

Кинетика распада твердого раствора с образованием новой фазы сложного стехиометрического состава

© В.В. Слезов, Ю.П. Шмельцер*

Научный центр "Харьковский физико-технический институт",
61108 Харьков, Украина

* Университет г.Росток,
Росток, Германия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 ноября 2000 г.)

Исследована эволюция метастабильного твердого раствора с примесями разного сорта на стадии зародышеобразования и переходной стадии при выпадении частиц новой фазы стехиометрического состава. Получены поток частиц новой фазы в пространстве размеров, их максимальное число и распределение по размерам.

Как известно, в твердых растворах, содержащих примеси атомов различных сортов, могут выпадать частицы новой фазы, представляющие собой сложные стехиометрические соединения, которые могут существенно влиять на все свойства этих материалов.

Кинетике фазовых превращений первого рода посвящено большое число работ, в том числе и монографии [1–10]. Но в них рассмотрены в основном однокомпонентные системы и вычисляется только поток зародышей новой фазы в пространстве размеров. Практически нигде не исследована эволюция во времени числа зародышей новой фазы и их функция распределения во всем интервале размеров для частиц сложного стехиометрического состава.

На стадии зародышеобразования и переходной стадии имеется еще достаточно большая метастабильность по отношению к образованию различных фаз. В этих условиях различные фазы выпадают независимо друг от друга, так как питания из раствора хватает на каждую из них. Конкуренция начинается на поздней стадии распада (переконденсации или коалесценции), когда питания на все фазы уже не хватает и, как и на стадии зародышеобразования, доминирующую роль играет избыточная поверхностная энергия. Эта стадия рассмотрена в серии работ [11–13] и обобщена в [14].

Стадия зародышеобразования и переходная стадия рассматриваются в данной работе.

1. Основная система уравнений

При рассмотрении кинетики фазовых превращений первого рода в конденсированных средах с образованием новой фазы стехиометрического состава ее поверхностная межфазная энергия является постоянной величиной, так как атомный состав выпавшей фазы не изменяется в процессе роста. Это связано с тем, что рост или растворение такой фазы происходят структурными элементами (группами атомов, которые присоединяются или отщепляются одновременно для данного стехиометрического соединения) неизменного состава. Таким образом, объем новой фазы определяется числом структурных элементов, составляющих частицу новой фазы.

Кинетика фазовых превращений описывается системой уравнений для функции распределения по числу структурных элементов на узел решетки $f(n, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -\frac{\partial I(n, t)}{\partial n}, \\ f(n, t)|_{n \rightarrow 0} &\rightarrow \prod_i c_i^{\nu_i}; \quad f(n, t)|_{t=0, n>1} \rightarrow 0, \\ c_{0i} &= c_i(t) + \nu_i \int_0^{\infty} f(n, t) ndn; \\ I(n, t) &= -\nu_{n, n+1} \left(\frac{\partial f}{\partial n} + \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где n — число структурных элементов, $V = n \times \omega_s$ — объем, $\omega_s = \sum_i \nu_i \omega_i$ — объем, приходящийся на один структурный элемент, ω_i — объемы на входящий в состав структурного элемента атом в твердом растворе, ν_i — соответствующие стехиометрические коэффициенты соединения, $I(n, t)$ — поток в пространстве структурных элементов, c_{0i} — начальные концентрации i -го элемента, отнесенного к одному узлу решетки матрицы, $c_i = c_i(t)$ — закон сохранения для примесных атомов в условиях отсутствия источников и стоков [15,16].

Начальные условия не учитывают малых флуктуаций, существовавших до перевода системы в метастабильное состояние. Граничное условие в процессе гомогенного зародышеобразования определяет минимальное (один структурный элемент) скопление атомов, которые образуют зародыш новой фазы, отнесенный к одному узлу матрицы.

Для получения данной системы уравнений (1) необходимо определить $I(n, t)$.

Как показано в [15,17], выражение для изменения количества структурных элементов n имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = -\nu_{n, n+1} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n}, \quad (2)$$

где $\frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n}$ — изменение термодинамического потенциала системы "частица новой фазы, содержащая n элементов, — твердый раствор" при переходе одного структурного элемента из раствора в частицу. Каждая подсистема

находится внутри себя в равновесии, но между подсистемами равновесие отсутствует. В общем случае $\nu_{n,n+1}$ — вероятность перехода в единицу времени одного структурного элемента из среды на частицу новой фазы.

Выражение (2) определяется введением в замкнутую систему "частица новой фазы–среда" виртуальной среды, находящейся с частицей новой фазы в равновесии [15,17]. Кинетический коэффициент перехода виртуальной среды по построению равен кинетическому коэффициенту перехода одного структурного элемента из среды на частицу новой фазы [15,17].

Таким образом, отношение вероятности $\nu_{n,n+1}$ перехода структурного элемента в единицу времени из реальной среды на частицу новой фазы к вероятности перехода из виртуальной среды (которая равна в силу равновесия вероятности перехода в единицу времени структурного элемента из частицы новой фазы в реальную среду) равна отношению благоприятных конфигураций в этих средах W/\tilde{W} .

Из микроканонического распределения после соответствующих интегрирований получим вероятности благоприятных конфигураций для перехода одного структурного элемента из реальной W и виртуальной \tilde{W} сред

$$\tilde{W}(E, N, \tilde{E}, \tilde{N} - 1, E_p, N_p + 1) = \text{const} \exp[S(E, N) + S(\tilde{E}, \tilde{N} - 1) + S(E_p, N_p + 1)] = B \exp(-\Delta\tilde{S}),$$

$$W(E, N - 1, \tilde{E}, \tilde{N}, E_p, N_p + 1) = B \exp(-\Delta S),$$

$$\Delta S = S(E, N) - S(E, N - 1),$$

где

$$\Delta\tilde{S} = S(\tilde{E}, \tilde{N}) - S(\tilde{E}, \tilde{N} - 1),$$

$$B = \text{const} \exp[S(E, N) + S(\tilde{E}, \tilde{N}) + S(E_p, N_p + 1)],$$

$N, \tilde{N}, N_p, E, \tilde{E}, E_p$ — средние термодинамические числа частиц подсистем и соответствующие этим числам энергии. Величины без волны относятся к реальной, а величины с волной — к виртуальной средам, величины со значком p — к частице новой фазы.

В результате получим

$$\frac{\nu_{n+1,n}}{\nu_{n,n+1}} = \frac{\tilde{\nu}_{n+1,n}}{\nu_{n,n+1}} = \frac{\tilde{W}_{n+1,n}}{W_{n,n+1}} = \exp[\Delta S - \Delta\tilde{S}] = \exp \Delta S_n,$$

где ΔS_n — изменение полной энтропии замкнутой системы, состоящей из реальной подсистемы ΔS и виртуальной подсистемы $\Delta\tilde{S}$, которые между собой в общем случае не находятся в равновесии.

