^{\infty} e^{-\left(3\beta rr_c/(4z)-z\right)^2}dz. \quad (29)$$

Мы учли, что второй сомножитель в интеграле имеет резкий максимум в точке z_0,

$$f(z_0) = 0, \quad f^2(z) = \left(\frac{3}{4}\frac{\beta rr_c}{z} - z\right)^2 \simeq 4(z-z_0)^2,$$

$$z_0 = \sqrt{\frac{3}{4}\beta r r_c} \simeq \beta^{3/2}\left(\ln\frac{C}{C_\infty}\right)^{-1} \gg 1, \quad f^2(z) \simeq 4(z-z_0)^2,$$

$$I(n,\tau) = I\big(n_c(0)\big)e^{-n_c\varphi\left(\tau_0(n,\tau)\right)}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_\zeta^\infty e^{-\zeta^2}d\zeta$$

$$\simeq I\big(n_c(0)\big)e^{-n_c\varphi\left(\tau_0(n,\tau)\right)}\theta(r_{\max}-r),$$

$$\tau_0 = \tau - \frac{rr_c}{\beta} = \tau - \frac{(n^{1/3}-g^{1/3})r_c}{\beta}, \quad \tau_0(r_{\max},\tau) = 0,$$

$$\zeta = 2\left(\frac{rr_c}{\sqrt{4\tau/3}} - z_0\right) = 2\Big(z(\tau'=0) - z_0\Big). \qquad (30)$$

Отсюда получаем

$$r_{\max} = g^{1/3} + \frac{\beta\tau}{r_c} = g^{1/3} + \alpha C \ln\frac{C}{C_\infty}\frac{Dt}{a^2}, \quad \frac{\beta}{r_c} = \ln\frac{C_0}{C_\infty}.$$

Здесь учтено, что r отсчитывается от r_g, $r \to r - r_g$, $r_{\max}(t)$ представляет собой зависимость от времени центра слабо размытого фронта движения частиц новой фазы на оси размеров при $n > n_c$.

Поскольку расплывание фронта частиц новой фазы мало, в интегральное соотношение для закона сохранения атомов (1) можно подставлять (30) с хорошей точностью. Закон сохранения (1) удобно записать в дифференциальной форме

$$\frac{dC}{dt} = -\int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial t} n dn = -\int_0^\infty n\frac{\partial I_n}{\partial n}\,dn$$

$$= -Ig - \int_g^\infty I(n,\tau)\,dn. \qquad (31)$$

Используя (30), интегральный член запишем в форме

$$\int_g^\infty I(n,\tau)dn = \int_g^{n_{\max}} I(n,\tau)dn$$

$$= \int_{\tau_0(g,g,\tau)}^{\tau_0(g,n_{\max},\tau)} I(\tau_0)\frac{dn}{d\tau_0}d\tau_0$$

$$= -\int_0^\tau I(\tau_0)\frac{dn}{d\tau_0}\,d\tau_0$$

$$= \int_0^\tau I(\tau_0)\frac{dn}{d\tau}(\tau-\tau_0)\,d\tau_0. \qquad (32)$$

Здесь использованы соотношения

$$n(\tau-\tau_0) = \big(g^{1/3}+a(\tau-\tau_0)\big)^3,\ a = \ln(C/C_\infty),\ \tau = \alpha C\frac{Dt}{a^2},$$

которые следуют из выражения для $\tau_0(n,\tau)$ на интервале $0 < \tau \le \tau_N$, где τ_N — интервал времени образования частиц новой фазы.

Таким образом, (31) запишем в виде

$$\frac{dC}{d\tau} = -I(\tau)g - \int_0^\tau I(\tau_0)\frac{dn}{d\tau}(\tau-\tau_0)\,d\tau_0 \qquad (33)$$

с условиями $C|_{\tau=0} = C_0$ и $\tau \le \tau_N$. Уравнение (33) имеет простой смысл. Изменение со временем концентрации (количества вещества в растворе) определяется скоростью появления частиц новой фазы в точке g (первый член справа). Второй член справа есть скорость наращивания вещества на уже имеющихся частицах в области $n \ge g$, $dn/d\tau(\tau-\tau_0)$ — скорость роста частицы в момент τ, если она появилась в точке g в момент времени τ_0, $I(\tau_0)d\tau_0$ — количество появившихся частиц в точке g за интервал $d\tau_0$.

