

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 64.60.A-, 64.60.My, 64.70.dg, 65.40.gd, 65.40.gp, 66.30.Fq, 81.30.-t

Анализ пространственных структур, возникающих при эвтектической кристаллизации и ячеистом распаде пересыщенных твёрдых растворов

М. А. Иванов, А. Ю. Наумук

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Проанализированы условия возникновения различных структур для стационарных процессов эвтектической кристаллизации и ячеистого распада пересыщенных твёрдых растворов. Выполненное рассмотрение основывается на предложенном ранее подходе, в котором сравниваются скорости изменения свободной энергии, вычисленные двумя методами, а также применяется определённый вариационный принцип выбора между различными путями реализации таких процессов. При этом оказывается, что наиболее выгодной при заданных внешних условиях является такая структура, для которой достигается минимальное значение произведения суммарной величины поверхностной энергии между образующимися фазами на возникающий в рамках такого подхода структурный фактор процесса, причём вид последнего существенно зависит от механизма реализации разделительной диффузии (объёмной или поверхностной). На основе таких представлений здесь выполнено сравнение lamellarной и стержневой структур, возникающих как при эвтектической кристаллизации, так и при ячеистом распаде. Для стержневой структуры рассмотрены различные варианты размещения стержней в двумерной решётке, а именно, в виде правильных треугольных или прямоугольных ячеек, а также некоторые, отличные от круговой, огранки стержня, например, в виде правильного шестиугольника.

Проаналізовано умови виникнення різноманітних структур для стаціонарних процесів евтектичної кристалізації та коміркового розпаду пересичених твердих розчинів. Виконаний розгляд ґрунтується на запропонованому раніше підході, основою якого є порівняння швидкостей зміни вільної енергії, знайдених двома методами, а також певний варіаційний принцип вибору між різними шляхами реалізації таких процесів. При цьому виявляється, що найбільш вигідною при заданих зовнішніх умовах є така структура, для якої досягається мінімальне значення добутку су-

марної величини поверхневої енергії між утворюваними фазами на структурний фактор процесу, що виникає в межах такого підходу, причому вигляд останнього істотно залежить від механізму реалізації розділової дифузії (об'ємної або поверхневої). На основі таких уявлень тут виконано порівняння ламельної і стрижневої структур, що виникають як при евтектичній кристалізації, так і при комірковому розпаді. Для стрижневої структури розглянуто різні варіанти розміщення стрижнів у двовимірній ґратниці, а саме, у вигляді правильних трикутних або прямокутних комірок, а також деякі, відмінні від кругового, огранювання стрижня, наприклад, у вигляді правильного шестикутника.

The conditions for occurrence of different structures during stationary processes of eutectic crystallization and cellular decomposition of supersaturated solid solutions are analysed. This discussion is based on a previously proposed approach, which is composed of a comparison of the rates of change of free energy calculated by two different methods and a certain variational principle to choose between different ways of implementing such processes. It turns out that the most advantageous under given external conditions is such a structure, for which the minimum value is achieved for product of the total value of surface energy related to the formed phases on the structure factor of the process, which arises under this approach. Besides, the form of the structure factor depends essentially on the mechanism for the implementation of the separation (bulk or surface) diffusion. Based on such considerations, comparison of the lamellar and rod structures arising during eutectic crystallization and cellular decomposition of solid solutions is carried out. For a rod structure, various types of rods' arrangements over a two-dimensional lattice are considered, namely, with the regular triangular or rectangular cells, and certain rod cross-section facetings different from circular one, for instance, in the form of regular hexagon, are also considered.

Ключевые слова: стационарные неравновесные процессы, эвтектическая кристаллизация, ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов, ламельная структура, стержневая структура, диффузия, скорость изменения свободной энергии.

(Получено 18 ноября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение различного типа неравновесных процессов продолжает оставаться одной из существенных и актуальных проблем современной физики вообще и физики твёрдого тела в частности [1–6]. Однако для достаточно сложных объектов описание таких процессов, в том числе их зависимости от времени, встречается со значительными трудностями как в термодинамическом, так и в статистическом подходе, в первую очередь из-за отсутствия критериев выбора и описания альтернативных путей, по которым они развиваются. Более простыми в этом отношении оказываются стацио-

нарные процессы, для которых проблемы выбора путей встречаются только на начальных этапах, а затем все параметры процесса принимают не зависящий от времени вид. В физике твёрдого тела и материаловедении, как в теоретическом, так и в прикладном аспекте, одну из важнейших ролей в этом отношении играют различные процессы кристаллизации, распада и др. Несмотря на то, что такими вопросами в течение уже достаточно длительного времени занималось большое число исследователей (см., например, [7–28]), последовательного описания таких процессов, включая определения численных значений их параметров, даже для стационарного случая получено не было.

В этой связи, в [29–32] был развит подход, в рамках которого удаётся получить законченное описание ряда стационарных неравновесных процессов. В частности, оказалось возможным рассмотреть эвтектическую кристаллизацию и ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов с возникновением различного типа пространственно-периодических структур, элементами которых являются разные фазы микро- и нанометровых размеров. Этот подход основывается главным образом на анализе в рамках термодинамической теории неравновесных процессов скорости изменения свободной энергии рассматриваемой системы. При этом такую скорость можно определять двумя способами. Один из них основывается на расчёте изменения суммарной свободной энергии начальных и конечных фаз вдали от фронта кристаллизации или распада, а другой — на рассмотрении диссипативных процессов разделительной диффузии в некоторой окрестности этого фронта. Сравнение полученных таким образом двух выражений позволяет получить весьма важное для дальнейшего анализа соотношение между такими характеристиками рассматриваемого процесса как скорость движения фронта, характерный размер возникающей периодической структуры и величина переохлаждения на фронте. Однако этого соотношения оказывается недостаточно для определения всех параметров рассматриваемых процессов. Дальнейший анализ таких явлений и нахождение всех искомых параметров процессов, включая как их зависимость от характеристик материалов, температуры и других внешних условий, так и численные значения соответствующих коэффициентов, удалось получить с использованием определённого вариационного принципа. Одна из формулировок такого принципа заключается в предположении, что при заданном значении величины переохлаждения и других внешних условий система «выбирает» такой путь и осуществляет такой подбор параметров и взаимного расположения возникающих фаз, при котором скорость процесса оказывается максимальной. Другая формулировка этого принципа состоит в том, что при заданной скорости процесса выбирается минимальное значение величины переохлаждения. По-

сколько оба подхода приводят к одинаковой зависимости параметров, характеризующих процесс, включая и численные коэффициенты, то можно полагать, что такой выбор вариационного принципа является внутренне самосогласованным.

На основании такого подхода в [30, 31] было показано, что при заданных внешних условиях в рамках того и другого вариационного принципа осуществляется рост таких структур, которым соответствует минимальное значение произведения суммарной поверхностной энергии между возникающими в такой системе новыми фазами на некоторый введённый здесь структурный фактор процесса. Однако подробного вычисления такого структурного фактора для разных систем и, соответственно, анализа того, при каких условиях возникает та или иная структура, выполнено не было. Эти вопросы как раз и составляют предмет настоящей работы. В целом ряде экспериментальных и теоретических работ [7–28] было показано, что в стационарных условиях, как при эвтектической кристаллизации, так и при ячеистом распаде, возникают либо пространственно-периодические структуры ламельного типа, состоящие из чередующихся пластин разных фаз (рис. 1, *a*), либо стержневого типа, в которых внутри одной из фаз как фона растут стержни другой фазы,

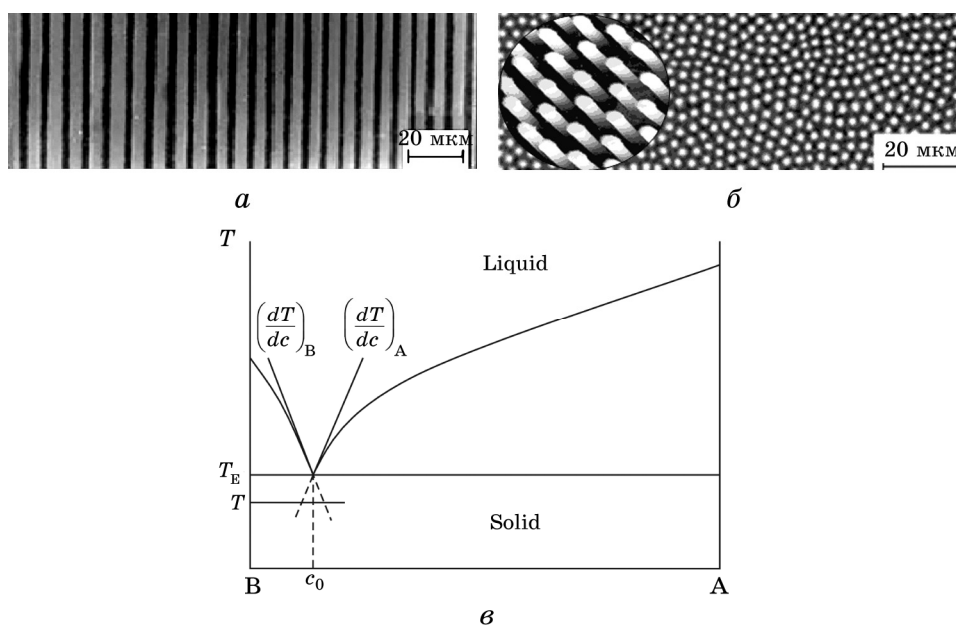


Рис. 1. Примеры структур, возникающих при эвтектической кристаллизации: ламельная структура эвтектики Ni–Ni₃Si [27] (*a*), стержневая структура гексаборида лантана–диборида циркония (LaB₆–ZrB₂) из [28] (*б*), пример фазовой диаграммы эвтектического типа (*в*).