Для определения дефицита полной энтропии ΔS_n при переходе одного структурного элемента из частицы новой фазы или, что то же самое, из виртуальной среды в реальную и наоборот используются общие соотношения [15,17], в результате имеем

$$\Delta S_n = -\frac{|\Delta S_n|}{\Delta E} R_{\min} = -\frac{1}{T} R_{\min}.$$

Это соотношение применимо в условиях, когда дефицит энтропии увеличивается по отношению к равновесной в данных условиях $\Delta S_n < 0$, R_{\min} — минимальная работа, которую нужно совершить, увеличивая энергию системы на $\Delta E > 0$ и увеличивая при этом дефицит (нехватку) полной энтропии по отношению к исходной полной энтропии метастабильной системы, состоящей из двух равновесных подсистем на $\Delta S_n < 0$ при ее неизменном значении.

Если условия перехода таковы, что дефицит энтропии уменьшается по отношению к равновесной в данных условиях на $\Delta S_n > 0$, то

$$\Delta S_n = \frac{\Delta S_n}{|\Delta E|} |R_{\max}| = \frac{1}{T} |R_{\max}|,$$

где по определению $|R_{\max}| > 0$ — максимальная работа, которую может совершить метастабильная система, уменьшая свою энергию на $\Delta E > 0$ и уменьшая при этом дефицит полной энтропии по отношению к равновесной на $\Delta S_n > 0$ при ее неизменном значении. Формально обе эти формулы можно записать в виде

$$\Delta S_n = -\frac{1}{T} R_{\min}. \quad (3)$$

Если формально $R_{\min} < 0$, то, как известно, имеет место равенство $|R_{\max}| = |R_{\min}| = -R_{\min}$.

Применяя эти соотношения из дискретного подхода к эволюции частицы новой фазы во времени [15,17], получим формулу (2). Выражение для коэффициента $\nu_{n,n+1}$ находится из рассмотрения процесса у поверхности малых зародышей на стадии зародышеобразования. На стадии переходного процесса, когда частицы новой фазы достаточно велики и диффузионные облака примесей около них уже оформились, $\nu_{n,n+1}$ находится из решения соответствующего диффузионного уравнения.

Вычислим сначала изменение термодинамического потенциала при переходе одного структурного элемента из раствора на частицу новой фазы $\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n}$

$$\Delta\Phi = n\mu^s - \sum_i n_i \mu_i + 4\pi n a_s^2 \sigma n^{2/3}, \quad (4)$$

где $\Delta\Phi$ — изменение термодинамического потенциала при образовании частиц новой фазы из n структурных элементов и ухода из раствора n_i -атомов каждой компоненты. Отсюда

$$\frac{\delta\Delta\Phi}{T\delta n} = \frac{1}{T} \left(\mu^s - \sum_i \nu_i \mu_i \right) + \beta n^{-1/3}, \quad \beta = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma a_s^2}{T}, \quad (5)$$

где μ^s — химический потенциал на структурный элемент в частице новой фазы стехиометрического состава, ν_i — стехиометрический коэффициент атомов сорта i , входящих в состав структурного элемента частицы новой фазы, μ_i — химический потенциал примеси сорта i в твердом растворе, $\omega_s = 4\pi a_s^3/3$ — объем на один структурный элемент, σ — поверхностная энергия частицы

новой фазы в твердом растворе, T — температура в энергетических единицах.

Для частицы новой фазы критического размера n_c , находящейся в равновесии с твердым раствором данного состава, имеем из условия $\frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = 0$ и с учетом того, что для стехиометрических соединений $\frac{\delta n_i}{\delta n} = \nu_i$,

$$n_c^{1/3} = \frac{\beta}{\sum_i \nu_i \mu_i - \mu^s}. \quad (6)$$

Для слабого раствора, где $\mu_i = \psi_i + T \ln c_i$, получаем

$$r_c = n_c^{1/3} = \frac{\beta}{\ln \left(\frac{\prod_i c_i^{\nu_i}}{K_\infty} \right)}, \quad (7)$$

где $K_\infty = \exp \left(\frac{\mu_s - \sum_i \nu_i \psi_i}{T} \right)$ — постоянная химического равновесия.

При произвольном n , используя (6) или (7), получаем из (5)

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta \Phi}{T \delta n} &= \beta \left(n^{-1/3} - n_c^{-1/3} \right), \\ \frac{\Delta \Phi(n)}{T} &= -\frac{\beta n}{n_c^{1/3}} + \frac{3}{2} \beta n^{2/3}, \quad -\frac{1}{2T} \frac{\delta^2 \Delta \Phi}{\delta n^2} = \frac{\beta}{6n^{4/3}} = \frac{1}{\delta n^2}, \\ \frac{\Delta \Phi(n_c)}{T} &= \frac{\beta}{2} n_c^{2/3}, \quad \Delta \Phi(8n_c) = -2\beta n_c^{2/3}, \quad \delta n = \sqrt{\frac{6n^{4/3}}{\beta}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Это выражение применимо в единицах n_c для любого раствора. Выпишем также и $\frac{\delta^2 \Delta \Phi}{\delta n^2}$

$$\frac{1}{2T} \frac{\delta^2 \Delta \Phi(n)}{\delta n^2} \Big|_{n=n_c} = -\frac{1}{\delta n_c^2} = -\frac{\beta}{6} n_c^{-4/3}. \quad (9)$$

Найдем теперь скорость роста частицы новой фазы, выраженную через число структурных элементов $n(V = \omega_s n)$, где ω_s — объем, приходящийся на структурный элемент в новой фазе. Без учета различия в объемах на атом и соответственно возникающих упругих напряжений около частицы имеем $\omega_s = \sum_i \nu_i \omega_i$, где ω_i — объем на атом в твердом растворе.

Функция распределения в пространстве размеров есть функция числа структурных элементов в частицах новой фазы и времени. Как показано в [18–24], при росте или растворении частицы новой фазы стехиометрического состава должны выполняться условия стехиометричности для всех сортов атомов, входящих в состав частицы.

$$\frac{j_i}{\nu_i} = \frac{j_k}{\nu_k} = \dots \quad (10)$$

Для потока j_i можно записать [21]

$$\begin{aligned} 4\pi R^2 j_i &= -\nu_{n_i, n_i+1} \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi^s}{\delta n_i} \\ &= \frac{3\alpha_i D_i \tilde{c}_i n^{2/3}}{a_m^2 T} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} (\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})), \end{aligned} \quad (11)$$

где $\Delta \Phi^s = \sum_i n_i [\mu_i(c_{ni}) - \mu_i(\tilde{c}_i)]$, $\mu^s = \sum_i n_i \mu(c_{ni})$ — химический потенциал на структурный элемент в частице новой фазы в равновесии, $\mu_i(c_{ni})$ — химические

потенциалы атомов сорта i , находящихся в равновесии с частицей новой фазы размером n , $\mu_i(\tilde{c}_i)$ — химические потенциалы атомов сорта i у поверхности частицы новой фазы, \tilde{c}_i — концентрация атомов сорта i у поверхности частицы, c_{ni} — набор концентраций у частицы новой фазы размера n , находящейся с ней в равновесии, по отношению к образованию и распаду структурных элементов частицы,

$$\frac{\delta \Delta \Phi^s}{\delta n_i} = -\frac{1}{T} (\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})),$$

$$\nu_{n_i, n_i+1} = \frac{3\alpha_i D_i}{a_m^2} \tilde{c}_i \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} n^{2/3},$$

ν_{n_i, n_i+1} — частота присоединения одного атома сорта i , α_i — коэффициент прилипания $0 \leq \alpha_i \leq 1$, D_i — коэффициент диффузии атомов сорта i , a_m — параметр решетки матрицы $n = 4\pi R^3 / (3\omega_s)$, $\omega_m = 4\pi a_m^3 / 3$, $\omega_s = 4\pi a_s^3 / 3$.