Удобно ввести $\varphi = 1 - C/C_0$, $\varphi \ll 1$, на стадии зародышеобразования $\tau \le \tau_N$, тогда уравнение (33) перепишем в виде

$$\dot\varphi = \dot p(0)e^{-n_c\varphi(\tau)} + \int_0^\tau \dot p(0)e^{-n_c\varphi(\tau_0)}\frac{1}{g}\frac{dn(\tau-\tau_0)}{d\tau}\,d\tau_0,$$

$$\varphi\big|_{\tau=0} = 0, \quad \tau \le \tau_N, \quad \dot p(0) = I_0 g/C_0. \qquad (34)$$

Уравнение (34) определяет функцию φ на интервале $\tau < \tau_N$. Поскольку $I = 0$ при $\varphi \sim 1/n_c$, это значение и можно принять для определения τ_N, так как $n_c \gg 1$, а τ_N мало чувствительно к точному значению $\varphi|_{\tau=\tau_N} \ll 1$.

Взяв по частям интеграл (34) и используя выражение для $n(\tau-\tau_0)$, получим

$$\dot\varphi(\tau) = \dot p(0)\left(1+\frac{a\tau}{g^{1/3}}\right)^3 - \dot p(0)n_c$$

$$\times\int_0^\tau e^{-n_c\varphi(\tau_0)}\dot\varphi(\tau_0)\left(1+\frac{a(\tau-\tau_0)}{g^{1/3}}\right)^3 d\tau_0,$$

$$\varphi\big|_{\tau=0} = 0, \quad \varphi\big|_{\tau=\tau_N} = \frac{1}{n_c}. \qquad (35)$$

Уравнение (35) можно решить последовательными приближениями, подставляя известную функцию под знак интеграла вместо $\varphi(\tau)$. Видно, что учет этого интеграла дает поправку $\sim \dot p(0)^2 \ll 1$. Оставляя поэтому в первом порядке по $\dot p(0)$ первый член справа, получим для φ

$$\varphi = \dot p(0)\frac{g^{1/3}}{4a}\left\{\left(1+\frac{\alpha\tau}{g^{1/3}}\right)^4 - 1\right\},$$

$$\tau \le \tau_N, \qquad \varphi\big|_{\tau=\tau_N} = \frac{1}{n_c} \ll 1. \qquad (36)$$

Таким образом, в этом приближении полагаем $\exp[-n_c\varphi] \simeq 1$ с точностью, которая видна из (35). Очевидно, что (36) можно получить в этом приближении и прямо из закона сохранения (2), подставляя туда $f(n,\tau)$ при $n \ge g$, но с оценкой точности такого подхода дело обстоит несколько сложнее. В области $n \ge g$ поток в пространстве размеров определяется "гидродинамическим членом", который в этой области значительно больше диффузионного в силу плавности $f(n,\tau)$ в этой области. Действительно, для $n > g \simeq 8n_c$ (вследствие значительно более плавного поведения $f(n,\tau)$ в этой области по сравнению с резко уменьшающейся функцией $\exp[\Delta\Phi(n)/T]$) имеем с учетом (30)

$$f(n,\tau)=\int_n^\infty \frac{e^{\Delta\Phi(n')/T}}{W_{n',n'+1}} I(n',\tau)dn' e^{-\Delta\Phi(n)}$$

$$=\frac{I(n,\tau)}{W_{n,n+1}}\left(\frac{\delta\Delta\Phi}{T\delta n}\right)^{-1}=\frac{I(n,\tau)}{dn/d\tau}$$

$$=\frac{I(n_0)e^{-n_c\varphi(\tau_0(n,\tau))}}{3\alpha n^{2/3}C_0\ln(C_0/C_\infty)\sqrt{\pi}}\int_\vartheta^\infty e^{-\zeta^2}d\zeta,$$

$$n>g\simeq 8n_c, \qquad r_g=g^{1/3}=2n_c^{1/3},$$

$$\vartheta=2\left(\frac{(r-r_g)r_c}{\sqrt{4\tau/3}}-\sqrt{\frac{3}{4}\beta(r-r_g)r_c}\right). \qquad (37)$$