образуя достаточно правильную двухмерную решётку (см. рис. 1, б).

Поэтому далее в работе будут рассмотрены структурные факторы для разных процессов и выполнено их сравнение именно для ламельных и стержневых структур. При этом будет учитываться, что характер зависимости скорости изменения сводной энергии от параметров процесса и вид самого структурного фактора для эвтектической кристаллизации и ячеистого распада оказывается существенно различным. Это связано с тем, что в первом случае разделительная диффузия компонентов осуществляется путём объёмного транспорта атомов, а во втором — их поверхностным транспортом вдоль фронта распада. Для стержневой структуры при эвтектическом распаде будут рассмотрены также различные варианты размещения стержней в двухмерной решётке, а именно, в виде правильных треугольных или прямоугольных ячеек, а также некоторые, отличные от круговой, огранки стержня, например вида правильного шестиугольника. Выполненное сравнение показывает, что сама по себе стержневая структура (без учёта пространственной анизотропии поверхностной энергии для разных граней) для обоих процессов оказывается более выгодной в широком интервале концентраций. Однако возможность выбора для ламельной структуры выгодной взаимной ориентации двух растущих кристаллических фаз, при которой поверхностная энергия минимальна, приводит к тому, что во многих случаях возникает именно ламельная структура.

2. СКОРОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В этом разделе рассматривается простейшая одномерная геометрия процесса эвтектической кристаллизации, а именно, полагается, что плоский фронт кристаллизации с площадью S равномерно движется со скоростью v вдоль оси z , перпендикулярной этому фронту. Для анализа такого процесса рассмотрим сначала величину $\dot{\Phi}_1$ — скорость изменения свободной энергии системы в целом вдали от фронта кристаллизации:

$$\dot{\Phi}_1 = \dot{\Phi}_L + \dot{\Phi}_S < 0, \quad (1)$$

где $\dot{\Phi}_L$ и $\dot{\Phi}_S$ — скорости изменения этой энергии в исходной жидкой и конечных твёрдых фазах. Предполагается, что система является двухкомпонентной, и жидкая фаза с эвтектической объёмной концентрацией c_0 элемента А распадается на две чистые твёрдые фазы, отвечающие элементам А и В. Тогда выражения для $\dot{\Phi}_L$ и $\dot{\Phi}_S$ имеют вид:

$$\begin{aligned}\dot{\Phi}_L &= -\nu S [c_0 \mu_A^L(T, c_0) + (1 - c_0) \mu_B^L(T, c_0)] < 0, \\ \dot{\Phi}_S &= \nu S [c_0 \mu_A^S(T) + (1 - c_0) \mu_B^S(T)] + \sigma_{AB} \dot{S}_{AB} > 0,\end{aligned}\quad (2)$$

где $\mu_A^L(T, c_0)$, $\mu_B^L(T, c_0)$ — химические потенциалы на единицу объёма элементов А и В жидкой фазы, $\mu_A^S(T)$, $\mu_B^S(T)$ — химические потенциалы единицы объёма соответствующих твёрдых фаз, $\sigma_{AB} \dot{S}_{AB}$ — скорость изменения поверхностной энергии между твёрдыми фазами А и В. В [30] было показано, что после несложных преобразований выражение для $\dot{\Phi}_1$ в области несколько ниже эвтектической температуры T_E , когда величина переохлаждения $\Delta T = T_E - T \ll T_E$, можно записать в виде:

$$\dot{\Phi}_1 = -B\nu(1 - r_{r,\ell}^0/r_{r,\ell}), \quad B = Sc_0 \frac{\Delta T}{T_1} \frac{\partial \mu_A^L}{\partial c} > 0, \quad r_{r,\ell}^0 = 2 \frac{T_1}{\Delta T} \frac{\sigma_{AB}^{r,\ell}}{\partial \mu_A^L / \partial c}. \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое в скобках в выражении для $\dot{\Phi}_1$ обусловлено объёмным вкладом в свободную энергию, а второе — поверхностной энергией между растущими фазами А и В. r_r и r_ℓ — пространственные характеристики стержневой и ламельной структур (r_ℓ — толщина ламели, отвечающей фазе А, r_r — эффективный радиус стержня, величина которого определяется через площадь S_r , приходящуюся на одну ячейку стержневой структуры: $S_r = \pi r_r^2 / c_0$). $\sigma_{AB}^{r,\ell}$ — поверхностное натяжение в плоскости сопряжения фаз А и В ламельной структуры. Для стержневой структуры σ_{AB}^r есть некоторое усреднённое значение поверхностной энергии для всех соприкасающихся поверхностей указанных фаз и равно:

$$\sigma_{AB}^r = \sum_j \sigma_{AB}^j \ell_j / (2\pi r_r), \quad (4)$$

где индекс j нумерует соприкасающиеся грани с поверхностной энергией σ_{AB}^j , а ℓ_j — длина такого соприкосновения на фронте кристаллизации (для круглого стержня при изотропной в плоскости поверхностной энергии σ_{AB}^r и есть такая энергия). В (3) введена характерная температура T_1 , которая определяется выражением:

$$1/T_1 = 1/(dT/dc)_A + 1/|(dT/dc)_B|, \quad (5)$$

где величины $(dT/dc)_A$ и $(dT/dc)_B$ указаны на фазовой диаграмме рис. 1, б.

Другой способ определения скорости изменения свободной энергии состоит в нахождении вклада в неё за счёт различных диссипативных процессов, в данном случае — за счёт процессов разделительной диффузии, причём здесь достаточно учитывать лишь диффузию в жидкой фазе. Соответствующий вклад в изменение свободной энергии можно тогда записать в виде:

$$\dot{\Phi}_D = -D_V \frac{1}{1-c_0} \frac{\partial \mu_A^L(T, c_0)}{\partial c} \int_V (\nabla c(\mathbf{R}))^2 dV, \quad (6)$$

где $c(\mathbf{R})$ — зависящая от координат концентрация элемента А в жидкой фазе, интегрирование по V ведётся по всему такому объёму, а D_V — коэффициент взаимной диффузии в жидкости, для которого ввиду малости изменения $c(\mathbf{R})$ можно пренебречь зависимостью от координат.

Для описания распределения $c(\mathbf{R})$ примем во внимание, что величина переохлаждения в процессе эвтектической кристаллизации всегда мала, так что выполняется условие $\Delta T \ll T_1$. При этом оказываются малыми как скорость самого процесса, так и значение числа Пекле. Тогда можно показать, что функция $c(\mathbf{R})$ удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta c(\mathbf{R}) = 0. \quad (7)$$

При этом становится возможным воспользоваться электростатической аналогией и в (6) перейти от объёмного интеграла к поверхностному на фронте кристаллизации. Поскольку, согласно (7), объёмные заряды отсутствуют, для нахождения распределения необходимо знать лишь граничные условия на указанной поверхности. Такими граничными условиями могут служить условия сохранения потока атомов на фронте кристаллизации. В работе [30] было также показано, что в случае, когда энергия поверхностного натяжения между растущими твёрдыми фазами А и В намного меньше поверхностной энергии между этими фазами и исходной жидкой фазой, фронт кристаллизации с достаточной степенью точности можно считать плоским. Тогда условия сохранения потоков и, следовательно, граничные условия на фронтах фаз А и В принимают следующий вид:

$$v = -D_V \left. \frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial z} \right|_A + c_0 v, \quad 0 = -D_V \left. \frac{\partial c(\mathbf{r})}{\partial z} \right|_B + c_0 v. \quad (8)$$

В качестве примера на рис. 2, а для структур ламельного типа схематически показаны потоки атомов внутри жидкой фазы.