Для скорости роста получим, используя (10) и равенство $\omega^s = \sum_i \nu_i \omega_i$,

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{4\pi R^2}{\omega^s} \sum_i \omega_i j_i = 4\pi R^2 \frac{j_i}{\nu_i}. \quad (12)$$

Подставим (11) в (12). После этого, перенеся множитель перед $[\mu(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})]$ влево, умножив все уравнение на ν_i и суммируя по i , получим окончательно в удобной форме

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{3D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{3/2} n^{2/3} \sum_i \nu_i (\mu_i(\tilde{c}_i) - \mu_i(c_{ni})), \\ D^{*-1} &= \sum_i \frac{\nu_i^2}{\alpha_i D_i \tilde{c}_i}. \end{aligned} \quad (13)$$

Для слабого раствора получим

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{3D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{3/2} n^{2/3} \ln \frac{\prod_i c_i^{\nu_i}}{K_n} = -\nu_{n, n+1} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} \\ &= \frac{3D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} n^{2/3} \beta \left(n_c^{-1/3} - n^{-1/3} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\Delta \Phi = -n \ln \left(\frac{\prod_i (c_i)^{\nu_i}}{k_n} \right) + 4\pi \sigma a_s^2 n^{2/3},$$

$$k_n = \prod_i (c_{im})^{\nu_i} = k_\infty e^{\beta/n^{1/3}}, \quad k_\infty = \exp \left((\mu_s - \sum_i \nu_i \psi_i) / T \right),$$

$$\frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} = -\ln \left(\frac{\prod_i (c_i)^{\nu_i}}{k_n} \right), \quad \nu_{n, n+1} = \frac{3D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} n^{2/3}.$$

Формула (14) описывает поток на частицу новой фазы из непосредственной окрестности у ее поверхности, где \tilde{c}_i определяется подводом атомов из глубины твердого раствора в окрестность около частицы. Для определения \tilde{c}_i нужно решить соответствующую диффузионную задачу [14,22] и сплечь решения в окрестности частицы.

Если концентрации примеси в новой фазе и твердом растворе существенно различаются, то с достаточной точностью можно пользоваться квазистационарным решением диффузионного уравнения и скорости движения поверхности частицы новой фазы можно не учитывать (точность порядка $c_i/c_i^s \ll 1$) [14,19]. Тогда

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi R^2 \frac{j_i}{v_i} = 3 \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} D_i a_m^{-2} \frac{c_i - \tilde{c}_i}{\nu_i} n^{1/3}. \quad (15)$$

Из сшивки (11) и (15) получаем уравнения для определения \tilde{c}_i в случае слабого раствора

$$\ln \left(\frac{\tilde{c}_i}{c_{in}} \right) = \frac{1}{\alpha_i n^{1/3}} \frac{c_i - \tilde{c}_i}{\tilde{c}_i}. \quad (16)$$

Уравнения стехиометричности (10), (16) и условие равновесия у границы частицы новой фазы полностью определяют все величины \tilde{c}_i и c_{in} на стадии зародышеобразования. При $\alpha_i n^{1/3} \leq 1$, $\tilde{c}_i \simeq c_i$ и удобнее использовать (14) для dn/dt , где $\tilde{c}_i \rightarrow c_i$, $\ln \frac{\tilde{c}_i}{c_{in}} \cong \ln \frac{c_i}{c_{in}}$.

На переходной стадии, когда существенны частицы с большим n , $\alpha_i n^{1/3} \gg 1$, то, как видно из (16), $\tilde{c}_i \simeq c_{in}$, и нужно использовать (15) для dn/dt с учетом (10), так как в этом случае подвод вещества из глубины твердого раствора определяет скорость роста.

Таким образом, система уравнений (1) и (11), а для слабого раствора (14) образуют полную систему уравнений, описывающих начальную стадию зарождения новой фазы. Для переходной стадии уравнение для dn/dt , как видно из (15), нужно несколько преобразовать.

Кинетика зародышеобразования новой фазы существенно упрощается после установления квазистационарного потока частиц новой фазы в пространстве размеров $0 \leq n \leq n_c$ [15,22] (n_c — критический размер). Это связано с тем, что после малого интервала времени установления квазистационарного потока можно на остальном интервале времени стадии зародышеобразования τ_N ($\tau \leq \tau_N$) использовать более простое уравнение непосредственно для потока $I(n, \tau)$, чем для функции распределения $f(n, \tau)$. Сама функция распределения выражается через поток в пространстве размеров. Граничные условия для потока $0 \leq n \leq n_c$ выражаются через граничные условия для функции распределения. Оценку времени установления квазистационарного потока можно провести так же, как и в [23,25,26]. В результате получим

$$t_r = \frac{5}{3} \frac{a_m^2}{D^*} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{-2/3} \frac{n_c^{2/3}}{\beta}. \quad (17)$$

2. Стадия зародышеобразования частиц новой фазы

После установления квазистационарного потока удобно перейти к уравнению для $I(n, \tau)$, отсчитывая время от времени установления квазистационарного

состояния, $\tau - \tau_r \rightarrow \tau$ [15,23,25,26]

$$\frac{\partial I(n, \tau)}{\partial \tau} = \nu_{n, n+1} \left\{ \frac{\partial^2 I}{\partial n^2} + \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta n} \frac{\delta I}{\delta n} \right\}, \quad (18)$$

с граничным условием $I(n, \tau)|_{n=n_c} = I(n_c)$. Здесь отброшены малые члены порядка $c^{-1} c I \left(\frac{\partial I}{\partial \tau} \right)^{-1} \simeq \frac{\tau_N}{\tau} \ll 1$, где τ_c — время изменения концентрации.

Как будет видно, за время τ_N изменение концентрации мало при $n_c|_{t=0} \gg 1$. Уравнение (18) справедливо для времени $\tau \leq \tau_N$ или когда $I(n, \tau) > 0$ везде. Соответственно число зародышей новой фазы на этом интервале растет. При временах $\tau > \tau_N$, $I(n_c) \simeq 0$ и зарождение частиц новой фазы практически прекращается, на этой переходной стадии число частиц новой фазы остается постоянным при $\tau_f > \tau_N$, где τ_f — время начала поздней стадии (переконденсации), когда число частиц новой фазы начинает уменьшаться.