Таким образом, функции распределения и потоки даются формулами (19), (21) для интервала $1<n<n_c$, поток для интервала $n_c\le n\le g$ дается (25), для $\tau>1/\delta$ получим формулы (19), (21), а для $n>8n_c$ — (30) и (37). Для числа жизнеспособных частиц новой фазы при $n>g$ получим

$$N=\int_0^\tau I(g,\tau')\,d\tau'=\int_g^{n_{\max}} f(n',\tau)\,dn'=I_0\tau,$$

$$\tau_N\simeq\frac{I_0^{-1/4}}{\alpha C_0}\left(\ln\frac{C_0}{C_\infty}\right)^{-1}\left(\frac{4\alpha C_0^2}{n_c}\ln\frac{C_0}{C_\infty}\right)^{1/4}$$

$$=\frac{I_0^{-1/4}\sqrt{2}}{\alpha^{3/4}\beta^{3/4}}C_0^{-1/2}. \qquad (38)$$

Время окончания роста частиц новой фазы τ_N определяется из (36) $\varphi|_{\tau=\tau_N}\simeq n_c^{-1}$. Отсюда имеем

$$N_{\max}=N\big|_{\tau=\tau_N}=I_0\tau_N$$

$$=\frac{I_0^{3/4}}{\alpha C_0}\left(\ln\frac{C_0}{C_\infty}\right)^{-1}\left(\frac{4\alpha C_0^2}{n_c}\ln\frac{C_0}{C_\infty}\right)^{1/4}$$

$$=\frac{I_0^{3/4}\sqrt{2}}{\alpha^{3/4}\beta^{3/4}}C_0^{-1/2}. \qquad (39)$$

Для максимального размера зародышей частиц новой фазы на стадии зародышеобразования получим из (30)

$$n_{\max}^{1/3}(\tau_N)\simeq\alpha\tau_N C_0\ln\frac{C_0}{C_\infty}=I_0^{-1/4}\left(\frac{4\alpha C_0^2}{n_c}\ln\frac{C_0}{C_\infty}\right)^{1/4}$$

$$=\frac{(4\alpha)^{1/4}}{I_0^{1/4}\beta^{3/4}}\ln\frac{C_0}{C_\infty},$$

$$\tau=\alpha C\frac{Dt}{a^2}. \qquad (40)$$

После окончания стадии зародышеобразования, когда прекратилось появление жизнеспособных частиц новой фазы, начинается переходная стадия. На этой стадии число частиц практически не изменяется $N\simeq N(\tau_N)=N_{\max}$, и они только растут. Для этой стадии начальной функцией распределения является распределение частиц по размерам, образовавшееся на стадии зародышеобразования. Поскольку частицы на этой стадии уже достаточно велики ($n\gg 1$), нужно учитывать при определении их скорости роста "диффузионные облака" примеси вокруг них. Эти "облака" ввиду малости концентрации $C_0\ll 1$ являются квазистационарными, подстраивающимися под размер частицы [13]. Это означает, что поток примеси на частицы можно найти, решая соответствующую диффузионную задачу с некоторой концентрацией $\tilde{C}$ у поверхности частицы, которая определяется сшивкой этого потока с потоком в окрестности у границы частицы [15,16]

$$\frac{dn}{d\tau}=3\alpha\tilde{C}_n\ln\left(\frac{\tilde{C}_n}{C_\infty}\right)n^{2/3}=3n^{1/3}(C_0-\tilde{C}_n),$$

$$\tau=\frac{Dt}{a^2}. \qquad (41)$$

Первый член в (41) — поток в непосредственной окрестности у частицы, такой же как и рассмотренный выше, а второй — поток в непосредственную окрестность частицы из объема раствора.