После цепочки относительно несложных преобразований выражение (6) для $\dot{\Phi}_D$ принимает вид:

$$\dot{\Phi}_D = -B_1 v^2 r_{r,\ell} \Gamma_{r,\ell}, \quad B_1 = S c_0 (1 - c_0) \frac{1}{2D_V} \frac{\partial \mu_A^L(T, c_0)}{\partial c}. \quad (9)$$

Таким образом, скорость изменения свободной энергии в данном подходе зависит от квадрата скорости движения фронта кристаллизации и первой степени параметра $r_{r,\ell}$, определяющего простран-

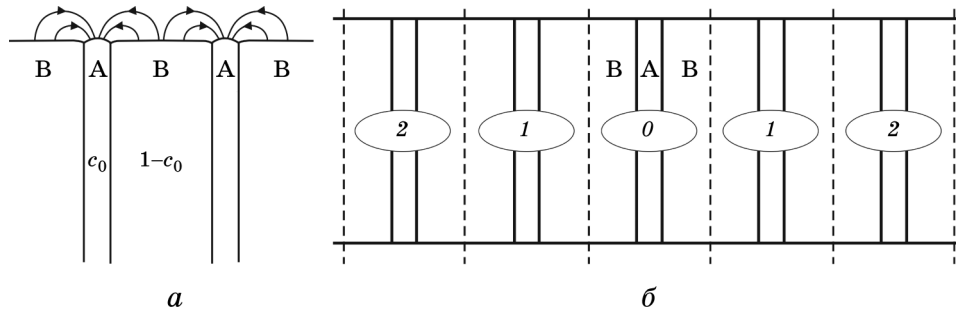


Рис. 2. Схематическое изображение характера ламельной структуры, возникающей при эвтектической кристаллизации: потоки атомов А (а), последовательное расположения ячеек структуры (б).

ственный размер возникающей структуры. Новым здесь является впервые введённый в [30] безразмерный параметр $\Gamma_{r,\ell}$, который играет роль структурного фактора для рассматриваемых здесь процессов. В случае, когда при эвтектической кристаллизации возникает стержневая структура, этот фактор описывается выражением:

$$\Gamma_r = \frac{1}{\pi^2} \left(\int_{A_0} d\tilde{x}d\tilde{y} \sum_{i=0}^{\infty} \int_{A_i} \frac{d\tilde{x}'d\tilde{y}'}{\sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y} - \tilde{y}')^2}} + \left(\frac{c_0}{1 - c_0} \right)^2 \int_{B_0} d\tilde{x}d\tilde{y} \times \right. \\ \left. \times \sum_{i=0}^{\infty} \int_{B_i} \frac{d\tilde{x}'d\tilde{y}'}{\sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y} - \tilde{y}')^2}} - 2 \frac{c_0}{1 - c_0} \int_{A_0} d\tilde{x}d\tilde{y} \sum_{i=0}^{\infty} \int_{B_i} \frac{d\tilde{x}'d\tilde{y}'}{\sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y} - \tilde{y}')^2}} \right), \quad (10)$$

а для структур ламельного типа:

$$\Gamma_\ell = \frac{1}{\pi} \left(\int_{A_0} d\tilde{x} \sum_{i=0}^{\infty} \int_{A_i} \frac{d\tilde{x}'d\tilde{y}'}{\sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y}')^2}} + \left(\frac{c_0}{1 - c_0} \right)^2 \times \right. \\ \left. \times \int_{B_0} d\tilde{x} \sum_{i=0}^{\infty} \int_{B_i} \frac{d\tilde{x}'d\tilde{y}'}{\sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y}')^2}} - 2 \frac{c_0}{1 - c_0} \int_{A_0} d\tilde{x} \sum_{i=0}^{\infty} \int_{B_i} \frac{d\tilde{x}'d\tilde{y}'}{\sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y}')^2}} \right). \quad (11)$$

В (10), (11) интегрирование ведётся по безразмерным координатам \tilde{x}, \tilde{y} и \tilde{x}', \tilde{y}' , описывающим фронт кристаллизации, и определённых в единицах r_r и r_ℓ соответственно для стержневых и ламельных структур. A_i и B_i ($i = 0, \dots, \infty$) — поверхности фронта, занятые фазами сорта А и В (площадь каждого такого участка для фазы А равна π , а для фазы В — $\pi(1 - c_0)/c_0$). Поверхности A_0 и B_0 отвечают некоторой произвольно выбранной нулевой пространственной ячейке.

Приравняем величины скоростей свободной энергии, полученные здесь двумя способами и определённые в (3) и (9):

$$\dot{\Phi}_1 = \dot{\Phi}_D. \quad (12)$$

Если следующим образом ввести безразмерный пространственный параметр \tilde{r} и безразмерную скорость \tilde{v} :

$$\tilde{r} = \frac{r_{r,\ell}}{r_{r,\ell}^0}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_{r,\ell}^0}, \quad v_{r,\ell}^0 = \frac{\partial \mu_A^L}{\partial c} \left(\frac{\Delta T}{T_1} \right)^2 \frac{2D_V}{(1-c_0)} \frac{1}{\gamma_{r,\ell}}, \quad \gamma_{r,\ell} = \Gamma_{r,\ell} \sigma_{AB}^{r,\ell}, \quad (13)$$

то уравнение (12) с учётом (3), (9) и (13) принимает довольно простой вид и не зависит от характера структуры:

$$\tilde{v} = x(1-x), \quad x = 1/\tilde{r}. \quad (14)$$

Далее для анализа возможности возникновения той или иной структуры в процессе эвтектической кристаллизации (либо в процессах распада) воспользуемся принципом максимального значения скорости такого процесса при заданной величине переохлаждения. Отсюда, в первую очередь, следует, что максимальной должна быть и величина приведённой скорости \tilde{v} . Тогда из (14) сразу следует, что:

$$\tilde{v}_{\max} = 1/4, \quad \tilde{r}_{\max} = 2. \quad (15)$$

Такое значение \tilde{r}_{\max} означает, как видно из (3), что половина выигрыша в объёмной энергии при кристаллизации «тратится» на образование поверхности раздела между фазами А и В.

С учётом (13) и (15) окончательное выражение для скорости процесса принимает вид:

$$v = \frac{1}{2} \frac{\partial \mu_A^L}{\partial c} \left(\frac{\Delta T}{T_1} \right)^2 \frac{2D_V}{(1-c_0)} \frac{1}{\gamma_{r,\ell}}. \quad (16)$$

Таким образом, в рамках описанного здесь подхода при эвтектической кристаллизации возникает такая структура, для которой параметр $\gamma_{r,\ell}$, определённый в (13), принимает минимальное значение. При этом сомножитель $\sigma_{AB}^{r,\ell}$, входящий в $\Gamma_{r,\ell}(c)$, как правило, может быть меньшим для ламельных структур, что и объясняет появление во многих случаях именно такого типа структур, но структурный фактор процесса $\Gamma_{r,\ell}(c)$ в зависимости от эвтектической концентрации, может, вообще говоря, вести себя по-разному. Далее этот вопрос будет рассмотрен более подробно.

3. ЛАМЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА

Переходя к вычислению фактора Γ_ℓ для ламельной структуры, можно отметить, что каждое слагаемое в соответствующем выражении (11), вообще говоря, расходится на бесконечности при интегрировании по \tilde{y}' . Однако можно предложить достаточно простую процедуру, которая позволяет избавиться в целом от такой расходимости. Для этого из каждого расходящегося слагаемого $[(\tilde{x} - \tilde{x}')^2 + (\tilde{y}')^2]^{-1/2}$ следует вычесть также расходящееся, но не зависящее от координат \tilde{x} , \tilde{x}' слагаемое, например $[1 + (\tilde{y}')^2]^{-1/2}$. При этом сумма всех четырёх таких дополнительных слагаемых при интегрировании по \tilde{x} , \tilde{x}' обращается в нуль.