На стадии зародышеобразования $\tau < \tau_N$ удобно $f(n, \tau)$ записать через $I(n, \tau)$ [15,23,26]

$$f(n, \tau) = \exp \left[-\frac{\Delta \Phi(n)}{T} \right] \int_n^\infty \exp \left(\frac{\Delta \Phi(n')}{T} \right) \frac{I(n', \tau)}{\nu_{n', n+1}} dn', \quad (19)$$

где $\nu_{n, n+1}$ и $\Delta \Phi$ для слабого раствора определяются (14). Учитывая, что при $\tau > \tau_r$ выполняется условие $I(n, \tau) = I(n_c)$, где $0 \leq n \leq n_c + \delta n$, найдем $I(n_c)$ из граничного условия для f при $n \rightarrow 0$

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \int_0^\infty \exp \left(\frac{\Delta \Phi(n')}{T} \right) \frac{I(n', \tau)}{\nu_{n, n+1}} dn', \quad \Delta \Phi(0) = 0.$$

Поскольку $\Delta \Phi(n)$ в точке n_c имеет очень острый максимум при ($\Delta \Phi(n) = \Delta \Phi(n_c) - (n - n_c)^2 \delta n_c^{-2} \gg 1$), то, используя (9), получим

$$I(n_c) = \sqrt{\frac{3\beta}{2\pi}} \frac{D^*}{a_m^2} \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} \prod_i c_i^{\nu_i} \exp \left[-\frac{\Delta \Phi(n_c)}{T} \right]. \quad (20)$$

Очевидно, что (20) в случае однокомпонентного соединения переходит в известный результат [26].

При $n < n_c$ в интервале (19) содержится точка максимума $\Delta \Phi I(n, \tau) = I(n_c)$, и для $f(n, \tau)$ получим

$$f(n, \tau)|_{n < n_c} = \prod_i c_i^{\nu_i} \exp \left[-\frac{\Delta \Phi(n)}{T} \right] \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{n - n_c}{\delta n_c} \right) \right], \quad (21)$$

$\operatorname{erf}(x) = -\operatorname{erf}(-x)$ — функция ошибок. В равновесии $n_c \rightarrow \infty$, таким образом, получаем равновесное распределение — гетерофазные флуктуации.

Заметим, что на стадии зародышеобразования, как уже отмечалось, $I(n, \tau) > 0$, а значения $I(n, \tau)$ при данном n определяются значениями $n' < n$ в отличие от поздней стадии, когда $I(n, \tau) < 0$ ($n < n_c$) и $I(n, \tau) > 0$ ($n > n_c$).

Это означает, что на отдельных интервалах значений n можно использовать приближенные с достаточной точностью уравнения, сшивая их на левой границе интервалов. Введем безразмерное время $\tau = t/T$, где $T^{-1} = D^* a_m^{-2} (\omega_s/\omega_m)^{2/3}$, и заметим, что в области $1 \leq \frac{n}{n_c} \leq 8$ величина $A = 3[(n/n_c)^{1/3} + (n/n_c)^{-1/3} + 1]^{-1}$ изменяется от 1 до 6/7 [26]; в этой области можно положить $3n^{2/3}(n^{-1/3} - n_c^{-1/3}) = -(n - n_c)n_c^{-2/3}A \cong -(n - n_c)n_c^{-2/3}$, а уравнение для $I(n, \tau) = IT$ на единицу безразмерного времени будет иметь вид

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = -\frac{\beta}{n_c^{2/3}}(n - n_c)\frac{\partial I}{\partial n} + 3n_c^{2/3}\frac{\partial^2 I}{\partial n^2},$$

$$I|_{n=n_c} = I(n_c) = I_0 T; \quad I(n, \tau)|_{n > n_c, \tau=0} = 0. \quad (22)$$

Замена $n^{2/3} \rightarrow n_c^{2/3}$ в коэффициенте во втором члене уменьшает диффузионный член потока при $n > n_c$, но в этой области сам диффузионный член мал [26], а при $n \simeq n_c$, где он играет существенную роль, это приближение достаточно хорошее. Время отсчитывается от момента завершения релаксации τ_r , т.е. после установления квазистационарного состояния в области $0 \leq n \leq n_c$. Сделаем замену $I(n, \tau) \rightarrow I(\psi(x, \tau), t(\tau))$ так, чтобы получить наиболее простое уравнение в переменных ψ и t

$$\psi = (n - n_c) \exp(-\delta\tau), \quad \delta = \beta n_c^{-2/3},$$

$$t(\tau) = \frac{3n_c^{2/3}}{2\delta}(1 - e^{-2\delta\tau}).$$

В результате имеем

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \frac{\partial^2 I}{\partial \psi^2}, \quad I|_{n=n_c} = I(n_c), \quad I(n, \tau)|_{n > n_c, \tau=0} = 0. \quad (23)$$

Его решение будет

$$I = I(n_c) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{\psi}{2\sqrt{t}}\right) = I(n_c) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{e^{-\delta\tau}(n - n_c)}{2\sqrt{t(\tau)}}\right).$$

Отсюда следует, что через время $\tau \simeq \frac{1}{\delta} \simeq \tau_r$ в области $n_c \leq n \leq g = 8n_c$ также устанавливается квазистационарное состояние $I = I(n_c)$ при $n = g = 8n_c$ за время $\tau \simeq \tau_p$, т.е. за время того же порядка, за которое устанавливается квазистационарное состояние в области докритических зародышей $0 \leq n \leq n_c$. Функцию распределения в области $n_c \leq n \leq g \simeq 8n_c$ получим из (19), разложив $\Delta\Phi(n)$ около точки n ,

$$\begin{aligned} f(n, \tau) &= \frac{I_0}{\nu_{n,n+1}} \int_n^\infty e^{-\frac{1}{T}(\Delta\Phi(n) - \Delta\Phi(n'))} dn' \\ &= \frac{I_0}{2\nu_{n,n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2b}\right)\right) e^{a^2/(4b^2)}, \end{aligned}$$

$$a = -\frac{1}{T} \frac{\delta\Delta\Phi}{\delta n} \geq 0, \quad b = -\frac{1}{2T} \frac{\delta^2\Delta\Phi}{\delta n^2} > 0, \quad n \geq n_c. \quad (24)$$

Функция (24) гладко сшивается в точке n_c с функцией (21). Таким образом, граничные условия для $I(n, \tau) = I(n_c)$ можно после $\tau \simeq 2\tau_r$ задавать в точке $g = 8n_c$ для области $n \geq g$. Для области $n \geq g$ можно использовать и более простое, допускающее точное решение уравнение для $I(n, \tau)$. При этом нужно учитывать одновременно и уменьшение метастабильности в системе для вычисления интервала времени τ_N , в течение которого происходит интенсивное зарождение частиц новой фазы.