Если $\alpha n^{1/3}\gg C_0/C_\infty>1$, то из (41) находим, что

$$\tilde{C}_n=C_\infty+\frac{C_0}{\alpha n^{1/3}}, \quad \frac{dn}{d\tau}=3n^{1/3}C_0. \qquad (42)$$

Обратное неравенство $\alpha n^{1/3}<C_0/C_\infty<1$ приводит к формуле $dn/d\tau=3\alpha C_0 n^{2/3}\ln(C_0/C_\infty)$.

Оценим время переходной стадии — время, когда большая часть избыточного вещества в растворе перешла в частицы новой фазы. Для этого используем закон сохранения и скорость роста (42)

$$C=C_0-N_{\max}n, \qquad n_f\simeq\frac{C_0}{N_{\max}},$$

$$\frac{dn}{d\tau}=3n^{1/3}C_0\left(1-\frac{N_{\max}n}{C_0}\right). \qquad (43)$$

Отсюда имеем

$$\frac{Dt}{a^2}=\tau_{\mathrm{dif}}\simeq\frac{n_f^{2/3}}{C_0}=\frac{1}{N_{\max}^{2/3}C_0^{1/3}}\gg\tau_N.$$

Заметим, что если на стадии зародышеобразования частицы достигают размеров $\alpha n_{\max}^{1/3}\gg C_0/C_\infty$, то к растущим жизнеспособным зародышам нужно применять формулу (42) с учетом замены переменной r на r^2. Результаты, естественно, получаются другими, но метод получения остается прежним. В этом случае имеем

$$\tau_0(n,\tau)=\tau-\frac{n^{2/3}-g^{2/3}}{2C_0}, \quad n_{\max}(\tau)=(g^{2/3}+2C_0\tau)^{3/2},$$

$$\frac{dn}{d\tau}=\frac{3}{2}C_0\Big(g^{2/3}+2C_0(\tau-\tau_0)\Big)^{1/2}, \quad f(n,\tau)=\frac{I_0e^{-n_c\varphi(\tau_0)}}{3C_0n^{1/3}},$$

$$\varphi(\tau) = \frac{I_0 g}{C_0} \frac{g^{2/3}}{5C_0} \left\{ \left[1 + \frac{2C_0}{g^{2/3}} \tau \right]^{5/2} - 1 \right\},$$

$$\tau_N = I_0^{-2/5} \frac{1}{2C_0} \left(\frac{5C_0^2}{n_c} \right)^{2/5},$$

$$n_{\max} = (2C_0 \tau_N)^{3/2} = I_0^{-3/5} \left(\frac{5C_0^2}{n_c} \right)^{3/5},$$

$$N = I_0 \tau, \quad N_{\max} = I_0 \tau_N = I_0^{3/5} \frac{1}{2C_0} \left(\frac{5C_0^2}{n_c} \right)^{2/5}. \qquad (44)$$

Далее за переходной стадией следует заключительная, асимптотическая по времени стадия [11–14,17–19].

В развитом подходе к изучению кинетики фазовых превращений первого рода несложно учесть различные факторы, влияющие на этот процесс. Если процесс усвоения атома примеси не мгновенный, а конечный с частотой поглощения ν на узел и примесь "живет" на поверхности частицы в адсорбированном состоянии конечное время τ_S, а переход в приповерхностное состояние имеет барьер, такой же как и для перескоков в объеме, то можно вычислить α, как в [15,20]

$$\alpha = \frac{\nu \tau_S}{1 + \nu \tau_S}. \qquad (45)$$

Учет упругих полей, возникающих вокруг частиц новой фазы, естественно, изменяет ее скорость роста [15,16], но это влияние не очень существенно. Оно в основном приводит к изменению равновесной концентрации $C_{\inf}$

$$C_\infty \to C_\infty \exp\left(\frac{\varepsilon^S \omega^S - \varepsilon_p \omega - v}{T} \right), \qquad (46)$$

где $\varepsilon^S \omega^S$ — упругая энергия на атом в частице, $\varepsilon_p \omega$ — та же энергия в твердом растворе, ε^S и ε_p — плотности упругой энергии у границы частицы, $v = u + \omega \partial\varepsilon/\partial c$, u — энергия взаимодействия примеси с упругим полем у границы частицы, $\partial\varepsilon/\partial c$ — изменение плотности упругой энергии у границы частицы, связанное с изменением модуля упругости от концентрации.