Для нахождения Γ_ℓ введём, как показано на рис. 2, б, последовательность ячеек ламельной структуры, которые будем нумеровать индексом k ($k = 0, 1, 2, \dots$), включая и некоторым образом выбранную нулевую ячейку, причём, начиная с 1-го, каждому номеру будут соответствовать две симметричные ячейки (рис. 2, б). Считая, что вклад от каждой такой ячейки в Γ_ℓ равен $\Gamma_k^\ell(c)$, получим:

$$\Gamma_\ell \equiv \Gamma_\ell(c) = \sum_{k=0,1,2,\dots} \Gamma_k^\ell(c). \quad (17)$$

Простой расчёт показывает, что вклады в $\Gamma_\ell(c)$ за счёт нулевой ячейки — $\Gamma_0^\ell(c)$ и первых двух ячеек — $\Gamma_2(c)$ ($\Gamma_2(c) = \Gamma_0^\ell(c) + \Gamma_1^\ell(c)$) описываются следующими выражениями:

$$\Gamma_0^\ell(c) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{c} \left(\frac{1+c}{1-c} \right)^2 \ln(1+c) - \frac{\ln(1-c)}{c} - \frac{2 \ln c}{(1-c)^2} - \frac{4 \ln 2}{(1-c)^2} \right], \quad (18)$$

$$\Gamma_2(c) = \frac{1}{\pi} \left[-\frac{2 \ln c}{(1-c)^2} - \frac{2}{c^2} \ln(1-c) - \frac{2}{c^2} \left(\frac{1+c}{1-c} \right)^2 \ln(1+c) - \right. \\ \left. - \frac{1}{c} \left(\frac{3-c}{1-c} \right)^2 \ln(3-c) + \frac{1}{c} \left(\frac{3+c}{1-c} \right)^2 \ln(3+c) - \frac{20}{(1-c)^2} \ln 2 \right]. \quad (19)$$

Общий вид вклада в $\Gamma_\ell(c)$ за счёт j -ой ячейки оказывается таким:

$$\pi \Gamma_j^\ell(c) = \frac{4j^2(1+c^2)}{c^2(1-c)^2} \ln j - \frac{2(j-c)^2}{c^2(1-c)^2} \ln(j-c) - \frac{2(j+c)^2}{c^2(1-c)^2} \ln(j+c) - \\ - \frac{(2j-1+c)^2}{c(1-c)^2} \ln(2j-1+c) - \frac{(2j+1-c)^2}{c(1-c)^2} \ln(2j+1-c) + \\ + \frac{(2j+1+c)^2}{c(1-c)^2} \ln(2j+1+c) + \frac{(2j-1-c)^2}{c(1-c)^2} \ln(2j-1-c) -$$

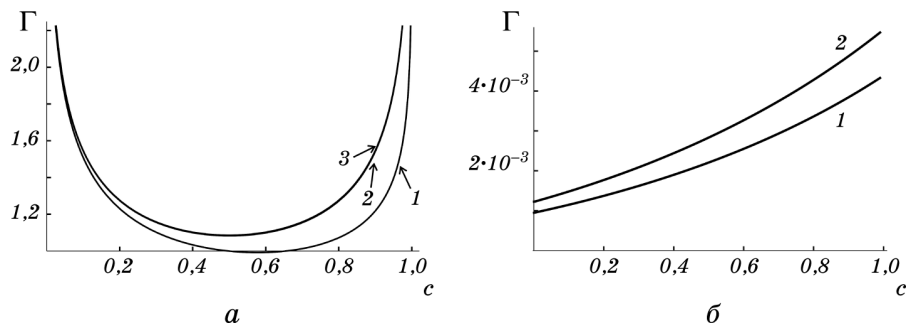


Рис. 3. Зависимость от концентрации вкладов в ламельный структурный фактор $\Gamma_\ell(c)$: (а) кривая 1 — вклад нулевой ячейки ($\Gamma_0^\ell(c)$), 2 — вклад нулевой ячейки и её ближайших соседей ($\Gamma_2(c)$), 3 — $\Gamma_\ell(c) = \Gamma_{50}(c)$; (б) линия 1 — вклад от второй координационной сферы ($\Gamma_2^\ell(c)$), 2 — $\Gamma_{50}^\ell(c) - \Gamma_2(c)$.

$$-\frac{2(j+1)^2}{(1-c)^2} \ln(j+1) - \frac{2(j-1)^2}{(1-c)^2} \ln(j-1) - \frac{8 \ln 2}{(1-c)^2}. \quad (20)$$

Зависимости от концентраций значений $\Gamma_0^\ell(c)$ и $\Gamma_2(c)$ показаны на рис. 3, а (кривые 1 и 2 соответственно). Здесь же кривая 3 описывает концентрационную зависимость для практически точного значения $\Gamma_\ell(c) = \Gamma_{50}(c)$, полученного с учётом 50 координационных сфер.

Как видно из рис. 3, вклад только от нулевой ячейки ($\Gamma_0^\ell(c)$) оказывается недостаточным для того, чтобы описать концентрационную зависимость структурного фактора Γ_ℓ для ламелей. Так, величина $\Gamma_0^\ell(c)$ оказывается существенно несимметричной относительно замены c на $1-c$. Учёт же вклада от нулевой ячейки и её ближайших соседей (кривая 2 на рис. 3, а) уже приводит к значительному улучшению ситуации, так что соответствующая зависимость $\Gamma_2(c)$ оказывается почти симметричной относительно указанной замены. Вклад же следующих соседей оказывается значительно меньше, как видно из рис. 3, б. Здесь линия 1 описывает вклад от 2-х соседей, а 2 — от 50 соседей, начиная со второго. Видно, что обе эти поправки достаточно малы, так что практически точная кривая 3 на рис. 3, а весьма мало отличается от зависимости $\Gamma_2(c)$, которая описывается кривой 2, и эти кривые почти не разрешаются на данном рисунке. Таким образом, ряд (17) для Γ_ℓ оказывается быстро сходящимся, и в большинстве практических случаев для нахождения $\Gamma_\ell(c)$ оказывается достаточным учёт нулевой и первой ячейки.

4. СТЕРЖНЕВАЯ СТРУКТУРА И ЕЕ СРАВНЕНИЕ С ЛАМЕЛЬНОЙ

Перейдём теперь к анализу стержневой структуры и определим как характер пространственного распределения стержней, так и их

форму. Будет рассмотрена система параллельных стержней, упорядоченным образом расположенных в плоскости фронта кристаллизации, перпендикулярной осям стержней. Определим сначала наиболее выгодный способ размещения стержней на примере стержней с круглым сечением. Как экспериментальные данные, так и теоретические представления указывают на то, что с точки зрения обеспечения максимальной скорости кристаллизации, наиболее выгодным является пространственно-упорядоченное $2D$ -распределение стержней в плоскости фронта. В качестве таких структур представляется логичным выбрать структуры с правильным треугольным, четырёхугольным или шестиугольным расположением стержней, как это показано на рис. 4, поскольку только для таких структур соответствующие ячейки Вигнера–Зейтца для каждого стержня являются правильными многогранниками (соответственно, шестигранники, квадраты и треугольники), которые плотно заполняют все пространство, так что все стержни оказываются в эквивалентных позициях.

Для нахождения структурного фактора $\Gamma_r \equiv \Gamma_r(c)$ системы стержней, как и для ламелей, рассмотрим вклады от произвольно выбранной нулевой ячейки и её соседей из первой и последующих координационных сфер (см. рис. 4):

$$\Gamma_r \equiv \Gamma_r(c) = \sum_{k=0,1,2,\dots} \Gamma_k^r(c), \quad (21)$$

где k — номер координационной сферы.

Сравним теперь величины структурных факторов $\Gamma_r(c)$ для рас-

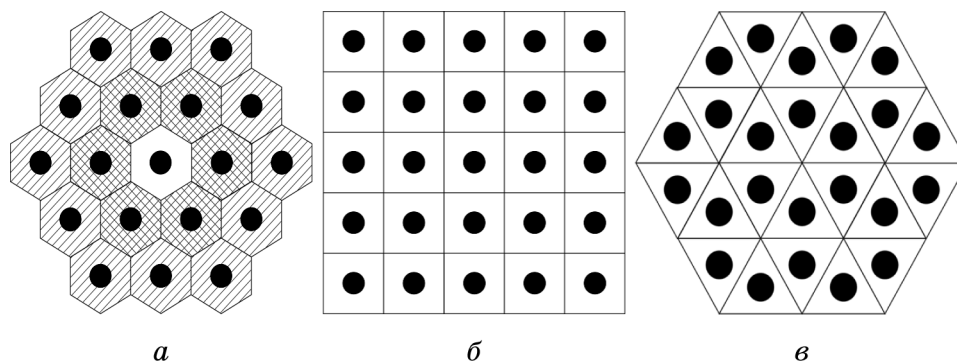


Рис. 4. Схематическое изображение расположения стержней с круглым сечением после эвтектической кристаллизации в шестиугольной (*a*), квадратной (*б*) и треугольной (*в*) решётках. Черные кружки — область фазы А, светлая область — фазы В. Без штриховки — нулевая ячейка, перекрестная штриховка — первое окружение нулевой ячейки, простая штриховка — её второе окружение (*a*).