В области $n \geq g \simeq 8n_c$ получим для слабого раствора

$$\frac{\Delta\Phi(n_c)}{T} = \frac{\Delta\Phi(n_c(0))}{T} + n_c(0)\varphi,$$

где $\varphi(\tau) = -\ln \Pi_i \left(\frac{c_i(\tau)}{c_i(0)}\right)^{\nu_i}$, $c_i(0) = c_{i0}$ — начальная концентрация атомов сорта i , $c_{i0} \geq c_i$. Соответственно граничные условия при $n = g$ будут иметь вид

$$I(n_c) = I(n_c(0)) \exp(-n_c(0)\varphi(\tau)). \quad (25)$$

Как видно из (25), при $n_c(0) \gg 1$ со временем происходит изменение φ на малую величину $\varphi \simeq n_c^{-1}$ ($\varphi(0) = 0$). Процесс зародышеобразования прекращается, и $\varphi(\tau_N) = \frac{1}{n_c(0)}$ определяет интервал τ_N времени интенсивного зародышеобразования. Уравнение для I в этой области принимает особенно простой вид в переменных $r = n^{1/3}$ [26]

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = -\frac{\beta}{r_c} \frac{\partial I}{\partial r} + \frac{1}{3r_c^2} \frac{\partial^2 I}{\partial r^2} \quad (26)$$

с граничным условием (25).

В (26) отброшены малые по сравнению с $\frac{\beta}{2r_c} \frac{\delta I}{\delta r}$ члены $2r^{-3}/3\partial I/\partial r$ и $\beta/r \partial I/\partial r$ ($\beta > 1$) и произведена замена $3r^{-2} \rightarrow 3r_c^{-2}$, поскольку в рассматриваемой области $r > 2r_c$. Такое приближение достаточно точно описывает спектр жизнеспособных частиц новой фазы при их зарождении, которые вносят главный вклад в закон сохранения общего числа атомов, но несколько увеличивают расплывание фронта движения частиц новой фазы в пространстве размеров [26]. Подставляя в (26) $I = \exp(\frac{3}{2}\beta r r_c) \exp(-\frac{3}{4}\beta^2 \tau) p(r, \tau)$, где $r = n^{1/3} - g^{1/3}$ отсчитывается от $r_g = g^{1/3}$, получим для $p(r, \tau)$ уравнение

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = (3r_c^2)^{-1} \frac{\partial p^2}{\partial r^2}. \quad (27)$$

В результате решения (26) с граничным условием (25) имеем

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

Введя переменную $z = rr_c \left(\frac{4}{3}(\tau - \tau')\right)^{-1/2}$, запишем I в удобной форме

$$\begin{aligned} I &= I(n_c(0)) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{rr_c(4\tau/3)^{-1/2}}^{\infty} \exp[-n_c \varphi(\tau - 3r^2 r_c^2 z^{-2}/4)] \\ &\quad \times \exp\left[-(3\beta rr_c z^{-1}/4 - z)^2\right] dz \\ &= I(n_c(0)) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-n_c \varphi(\tau - rr_c \beta^{-1})] \\ &\quad \times \int_{z(\tau'=0)}^{\infty} \exp\left[-(3\beta rr_c z^{-1}/4 - z)^2\right] dz. \end{aligned} \quad (28)$$

В (28) учтено, что второй сомножитель в первом выражении (28) имеет острый максимум в точке $z = z_0$, $f^2(z) = \left(\frac{3}{4} \frac{\beta rr_c}{z} - z\right)^2 \simeq 4(z - z_0)^2$, $z_0 = \sqrt{\frac{3}{4} \beta rr_c}$ вблизи $z = z_0$. Обозначим $\xi = 2(z - z_0)$. Тогда

$$\begin{aligned} I(n, \tau) &= I(n_c(0)) \exp[-n_c \varphi(\tau_0(n, \tau))] \\ &\quad \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi}^{\infty} \exp[-\xi'^2] d\xi', \end{aligned} \quad (29)$$

где $\xi = 2(z(\tau' = 0) - z_0) = 2\left(\frac{rr_c}{\sqrt{4\tau/3}} - z_0\right)$, $\tau_0(n, \tau) = \tau - rr_c \beta^{-1} = \tau - (r - r_g)r_c/\beta$, $\tau_0(r_{\max}, \tau) = 0$, $\tau_0(g^{1/3}, \tau) = \tau$, $r_{\max}(\tau) = r_g + \beta r_c^{-1} \tau$. Здесь учтено, что $r = n^{1/3}$ отсчитывается от $g^{1/3} = r_g$ ($r \rightarrow r - r_g$), $r_{\max}(t)$ есть зависимость от времени центра слабо размытого фронта движения частиц новой фазы по оси размеров движущегося по характеристике уравнения (26). Расплывание фронта дается интегралом в (29). Этот интеграл практически равен единице, если $\xi \leq 0$ и нуль $\xi \geq 0$. Таким образом, без учета размытия имеем

$$I(n, \tau) = I(n_c(0)) \exp[-n_c(0) \varphi(\tau_0(n, \tau))] \Theta(r_{\max}(t) - r), \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} r_{\max}(t) &= r_g + \frac{\beta \tau}{r_c} = r_g + \ln\left(\prod_i \frac{c_i^{\nu_i}}{K_{\infty}}\right) \frac{t}{T}, \\ \Theta(x) &= 1(x > 0), \quad \Theta(x) = 0(x < 0). \end{aligned}$$

Поскольку расплывание фронта частиц мало, то в интегральное соотношение для законов сохранения атомов можно с хорошей точностью подставлять (30). Выпишем теперь законы сохранения количества атомов,

используя [1],

$$\begin{aligned} \varphi &= -\ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c_{i0}}\right)^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \ln \frac{c_{i0}}{c_i}, \\ c_{i0} &= c_i + \nu_i \int_0^{\infty} n f(n, \tau) dn, \\ \dot{c}_i &= -\nu_i \int_0^{\infty} n \frac{\partial f}{\partial n} dn \\ &= -\nu_i \left(I(\tau) g - \int_0^{\tau} I(\tau_0) \frac{\partial n}{\partial \tau_0} d\tau_0 \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Из определения $\tau_0(n, \tau)$ можно записать, используя (29),

$$n(\tau - \tau_0) = \left[r_g + \ln \prod_i \left(\frac{c_i^{\nu_i}}{c_{i0}}\right) (\tau - \tau_0) \right]^3. \quad (32)$$

С учетом (32) мы перешли в интегральном члене (31) от переменной n к переменной $\tau_0(n, t)$. Действительно,

$$\begin{aligned} \int_g^{\infty} I(\tau_0(n, \tau)) dn &= \int_g^{n_{\max}} I(\tau_0) dn = \int_{\tau_0(g, \tau)=\tau}^{\tau_0(n_{\max}, \tau)=0} I(\tau_0) \frac{dn}{d\tau_0} d\tau_0 \\ &= - \int_0^{\tau} I(\tau_0) \frac{dn}{d\tau_0} d\tau_0, \end{aligned}$$

где $dn/d\tau = -dn/\tau_0$ — скорость роста частиц новой фазы в момент времени τ , появившихся в точке g в момент времени τ_0 , $n|_{\tau=\tau_0} = g$, $r|_{\tau=\tau_0} = r_g$. Таким образом, для φ имеем уравнение

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = - \sum_i \frac{\nu_i}{c_i} \frac{dc_i}{d\tau} = \left(\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i} \right) \left(I_g - \int_0^{\tau} I(\tau_0) \frac{dn}{d\tau_0} d\tau_0 \right). \quad (33)$$

Уравнение (33) так же, как и в [26], имеет простой физический смысл. Уменьшение метастабильности φ определяется увеличением числа частиц новой фазы — первый член справа — и увеличением объема уже существующих частиц новой фазы — второй член справа.