При достаточно сильном взаимодействии примесей друг с другом его уже нужно учитывать, что, как показано в работе [21], приводит к замене во всех формулах C на $\varphi = C \exp[\gamma C/T]$, где γ — коэффициент, учитывающий взаимодействие примесей ($\mu \to \mu + \gamma c$).

В заключение заметим, что сценарий фазового превращения первого рода в твердых растворах при гомогенном зародышеобразовании в стационарных условиях представляет собой достаточно ясную картину. На стадии зародышеобразования после быстрого установления стационарного состояния докритических зародышей ($n < n_c$) происходит существенный рост числа жизнеспособных зародышей ($n > n_c$), который практически прекращается при малом уменьшении метастабильности ($C \simeq C_0$). Последующий рост числа зародышей дает малую добавку к уже образовавшимся. Далее начинается "переходная" стадия, на протяжении которой число частиц изменяется мало, но метастабильность системы (пересыщенность твердого раствора) практически исчезает полностью. Полное исследование этой стадии — формирование функции распределения из той, которая образовалась на стадии зародышеобразования — проведено в работах [14,18], где показано как произвольная функция распределения превращается в универсальную, "забывая" свое прошлое. Далее начинается заключительная, асимптотическая по времени стадия ($C_i \simeq C_\infty$), которая исследована в работах [11,13,17,19].

Данный подход можно распространить на нестационарные внешние условия, наличие источников атомов новой фазы, на случай гетерогенного зарождения, когда работа образования зародыша новой фазы уменьшается по разным причинам, что требует только модернизации теории гомогенного зародышеобразования. Если при гетерофазном зарождении образуются частицы новой фазы на уже имевшихся каких-либо центрах в твердом растворе, то на них будет происходить сразу "переходная стадия". Этот случай требует особого рассмотрения.

Данная работа выполнена в рамках проекта, финансировавшегося BMBF (Германия).

Список литературы

[1] M. Volmer. Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkopf, Dresden (1933).
[2] R. Becker, W. Döring. Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
[3] R. Kasichew, I. Stranski. J. Phys. Chem. **A170**, 295 (1934).
[4] K. Binder, D. Stauffer. Adv. Phys. **25**, 343 (1976).
[5] H. Trinkaus, H. Yoo. Phil. Mag. **A55**, 269 (1987).
[6] H. Wiedersich, J. Katz. Adv. Colloid Interface Sci. **10**, 33 (1979).
[7] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. Коллоид. журн. **46**, *3*, 460 (1984).
[8] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. ТМФ **80**, *3*, 418 (1989).
[9] J. Katz, M. Donohue. Adv. Chem. Phys. **40**, 137 (1979).
[10] I. Gutzow, J. Schmelzer. The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization. Springer, Berlin (1995).
[11] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 475 (1958).
[12] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ФТТ **1**, *5*, 1401 (1959).
[13] I.M. Lifshitz, V.V. Slezov. J. Phys. Chem. Sol. **19**, 35 (1961).
[14] V.V. Slezov. Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solutions. Sov. Scientific Reviews **A17** (1995).
[15] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **36**, *2*, 353 (1994).
[16] V.V. Slezov, J. Schmelzer. J. Phys. Chem. Sol. **55**, 243 (1994).
[17] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. ФТТ **17**, *5*, 1497 (1975).
[18] V.V. Slezov. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 367 (1978).
[19] V.V. Slezov, V.V. Sagalovich. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 943 (1977).
[20] Л.М. Танатаров, В.В. Слезов. Металлофизика **10**, 199 (1988).
[21] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер, Я.Ю. Ткач. ФТТ **37**, *11*, 3212 (1995).