смаатриваемых здесь треугольной, квадратной и шестиугольной решёток. При этом для простоты будем сначала учитывать только вклады от нулевых ячеек. Соответствующие расчёты $\Gamma_0^r(c)$ с использованием выражения (10) представлены на рис. 5, а.

Заранее можно было думать, что наиболее выгодной окажется структура, отвечающая треугольной решётке. Действительно, простой расчёт показывает, что именно в такой решётке стержни оказываются наиболее далеко отстоящими друг от друга (отношение квадрата расстояния между стержнями R_r^2 к площади фронта S_r , приходящейся на один стержень, оказывается соответственно 1,1547, 1 и 0,8774 для треугольной, квадратной и шестиугольной решёток). Кроме того, экспериментально хорошо известно, что для двумерных систем характерна как раз треугольная решётка, например в двумерном вигнеровском кристалле, решётке вихрей Абрикосова в сверхпроводниках II рода и др. Выполненный здесь и представленный на рис. 3, а расчёт показывает, что и в данном случае треугольная решётка оказывается все-таки предпочтительней, поскольку её структурный фактор $\Gamma_r(c)$ оказывается наименьшим. При этом если для шестиугольной решётки это различие оказывается довольно значительным, то для треугольной и квадратной решёток (а также в случае, когда нулевая ячейка выбрана в виде круга) различие в $\Gamma_r(c)$ оказывается весьма малым и, как видно из рис. 5, а, при концентрациях $c < 0,3$ их значения практически неразличимы. Такое незначительное отличие может указывать на то,

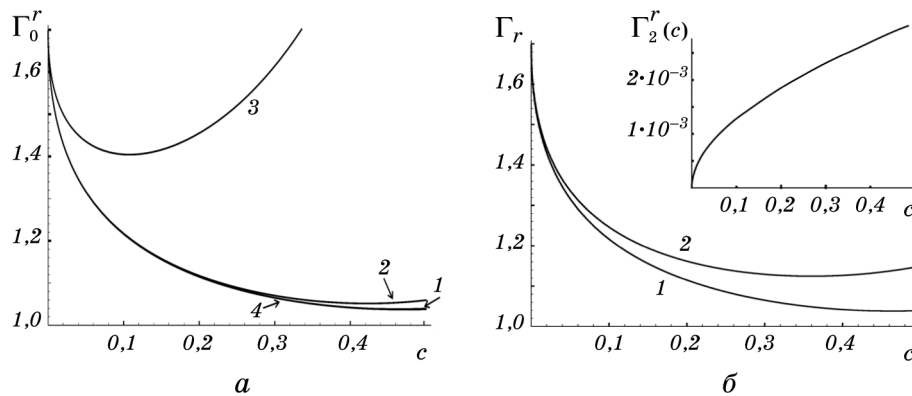


Рис. 5. Зависимость от концентрации структурного фактора стержневой эвтектики с круглым сечением стержней: вклад только нулевой ячейки ($\Gamma_0^r(c)$) для разных решёток, 1 — треугольная двумерная решётка, 2 — квадратная, 3 — шестиугольная, 4 — случай, когда нулевая ячейка для стержней выбрана в виде круга (а); треугольная решётка, 1 — вклад нулевой ячейки ($\Gamma_0^r(c)$), 2 — нулевой и первого окружения ($\Gamma_0^r(c) + \Gamma_1^r(c)$), на врезке показан вклад только второго окружения ($\Gamma_2^r(c)$) (б).

что треугольная решётка стержней будет недостаточно стабильной и устойчивой даже в случае, когда внешние условия будут поддерживаться по возможности стабильными. Действительно, как видно из экспериментальных данных [7–28], в наблюдаемых системах содер­жится очень значительное число структурных дефектов.

Можно также отметить, что в области малых концентраций, когда $c \rightarrow 0$, зависимость $\Gamma_r(c)$ удаётся представить в следующем асимпто­тическом виде: $\Gamma_r(c) = \Gamma_r(0)(1 - \kappa c^{1/2})$, $\Gamma_r(0) = \Gamma_r(c = 0) \cong 1,697$, где параметр κ для треугольной решётки оказывается равным 1,356, для квадратной — 1,355, для шестиугольной — 1,072 и, наконец, для круглой ячейки результат оказывается совпадающим в пределах точности с тем, что имеет место для треугольной решётки.

Рассмотрим теперь поправки к структурному фактору $\Gamma_r(c)$ за счёт взаимодействия нулевой ячейки со следующими координаци­онными сферами, согласно (21). При этом будем проводить расчёты для наиболее выгодной структуры с треугольной решёткой (см. рис. 4, а) и стержней с круглым сечением. На основной части рис. 5, б для такой решётки представлен как вклад $\Gamma_0^r(c)$ за счёт ну­левой ячейки — кривая 1, так и значение $\Gamma_0^r(c) + \Gamma_1^r(c)$, обусловлен­ное вкладом нулевой ячейки и первого её окружения — кривая 2. Видно, что вклад в $\Gamma_r(c)$ за счёт $\Gamma_1^r(c)$ может быть существенным (до 10% при $c \cong 0,5$). В то же время показанный на врезке к рис. 5, б вклад $\Gamma_2^r(c)$ имеет существенно меньшие значения. Это связано с тем, что каждая ячейка является «электронейтральной», так что взаимодействие двух удалённых ячеек является взаимодействием двух мультиполей и очень быстро спадает с увеличением расстоя­ния между ячейками. Таким образом, и в случае стержневой струк­туры, как и для ламельной, основной вклад в структурный фактор вносит нулевая ячейка и её ближайшие соседи, тогда как взаимо­действие с соседями из второй и более далёких координационных сфер практически не изменяют значения $\Gamma_r(c)$, так что при даль­нейшем анализе их вкладом можно пренебречь.

Ещё один фактор, который необходимо принимать во внимание при рассмотрении стержневой структуры, является возможность роста не круглой, а огранённой поверхности стержня, например, шестиугольной, типа карандаша, что также наблюдалось экспери­ментально (см., например, [13]). На первый взгляд появление такой огранки является невыгодным, поскольку в таком случае периметр сечения стержня (и, соответственно, площадь его поверхности) при той же площади сечения возрастёт в $P_r (> 1)$ раз. Изменится при наличии огранки также и структурный фактор $\Gamma_r(c)$. Значения $\Gamma_r(c = 0)$, P_r и их произведения $\tilde{\Gamma}_r(c = 0) = P_r \Gamma_r(c = 0)$ приведены в табл. 1 для стержней с разным сечением.

При этом, действительно, огранка становится невыгодной при изотропии поверхностной энергии в плоскости фронта кристалли-

ТАБЛИЦА 1. Значения величин $\Gamma_r(c=0)$, P_r и приведённого структурного фактора $\tilde{\Gamma}_r(c)$ для различных огранок стержня.

| Огранка стержня | $\Gamma_r(c=0)$ | P_r | $\tilde{\Gamma}_r(c)$ |
|-----------------|-----------------|-------|-----------------------|
| Круг | 1,697 | 1 | 1,697 |
| Шестиугольник | 1,693 | 1,05 | 1,778 |
| Квадрат | 1,677 | 1,128 | 1,892 |
| Треугольник | 2,088 | 1,286 | 2,685 |

зации. Иная же ситуация будет иметь место при наличии такой анизотропии, поскольку, как было показано выше, в процессе стационарной эвтектической кристаллизации минимально возможное значение должна принимать величина $\gamma_{r,\ell} = \Gamma_{r,\ell} \sigma_{AB}^{r,\ell}$, где эффективная поверхностная энергия σ_{AB}^r для стержней определена в (4). Наличие достаточно сильной анизотропии поверхностной энергии может приводить либо к появлению огранки стержней, либо к возникновению lamellarной структуры, так как тогда может реализоваться такое сопряжение между растущими кристаллическими фазами, для которого энергия поверхностного напряжения минимальна.

Проанализируем теперь более подробно в рамках предлагаемого подхода условия возникновения стержневой либо lamellarной структур. При этом одной из наиболее важных и универсальных характеристик сравниваемых систем являются их структурные факторы $\Gamma_{r,\ell}(c)$, независимые от конкретных свойств веществ, в частности, энергий поверхностного натяжения между возникающими фазами. На рисунке 6 приведены зависимости структурных факторов для стержневой треугольной эвтектики с круглым и шестигранным сечением стержня, а также для lamellarной эвтектики.