Взяв интеграл в (33) по частям и используя (30) и (32), получаем

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \left(\sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i} \right) I_0 n(\tau), \quad I_0 = I(n_c(0)), \quad (34)$$

где $I(n_c(0))$ определяется (20), $n(\tau) = n(\tau - \tau_0)|_{\tau_0=0} = (r_g + a\tau)^3 = r_{\max}^3(\tau)$, $a = \ln(\prod_i c_i^{\nu_i}/K_{\infty})$, $\tau = tT^{-1} = D^* a_m^{-2} (\omega_s/\omega_m)^{2/3} t$, $r_{\max}(\tau) = r_g + a\tau$.

В формуле (34) отброшен малый член второго порядка по $I_0 \ll 1$ потоку на узел решетки. Поскольку $d\varphi/d\tau_0 \simeq I_0$, то

$$-n_c \int_0^\tau I_0 e^{-n_c \varphi(\tau_0)} \frac{d\varphi}{d\tau_0} n(\tau - \tau_0) d\tau_0 \simeq I_0^2.$$

Кроме того, в множителе (34) выполняется условие $c_i \simeq c_{i0}$ в силу малого изменения концентрации на стадии зарождения. Проинтегрировав (34) с начальным условием $\varphi|_{\tau=0} = 0$, получим

$$\varphi = \left(\sum \frac{\nu_i^2}{c_{i0}} \right) \frac{I_0}{4a} [(r_g + a\tau)^4 - r_g^4],$$

$$\varphi(\tau_N) \simeq n_c^{-1}, \quad 0 \leq \tau \leq \tau_N. \quad (35)$$

Как видно, τ_N слабо зависит от n_c^{-1} .

$$\tau_N^4 = \left[\left(\sum \frac{\nu_i^2}{c_i} \right) I_0 \frac{a^3}{4} \right]^{-1} \frac{1}{n_c}.$$

Из (34) при $a\tau_N \gg r_0$, подставляя n_c и a , получим

$$\tau_N = \frac{t_N}{T} = 4^{1/4} \beta^{-3/4} \left(\sum \frac{\nu_i^2}{c_{i0}} \right)^{-1/4} I_0^{-1/4}. \quad (36)$$

Для нахождения функции распределения $f(r, \tau)$ при $r \geq g^{1/3} = 2r_c$ необходимо найти в явном виде поток $I(r, t)$, который дается (30). Для этого, используя (35), найдем $n_c \varphi(\tau_0(r, \tau))$

$$n_c(\varphi[\tau_0(r, \tau)]) = \frac{\varphi(\tau_0(r, \tau))}{\varphi(\tau_N)} \simeq \left(\frac{\tau_0(r, \tau)}{\tau_N} \right)^4$$

$$= \left(\frac{r_{\max}(\tau) - r}{r_{\max}(\tau_N) - r_g} \right)^4. \quad (37)$$

Из (37) видно, что на протяжении всей стадии зародышеобразования при $\tau = \tau_N$ в основной части спектра размеров зародышей, вносящих основной вклад в интегральные характеристики, $r \leq r_{\max}(\tau_N)$, эта величина значительно меньше единицы. Это означает, что на всем интервале размеров зародышей на этой стадии поток I есть постоянная величина

$$I = I_0 \Theta(r_{\max}(\tau) - r),$$

$$\Theta(x) = 1(x > 0), \quad \Theta(x) = 0(x < 0). \quad (38)$$

В области $r > r_g$ уже можно не учитывать как поверхностной энергии частиц, так и диффузионного члена в потоке при $n_c \gg 1$. Тогда из (24) получим при $-T^{-1}(\delta\Delta\Phi/\delta n) \gg -0.5T^{-1}(\delta^2\Delta\Phi/\delta n^2)$ ($n = 8n_c = r_g^3$)

$$f(r, \tau)|_{r \geq r_g} = I \left(\frac{dr}{dt} \right)^{-1}$$

$$= \frac{I_0}{a} \Theta(r_{\max}(\tau) - r) \Theta(r - r_g), \quad (39)$$

где $\frac{dr}{dt} = a$ при $r_g = 2r_c$, как следует из (14). Здесь мы учли, что $f(r, \tau) = f(n, \tau) 3n^{2/3}$. Таким образом,

функция распределения частиц по размерам на стадии зародышеобразования при $0 \leq r \leq r_g$ определяется (21) и (24), а при $r_{\max} \geq r > r_g$ представляет собой "полочку" в пространстве размеров при временах $\tau_N > \tau > 2\tau_p$ (39).

Число "жизнеспособных" частиц новой фазы на узел решетки матрицы с учетом (38) и (39) и $r_{\max} = a\tau$ при $r \gg r_g$ будет равно

$$N = \int_0^\tau I(g, \tau') d\tau' = \int_{r_g}^{r_{\max}(\tau)} f(n, \tau) dn = I_0 \tau.$$

Максимальное число частиц соответственно равно

$$N_{\max} = I_0 \tau_N = 4^{1/4} \beta^{-3/4} I_0^{3/4} \left(\sum \nu_i^2 / c_{i0} \right)^{1/4}. \quad (40)$$

Максимальный размер частиц новой фазы, достигнутый на стадии зародышеобразования, есть

$$n_{\max}^{1/3} = r_{\max} = a\tau_N = \ln \left(\frac{\prod_i c_{i0}^{\nu_i}}{K_\infty} \right) \tau_N. \quad (41)$$

Количество вещества (структурных элементов) при $a\tau_N = r_{\max} \gg r_g$ будет

$$J = \int_{g^{1/3}}^{r_{\max}} f(r, \tau) r^3 dr = \frac{I_0 r_{\max}^4}{4a} = \frac{1}{n_c} \left(\sum \frac{\nu_i^2}{c_{i0}} \right)^{-1},$$

$$\frac{\Delta c}{c_{i0}} = \frac{c_{i0} - c_i(\tau_N)}{c_{i0}} = \frac{\nu_{i0} J}{c_{i0}}$$

$$= \frac{1}{n_c} \frac{\nu_{i0}}{c_{i0}} \left(\sum \frac{\nu_i^2}{c_{i0}} \right)^{-1} < n_c^{-1} \ll 1. \quad (42)$$

Таким образом, действительно при $n_c(0) \gg 1$ стадия зародышеобразования заканчивается при относительно малом изменении концентрации компонент, составляющих частицы новой фазы.