Для изотропного или близкого к изотропному характера величины поверхностного натяжения между возникающими кристаллическими фазами альтернативный выбор между lamellarной и стержневой структурами определяется лишь значением соответствующего структурного фактора, а именно тем, какой из них ($\Gamma_\ell(c)$ или $\Gamma_r(c)$) является минимальным. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 6 видно, что при $c_0 < 0,34$ в этом случае реализуется стержневая структура, а в области $0,34 < c_0 < 0,5$ — lamellarная. При существенно анизотропном характере поверхностного натяжения наиболее простым для анализа является случай, когда возникают стержни с огранкой, причём равными оказываются коэффициент поверхностного натяжения в гранях и lamелях. Тогда условия возникновения lamellarной структуры или огранённой стержневой определяется из

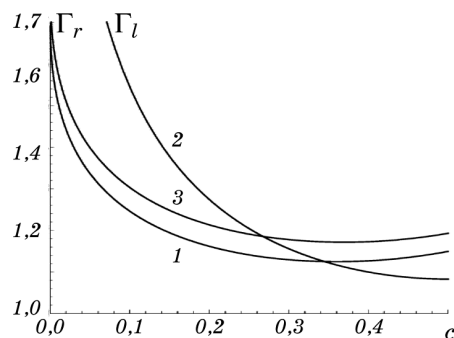


Рис. 6. Зависимости от эвтектической концентрации структурных факторов $\Gamma_{r,\ell}(c)$ для систем стержней и ламелей: 1 — структурный фактор $\Gamma_r(c)$ для стержней с круглым сечением в треугольной решётке, полученный с учётом вклада нулевой ячейки и её первого окружения, 2 — структурный фактор $\Gamma_\ell(c)$ ламельной эвтектики, 3 — приведённый структурный фактор $\tilde{\Gamma}_r(c)$ для стержней с шестиугольной огранкой в треугольной решётке.

сравнения величин $\Gamma_\ell(c)$ и $\tilde{\Gamma}_r(c) = P_r \Gamma_r(c)$. Сравнение кривых 2 и 3 на рис. 6 показывает, что в таком случае стержневая структура реализуется в области эвтектических концентраций $c_0 < 0,27$, а ламельная — в области $0,27 < c_0 < 0,5$. Таким образом, с точки зрения структурного фактора стержневая структура может реализоваться в более широкой области концентраций, включая и достаточно малые значения c_0 . Однако в реальных системах может оказаться, что минимальное значение поверхностной энергии между двумя растущими в процессе эвтектической кристаллизации фазами может достигаться лишь для ламельных структур. Тогда именно они будут расти даже при малых эвтектических концентрациях, несмотря на большее значение структурного фактора роста $\Gamma_\ell(c)$.

5. СРАВНЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ЯЧЕЙСТОГО РАСПАДА

В этом разделе будут рассмотрены ламельная и стержневая структуры, возникающие при стационарном ячейистом распаде пересыщенных твёрдых растворов. Здесь полагается, что изначальный твёрдый раствор (фаза α) с концентрацией примесного компонента B , равной c_0 , распадается на обеднённую начальную фазу (α') с концентрацией примеси c_1 ($c_1 < c_0$) и фазу выделения β на основе чистого примесного компонента. Пример соответствующей фазовой диаграммы для системы Pb–Sn с указанием фаз α и β , а также концентрации пересыщения c_0 , при которой происходит распад, представлен на рис. 7, а. Относительная доля объёма, занимаемая при этом фазой β , оказывается равной величине c_2 ($0 < c_2 \leq c_0$), однозначно

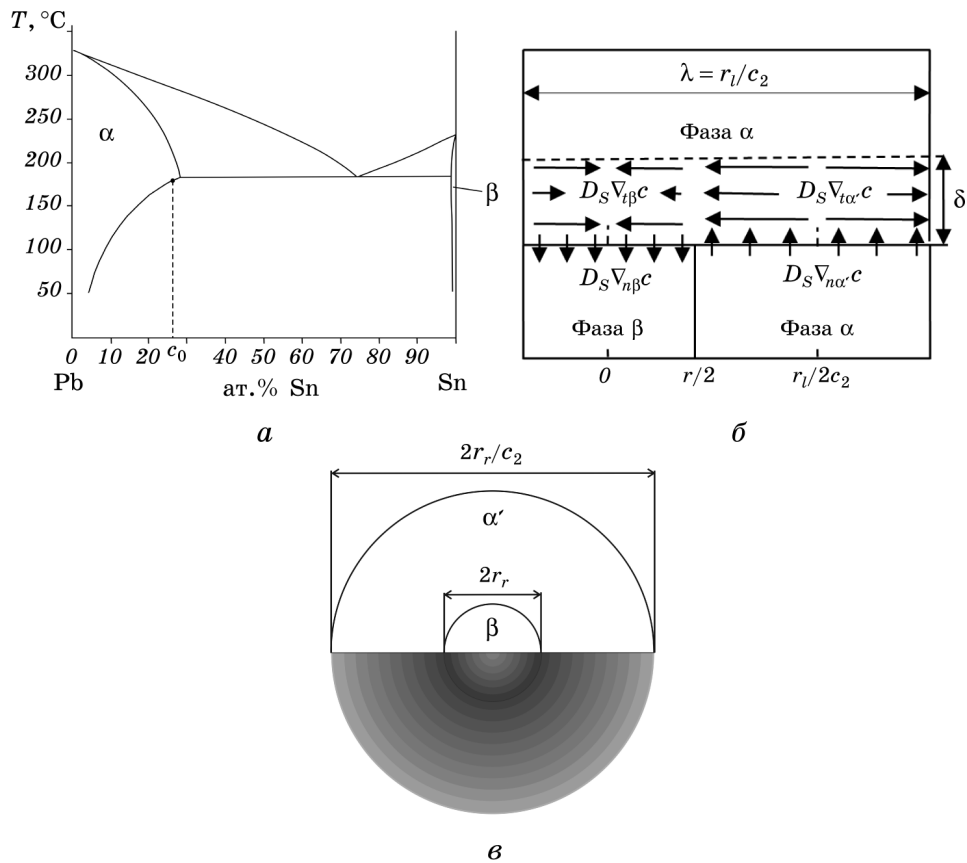


Рис. 7. Равновесная фазовая диаграмма системы Pb–Sn, α -фаза соответствует начальному и обеднённому после распада раствору на основе Pb, β — фаза выделения на основе элемента В (Sn) (а); схематическое изображение возникающей при распаде lamellarной структуры и потоков атомов примеси вблизи фронта распада (б); ячейка в форме круга для стержневой структуры. Интенсивность окраски в нижнем полукруге соответствует значениям радиальных потоков $\nabla_{\beta}^R c$, $\nabla_{\alpha'}^R c$ в (29) (в).

связанной с концентрациями c_0 и c_1 :

$$c_2 = (c_0 - c_1)/(1 - c_1), \quad (c_0 - c_1) = (1 - c_0)c_2/(1 - c_2). \quad (22)$$

Здесь, как и выше, будет полагаться, что возникает плоский фронт распада с площадью S , который равномерно движется со скоростью v в направлении оси z , перпендикулярной этому фронту. Используя такой же подход, как и для случая эвтектической кристаллизации, рассмотрим сначала скорость $\dot{\Phi}_1^c$ изменения свободной энергии системы вдали от фронта распада:

$$\dot{\Phi}_1^c = -vS\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1) + \sigma_{\alpha\beta} \dot{S}_{\alpha\beta}, \quad (23)$$

где $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(c_0, c_1) = \Delta\Phi'_{\alpha\beta}(c_0, c_2) > 0$ — изменение свободной энергии единицы объёма (движущая сила распада), $\sigma_{\alpha\beta}$ — поверхностная энергия между фазами α' и β , приходящаяся на единицу площади, $\sigma_{\alpha\beta} \dot{S}_{\alpha\beta}$ — скорость изменения этой энергии для всей системы. В качестве характерных пространственных параметров, описывающих возникающие структуры, выберем для lamельной структуры толщину r_ℓ lamели фазы β , а для стержневой структуры — радиус r_r стержня той же фазы. Тогда $\dot{\Phi}_1^c$ можно представить, аналогично (3), в следующем виде:

$$\dot{\Phi}_1^c = -vS\Delta\Phi'_{\alpha\beta}(c_0, c_2)(1 - 1/\tilde{r}), \quad \tilde{r} = r_{r,\ell}/r_{0c}, \quad r_{0c} = 2c_2\sigma_{\alpha\beta}/\Delta\Phi'_{\alpha\beta}(c_0, c_2). \quad (24)$$

Перейдём к определению скорости изменения свободной энергии другим способом, на основе рассмотрения диссипативных процессов разделительной диффузии вблизи фронта кристаллизации. В отличие от эвтектической кристаллизации, где основную роль играет объёмная диффузия компонент в жидкой фазе, здесь, как и в [31], будем считать, что ячеистый распад контролируется граничной диффузией атомов в тонком слое толщиной δ на фронте распада. Тогда, воспользовавшись для нахождения соответствующего вклада $\dot{\Phi}_D^c$ выражением вида (6) и полагая, что в слое δ величины потоков практически не изменяются в направлении оси z , получим:

$$\dot{\Phi}_D^c = -D_S \frac{\delta}{1 - c_0} \frac{\partial \mu_B(T, c_0)}{\partial c} \int_S (\nabla_\tau c(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r}, \quad (25)$$

где D_S — коэффициент граничной диффузии в плоскости распада S , интеграл по $d\mathbf{r}$ является двумерным и отвечает той же плоскости, как и тангенциальные градиенты концентраций элемента В — $\nabla_\tau c(\mathbf{r})$. Для нахождения распределения концентраций в плоскости S воспользуемся условием сохранения диффузионных потоков элемента В. Нормальные диффузионные потоки $I_{n\beta}^d$, $I_{n\alpha'}^d$ через нижнюю поверхность слоя δ на границе, соответственно, с фазами β и α' имеют, согласно [31], следующий вид:

$$\begin{aligned} I_{n\beta}^d &= -D_S \nabla_{n\beta} c = v(1 - c_0), \\ I_{n\alpha'}^d &= -D_S \nabla_{n\alpha'} c = -(c_0 - c_1)v = -v(1 - c_0)c_2/(1 - c_2), \end{aligned} \quad (26)$$

где $\nabla_{n\beta} c$, $\nabla_{n\alpha'} c$ — нормальные (т.е. вдоль оси z) градиенты концентраций. Потоки $I_{n\beta}^d$, $I_{n\alpha'}^d$ после прохождения границы поворачиваются и становятся тангенциальными в слое δ .

Рассмотрим сначала выражение $\dot{\Phi}_D^c$ для lamельной структуры

(см. рис. 7, б). Из условия сохранения потоков и с учётом (26) получим в этом случае следующие выражения для значения тангенциальных градиентов концентраций:

$$\begin{aligned} \nabla_{\tau\beta} c &= \frac{\nu(1-c_0)}{D_S\delta} r, \quad 0 < r \leq \frac{r_\ell}{2}, \\ \nabla_{\tau\alpha} c &= \frac{\nu(1-c_0)}{D_S\delta} \left[\frac{r_\ell}{2} - \frac{c_2}{1-c_2} \left(r - \frac{r_\ell}{2} \right) \right], \quad \frac{r_\ell}{2} < r \leq \frac{r_\ell}{2c_2}. \end{aligned} \quad (27)$$

Тогда, подставляя эти значения в (25) и переходя под интегралом к безразмерным переменным $x = 2r/r_\ell$, получим:

$$\begin{aligned} \dot{\Phi}_D^{c\ell} &= -S \frac{(1-c_0)\nu^2 r_\ell^2}{4D_S\delta} \frac{\partial \mu_B(T, c_0)}{\partial c} P_\ell(c_2), \\ P_\ell(c_2) &= c_2 \left\{ \int_0^1 x^2 dx + \int_1^{1/c_2} \left[1 - \frac{c_2(x-1)}{1-c_2} \right]^2 dx \right\} = \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (28)$$

Перейдём теперь к рассмотрению величины $\dot{\Phi}_D^c$, определённой в (25), для случая, если в процессе ячеистого распада возникает стержневая структура. Рассмотрим только нулевую ячейку и предположим для простоты, что такая ячейка имеет форму круга (см. рис. 7, в), внутри которой расположено также круглое сечение стержня. Как видно из рис. 5, а, выбор нулевой ячейки в виде круга приводит лишь к несущественному изменению структурного фактора эвтектической кристаллизации. Однако такое предположение для ячеистого распада даёт возможность существенно упростить решение, поскольку позволяет считать все потоки атомов в рассматриваемой ячейке радиальными, причём они принимают нулевые значения в центре круга и на внешних краях такой ячейки (рис. 7, в). Согласно выбранному выше определению характерного масштаба для стержневой структуры, радиус стержня равен r_r , а радиус всей нулевой ячейки — $r_r/c_2^{1/2}$. В силу сохранения диффузионных потоков и с учётом граничных условий радиальные значения градиентов концентрации $\nabla_\beta^R c$, $\nabla_\alpha^R c$ оказываются равными:

$$\begin{aligned} \nabla_\beta^R c &= \frac{\nu(1-c_0)}{2D_S\delta} r, \quad 0 < r \leq r_r, \\ \nabla_\alpha^R c &= \frac{\nu(1-c_0)}{2D_S\delta} \frac{1}{r} \left[r_r^2 - \frac{c_2}{1-c_2} (r^2 - r_r^2) \right], \quad r_r < r \leq r_r/\sqrt{c_2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Подставляя выражения (29) в (25), получим:

$$\dot{\Phi}_D^{cr} = -S \frac{(1-c_0)v^2 r_r^2}{4D_S \delta} \frac{\partial \mu_B(T, c_0)}{\partial c} P_r(c_2), \quad (30)$$

$$P_r(c_2) = 2c_2 \left\{ \int_0^1 x^3 dx + \int_1^{1/\sqrt{c_2}} \left[1 - \frac{c_2}{1-c_2} (x^2 - 1) \right]^2 \frac{1}{x} dx \right\} = \quad (31)$$

$$= \frac{c_2}{(1-c_2)^2} \left(2 \ln \frac{1}{\sqrt{c_2}} - 1 + c_2 \right).$$

Приравняем, как и в (12), два разных выражения для скорости изменения свободной энергии при ячеистом распаде — (24) и (28), (30). Используя определённое в (24) безразмерное значение \tilde{r} для пространственного параметра структуры, возникающей при распаде, и вводя безразмерное значение \tilde{v} для скорости фронта распада

$$\tilde{v} = v / v_{r,\ell}^0, \quad v_{r,\ell}^0 = \frac{\Delta \Phi'_{\alpha\beta}(c_0, c_2)}{\partial \mu_B(T, c_0) / \partial c} \frac{D_S \delta}{(1-c_0)c_2^2 \sigma_{\alpha\beta}^2 P_{r,\ell}(c_2)} \quad (32)$$

получим в результате следующее уравнение, связывающее \tilde{v} и \tilde{r} :

$$\tilde{v} = (1 - 1/\tilde{r})/\tilde{r}^2. \quad (33)$$

Как и всюду в рамках предлагаемого подхода, будем полагать, что реализуется такая структура, которой соответствует максимальное значение скорости распада v при заданной температуре процесса. Отсюда сразу следует, что максимальное значение должна, в частности, принимать и величина \tilde{v} . Из (33) сразу получаем, что такому максимуму отвечают следующие значения \tilde{r} и \tilde{v} : $\tilde{r} = 3/2$, $\tilde{v} = 4/27$ (см. также [31, 32]). Таким образом, окончательное выражение для скорости ячеистого распада принимает вид:

$$v = v_{r,\ell} = \frac{4}{27} \frac{\Delta \Phi'_{\alpha\beta}(c_0, c_2)}{\partial \mu_B(T, c_0) / \partial c} \frac{D_S \delta}{(1-c_0)c_2^2 \sigma_{\alpha\beta}^2 P_{r,\ell}(c_2)}. \quad (34)$$

Для скорости движения фронта ячеистого распада $v_{r,\ell}$, которая описывается выражением (34), остаётся ещё достаточно широкий круг возможных механизмов, которые позволяют за счёт изменения характера и параметров такого распада добиваться повышения скорости распада и достижения её максимально возможного значения. Сюда относится, можно сказать в первую очередь, взаимная подстройка кристаллографических направлений растущих фаз α' и β с целью достижения минимального значения стоящей в знаменателе (34) поверхностной энергии $\sigma_{\alpha\beta}$ между этими фазами. Физиче-

ски это означает, что быстрее всего растут максимально сопряжённые между собой фазы. Анализ такого сопряжения для ячеистого распада мало отличается от выполненного выше для процесса эвтектической кристаллизации и, в частности, указывает на то, что при сильной анизотропии величины $\sigma_{\alpha\beta}$ предпочтительней оказываются либо ламельная, либо ограниченная стержневая структура, для которых имеется возможность выбрать наименьшее в целом значение $\sigma_{\alpha\beta}$ для всех соприкасающихся граней.