Физически это довольно ясно, так как поток, как видно из (30), уменьшается экспоненциально быстро, имея большой параметр $n_c(0)$ в показателе экспоненты.

Это также означает, что все величины перед экспонентой на стадии зародышеобразования можно заменить на их начальные значения.

3. Переходная стадия

После окончания стадии интенсивного зарождения частиц новой фазы при $\tau \geq \tau_N$ начинается переходная стадия. Распределение частиц новой фазы на стадии зародышеобразования является начальным ($\tau \leq \tau_N$) распределением для переходной стадии.

Важным для рассмотрения переходной и поздней стадий является возможность пренебречь диффузионным членом в пространстве размеров в силу большой сглаженности функции распределения после окончания стадии зародышеобразования.

Кроме того, в области $r > r_g = 2r_c$, в которой находится основное количество избыточного вещества, как будет видно, можно не учитывать и поверхностного натяжения. Таким образом, на переходной и поздней стадиях имеем

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{dt} \right) f(r, t) = 0, \quad r = n^{1/3},$$

$$f(r, \tau) \Big|_{\tau=\tau_N} = f_H(r, \tau_N) \Theta(r_g - r) + f_H(r, \tau_N) \times \Theta(r - r_g) \Theta(r_{\max}(\tau_N) - r), \quad (43)$$

где $f_H(r_0, \tau_N)$ дается (21) и (24) при $r \leq r_g$, (39) — при $r \geq r_g$, а dr/dt определяется (14).

Решение (43) в общем виде есть

$$f(r, \tau) = f(r_0, 0) \frac{\partial r_0}{\partial \tau} = [f_H(r_0, \tau_N) \Theta(r_g - r_0) + f_H(r_0, \tau_N) \Theta(r_0 - r_g) \Theta(r_{\max}(\tau_N) - r_0)] \frac{\partial r_0}{\partial r}, \quad (44)$$

где $r_0 = r_0(r, \tau)$ — характеристика уравнений (43), определяемая (14). Время τ отсчитывается от начала переходной стадии τ_N .

Характеристику определим из системы: уравнения (15) и законов сохранения (1)

$$\frac{dr^2}{dt} = 2 \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} a_m^{-2} B_{in}, \quad r|_{t=0} = r_0, \quad (45)$$

$$B_{in} = \frac{D_i}{\nu_i} (c_i - c_{in}) = B_{jn} = \dots = B,$$

$$\prod (c_{in})^{\nu_i} = K_{\infty} \exp \frac{\beta}{n^{1/3}}, \quad (46)$$

$$c_{i0} = c_i + \nu_i J, \quad J = \int_0^{\infty} f n dn. \quad (47)$$

На переходной стадии для $n > n_c$ можно заменить $\beta_{in} \rightarrow \beta_{i\infty}$ или $c_{in} \rightarrow c_{i\infty}$, $n > n_c$, $K_{\infty} \exp(\beta n^{-1/3}) \rightarrow K_{\infty}$.

Для $n \leq n_c$ характеристика описывается уравнением, которое не рашается в общем случае при произвольных $c_i(\tau)$, но эта область значений n не существенна на переходной стадии. Метастабильность системы уменьшается в результате роста крупных частиц новой фазы $n \gg n_c(0)$. Малые частицы $n \leq n_c$, имеющиеся в начальный момент времени, будут исчезать, внося малый вклад в пересыщенность системы.

Область $n \leq n_c(t)$ будет при увеличении со временем $n_c(t)$ замещаться растворяющимися крупными частицами $n \gg n_c(0)$, имеющимися в начальный момент времени, после стадии интенсивного зародышеобразования $\tau \geq \tau_N$. Из (45)–(47) имеем

$$c_{in} = c_{i0} - \nu_i J - \frac{\nu_i}{D_i A} \frac{dr^2}{dt}, \quad A = \left(\frac{\omega_s}{\omega_m} \right)^{2/3} a_m^{-2}, \quad (48)$$

$$\prod_i (c_{i0} - \nu_i J)^{\nu_i} \prod_i \left(1 - \frac{\nu_i}{D_i A (c_{i0} - \nu_i J)} \frac{dr^2}{dt} \right)^{\nu_i} = K_{\infty} e^{\beta/r}. \quad (49)$$

Основное время переходной стадии набирается, когда $dr^2/dt \rightarrow 0$ и $r \gg \beta$, $J \leq J_m$, где J_m — максимально возможное в данных условиях количество (объем) вещества на узел решетки новой фазы. Этот эффект особенно заметен при достаточно большой начальной метастабильности ($\prod_i c_{i0}^{\nu_i} \gg K_{\infty}$ для слабого раствора), когда частицы новой фазы на переходной стадии достаточно велики и можно не учитывать поверхностного натяжения, но метастабильность еще достаточно велика. На поздней стадии [11,14] метастабильность уже очень мала и поверхностным натяжением пренебречь нельзя. Именно его учет и формирует универсальную функцию распределения на поздней стадии, определяемую механизмом массопереноса [11,14]. Таким образом, с учетом сказанного выше, раскладывая вторую скобку в (49) слева при малом $dr^2/dt \rightarrow 0$, получим приближенное, но достаточно точное уравнение

$$\frac{dr^2}{dt} = \left[1 - \frac{K_{\infty}}{\prod_i (c_{i0} - \nu_i J)^{\nu_i}} \right] \left[\sum_i \frac{\nu_i^2}{D_i A (c_{i0} - \nu_i J)} \right]^{-1}. \quad (50)$$

При $J \leq J_{\max}$ уравнение (50) запишем в виде

$$\frac{dr^2}{dt} = -D_{\text{eff}} A (J - J_{\max}), \quad t_N \leq t \leq t_f, \quad (51)$$

где

$$D_{\text{eff}} A = \left[\sum_i \frac{\nu_i^2}{D_i A (c_{i0} - \nu_i J_{\max})} \right]^{-1} \left[\sum_i \frac{\nu_i^2}{(c_{i0} - \nu_i J_{\max})} \right],$$

$$\prod_i (c_{i0} - \nu_i J_{\max})^{\nu_i} = K_{\infty},$$

t_f — время окончания переходной стадии. Отметим, что для однокомпонентной системы точное значение для dr^2/dt из (48) можно получить при $r \gg \beta$ из (51). Такое же уравнение имеет место, если есть компонента в выпадающем соединении с коэффициентом диффузии, меньшим или порядка остальных компонент, но ее начальная концентрация существенно меньше остальных.

В этих условиях скорость роста частицы новой фазы определяется движением этой компоненты, а остальные к ней подстраиваются и их значения находятся из законов сохранения. Отличием от однокомпонентного соединения является то, что при присоединении атома этого компонента объем частицы изменяется на объем структурного элемента.

Число частиц новой фазы, как видно из (44), сохраняется и дается (40)

$$N = \int_0^{\infty} f(r_0, r) \frac{\partial r_0}{\partial r} dr \simeq \int_{r_c}^{r_{\max}(\tau_N)} f(r_0, 0) dr_0 = N_{\max},$$

$$J = \int_0^{\infty} f(r_0, 0) \frac{\partial r_0}{\partial r} r^3(r_0, \tau) dr$$

$$\simeq \int_{r_c}^{r_{\max}(\tau_N)} f(r_0, 0) r^3(r_0, \tau) dr_0 = N_{\max} r^3. \quad (52)$$

Здесь мы учли, что на переходной стадии в основной области имеет место неравенство $r \gg r_{\max}(\tau_N)$, поэтому r^3 практически не зависит от r_0 . Из (52) следует явный вид (51)

$$\frac{dr^2}{dt} = -D_{\text{eff}}AN_{\max}(r^3 - r_{\max}^3),$$

$$r|_{t=t_N} = r_0, \quad t_N \leq t \leq t_f, \quad (53)$$

где $r_{\max} = (J_{\max}/N_{\max})^{1/3} = n_{\max}^{1/3}$, а J_{\max} дается (51).

В уравнении (53) переменные разделяются и его решение в неявной форме будет иметь вид

$$\int_{y_0}^y \frac{y dy}{1-y^3} = \frac{1}{3} \left[\ln \frac{1-y_0}{1-y} + \frac{1}{2} \ln \frac{y^2+y+1}{y_0^2+y_0+1} - \sqrt{3} \right.$$

$$\times \left. \left(\arctan \frac{2}{\sqrt{3}}(y+1/2) \right) - \arctan \frac{2}{\sqrt{3}}(y_0+1/2) \right] = \frac{t}{t_0},$$

$$y_0 \leq y = \frac{r}{r_{\max}} \leq 1, \quad y_0 = \frac{r_0}{r_{\max}} \ll 1, \quad t_0^{-1} = \frac{D_{\text{eff}}ANr_{\max}}{2} \quad (54)$$

или после подстановки A и введения расстояния между частицами новой фазы $l = a_m N^{-1/3}$, $t_0^{-1} = D_{\text{eff}} l^{-2} \times (\omega_s/\omega_m)^{2/3} J_{\max}^{1/3}$. N дается в (40), а J_{\max} — (51).

Из (54) видно, что в основной части спектра r ($y < 1$) можно пренебречь y^3 в знаменателе. То же самое, естественно, получается разложением первой части (54) по $y \ll 1$. Тогда имеем

$$y^2 = y_0^2 + 2\frac{t}{t_0}, \quad t_0 = t_f. \quad (55)$$

В области $y \leq 1$ имеем экспоненциально быстрое стремление $y \rightarrow 1$. Таким образом, за время $t_N \leq t \leq t_0$ сформируется популяция частиц новой фазы, в которой после времени окончания переходной стадии $t_f \simeq t_0$ начнется процесс перекоагуляции (коалесценции) [11,12,14]. Функция распределения для переходной стадии по r дается (44) с r_0 из (54)

$$f = \frac{I_0 r_0}{ar} \Theta(r_{\max}(\tau_N) - r_0) \Theta(r_0 - r_g), \quad (56)$$

a определяется (34).

Как следует из (55), область размеров частиц новой фазы, вносящих основной вклад в законы сохранения атомов на переходной стадии, существенно меньше, чем область размеров на стадии зародышеобразования $r_{\max}(\tau_N) - r_g = \Delta r_0$, из которой она образовалась

$$\Delta = \frac{r_0 \Delta r_0}{\sqrt{2r_{\max}^2 t/t_0}} \simeq \frac{r(\tau_N)}{r_{\max}} \Delta r_0 \ll \Delta r_0, \quad (t \geq t_0), \quad (57)$$

где r_{\max} дается (53) на переходной стадии. Иными словами, в меру отношения максимального размера на стадии зародышеобразования $r(\tau_N)$ к максимальному размеру, который достигается на переходной стадии.

Заметим, что функция распределения (56) является начальной для поздней стадии. На переходной стадии функция распределения имеет крутой фронт как справа, так и слева по оси размеров. На поздней стадии [11,12,14], как правило, крутой фронт справа сохраняется, а слева размывается, что связано с существенным увеличением со временем критического размера.

Развитый подход можно применить к образованию частиц новой фазы нестехиометрического состава и каплям в жидкостях с произвольным составом примесей. Поскольку стадия зародышеобразования и переходная стадия относительно кратковременны, их экспериментальное изучение достаточно трудно. С этим связано то, что практически нет хорошо изученных систем на этих стадиях в конденсированных средах. Подробное экспериментальное изучение этих стадий может дать дополнительную информацию о параметрах изучаемых систем из сравнения с теорией.

Список литературы

- [1] M. Volmer. Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkopf, Dresden (1933).
- [2] R. Becker, W. Doring. Ann. Der Physik **24**, 719 (1935).
- [3] R. Kaischew, I. Stranski. J. Phys. Chem. **A170**, 295 (1934).
- [4] K. Binder, D. Stauffer. Adv. Phys. **25**, 343 (1976).
- [5] H. Trinkaus, H. Yoo. Phil. Magazine **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 Crystalization. Springer, Berlin (1995).
- [11] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 475 (1958).
- [12] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ФТТ **1**, 1401 (1959).
- [13] I.M. Lifshitz, V.V. Slezov. J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [14] V.V. Slezov. Theory of Diffusive Decomposition of Solids Solution. Sov. Scientific Reviews. Vol. 117. Moscow (1995).
- [15] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **36**, 353 (1994).
- [16] V.V. Slezov, J. Schmelzer. J. Phys. Chem. Solids **55**, 243 (1994).
- [17] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер, Я.Ю. Ткач. ФТТ **37**, 3212 (1995).
- [18] В.В. Слезов. ФТТ **37**, 2879 (1995).
- [19] В.В. Слезов. ФТТ **38**, 433 (1996).
- [20] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. ФТТ **17**, 1497 (1975).
- [21] V.V. Slezov. J. Phys. Chem Solids **39**, 367 (1978).
- [22] V.V. Slezov, V.V. Sagalovich. J. Phys. Chem. Solids **38**, 943 (1977).
- [23] Л.М. Танатаров, В.В. Слезов. Металлофизика **10**, 199 (1988).
- [24] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. УФН **151**, 67 (1987).
- [25] В.В. Слезов. ФТТ **42**, 4, 733 (2000).
- [26] В.В. Слезов, Ю. Шмельцер. ФТТ **39**, 12, 2210 (1997).