Помимо зависимости от энергии поверхностного натяжения, для скорости ячеистого распада большое значение имеет и её зависимость от концентрации c_1 примесного элемента В, которая остаётся в фазе α' . Эта концентрация также может меняться в зависимости от условий распада, например, температуры, и подбираться такой, чтобы обеспечивать максимальное значение скорости распада при фиксированных других параметрах. Соответствующий анализ был выполнен в [31] для ламельной структуры при заданном значении концентрации пересыщения c_0 . Поскольку в этом случае концентрация c_1 , согласно (22), однозначно связана с концентрацией c_2 фазы β , то аналогичным образом можно определить также соответствующие значения c_2 для скорости v_ℓ в (34). Из (34) также видно, что единственное отличие в зависимостях от c_2 скоростей движения фронта распада v_ℓ и v_r для структур ламельного и стержневого типа связано лишь с различными значениями структурных факторов $P_\ell(c_2)$ и $P_r(c_2)$ для таких процессов, которые определены в (28) и (31). Графики зависимостей $P_\ell(c_2)$ и $P_r(c_2)$ представлены на рис. 8. Из этого рисунка видно, что с точки зрения величин структурных факторов для разных процессов распада при малых значениях кон-

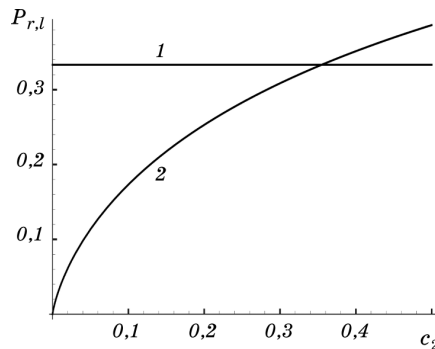


Рис. 8. Сравнение зависимостей от концентрации c_2 структурных факторов $P_\ell(c_2)$ и $P_r(c_2)$ для процессов распада на ламели и стержне, 1 — $P_\ell(c_2) = 1/3$ (см. (28)), 2 — зависимость $P_r(c_2)$, определённая в (31).

центрации c_2 ($c_2 < 0,35$) предпочтительней является стержневая структура, поскольку $P_r(c_2) < P_t(c_2)$. Однако такой вывод можно сделать только при условии, что энергия поверхностного натяжения $\sigma_{\alpha\beta}$ является изотропной или близкой к изотропной.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продолжено изучение стационарных неравновесных процессов на основе анализа скорости производства свободной энергии и с использованием определённого вариационного принципа.

В развитие работ [29–32] выполнено более подробное исследование таких неравновесных процессов, для которых имеется чётко определённый и движущийся с постоянной скоростью плоский фронт превращения. В этом случае предлагаемый вариационный принцип заключается в том, что из множества возможных путей развития определённого процесса и набора возникающих при этом структур, как предполагается, реализуются именно такие, которым соответствует максимальное значение скорости движения фронта превращения. В какой-то мере такое представление основывается на хорошо понятном представлении о том, что при множестве флуктуационно возникающих на фронте превращения структур остаётся лишь та, которой соответствует максимальная скорость роста, а остальные ею поглощаются.

Основное внимание выше было уделено анализу процессов эвтектической кристаллизации и ячеистого распада пересыщенных твёрдых растворов и выяснению причин возникновения при этом той или иной пространственно периодической структуры, состоящей из двух разных кристаллических фаз. С одной стороны, оба эти процесса являются достаточно разными, поскольку они обусловлены различными диссипативными процессами: в первом случае основную роль играет разделительная диффузия в объёме жидкой фазы, во втором — процессы «двухмерной» диффузии в тонком слое на границе распада. С другой стороны, пространственно периодические структуры, возникающие в результате таких, а также целого ряда других процессов, оказываются идентичными. Такими структурами являются либо ламельная, состоящая из чередующихся пластин двух разных кристаллических фаз, либо стержневого типа, когда внутри одной из таких фаз как фона параллельно между собой расположены стержни другой фазы, образуя достаточно правильную двухмерную решётку. При этом поперечное сечение стержней может быть как круглой формы, так и иметь некоторую огранку.

Выполненное здесь и в работах [30, 31] рассмотрение показало, что условию максимального значения скорости процесса отвечает

минимальное значение произведения суммарной поверхностной энергии между возникающими в такой системе новыми фазами на некоторый предлагаемый структурный фактор процесса, который не зависит ни от каких конкретных свойств системы, помимо состава. Условие минимального значения поверхностной энергии означает, что быстрее всего растёт такая структура, в которой две новые твёрдые фазы кристаллографически максимально сопряжены между собой. В случае изотропного или близкого к изотропному характера такой поверхностной энергии альтернативный выбор типов структур осуществляется между ламельной структурой и стержневой с круглым сечением стержня, причём такой выбор определяется лишь минимальным значением соответствующего структурного фактора процесса. При этом в области не слишком высоких концентраций ($c_0 < 0,34$ для эвтектической кристаллизации и $c_2 < 0,355$ при ячеистом распаде) реализуется стержневая структура, в которой стержни образуют достаточно правильную треугольную двумерную решётку. В остальной же области концентраций (до $c_0, c_2 = 0,5$) будет реализоваться ламельная структура. В результате для последней ширина области существования по концентрации при такой поверхностной энергии оказывается существенно более узкой по сравнению со стержневой структурой.

В случае же, когда поверхностная энергия между образовавшимися фазами носит существенно анизотропный характер, может оказаться, что в результате подбора соответствующих контактирующих поверхностей удаётся добиться значительного уменьшения суммарной поверхностной энергии между растущими фазами именно для ламельных структур либо для стержневых структур с ограниченными стержнями (например, с шестиугольным сечением). Тогда именно такие структуры и будут расти даже при малых исходных концентрациях изначального раствора, несмотря на то, что значение их структурного фактора роста больше. Более детальный анализ случая анизотропной поверхностной энергии является достаточно сложным вопросом и требует подробного исследования с привлечением экспериментальных данных о величинах такой анизотропии, которая не всегда бывает известна.

В дальнейшем в рамках рассмотренного подхода планируется рассмотреть также процессы эвтектоидного распада, в частности, с образованием сложных стехиометрических соединений.

Работа выполнена при поддержке Государственной целевой программы Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (договор № 1.1.1.3-4/14-Д).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. R. de Groot, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (New

- York: Interscience Publishers, Inc.: 1951).
2. I. Prigogine, *Non-Equilibrium Statistical Mechanics* (New York: John Wiley: 1961).
 3. S. R. de Groot and P. Masur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: North-Holland: 1962).
 4. I. Gyarmati, *Non-Equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles* (Berlin: Springer: 1970).
 5. P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (New York: John Wiley: 1971).
 6. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Москва: Наука: 1971).
 7. H. C. H. Carpenter and J. M. Robertson, *J. Iron Steel Inst.*, **125**, No. 1: 309 (1932).
 8. D. Turnbull and H. N. Treafis, *Acta Met.*, **3**, No. 1: 43 (1955).
 9. W. de Sorbo and D. Turnbull, *Acta Met.*, **4**, No. 5: 495 (1956).
 10. R. G. Rose, *Acta Met.*, **5**, No. 7: 404 (1957).
 11. Н. Н. Буйнов, Р. Р. Захарова, *Распад металлических пересыщенных твёрдых растворов* (Москва: Металлургия: 1964).
 12. K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta Met.*, **15**, Iss. 2: 369; *ibidem*, Iss. 8: 1317 (1967).
 13. К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран, *Основы металлографии чугуна* (Москва: Металлургия: 1969).
 14. Л. Н. Ларииков, О. А. Шматко, *Физ. мет. металловед.*, **30**, № 6: 1173 (1970).
 15. Л. Н. Ларииков, О. А. Шматко, *Ячеистый распад пересыщенных твёрдых растворов* (Киев: Наукова думка: 1976).
 16. О. А. Шматко, *Металлофизика*, **2**, № 2: 97 (1980).
 17. М. В. Иткин, В. С. Красильников, О. А. Шматко, *Металлофизика*, **7**, № 6: 27 (1985).
 18. W. H. Brandt, *J. Appl. Phys.*, **16**, No. 1: 139 (1945).
 19. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**, No. 1: 550 (1945).
 20. D. Turnbull, *Acta Met.*, **3**, No. 1: 55 (1955).
 21. M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, **141**, No. 1: 757 (1957).
 22. J. W. Cahn, *Acta Met.*, **7**, No. 1: 18 (1959).
 23. K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Trans. AIME*, **236**, No. 1: 1129 (1966).
 24. J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy, *Acta Met.*, **16**, No. 1: 579 (1968).
 25. B. E. Sundquist, *Acta Met.*, **16**, No. 1: 1413 (1968).
 26. F. M. A. Carpay and J. Boomgard, *Acta Met.*, **19**, No. 1: 1279 (1971).
 27. S. Milenkovic and R. Caram, *J. Crystal Growth*, **237–239**, No. 1: 95 (2002).
 28. H. Deng, E. C. Dickey, Y. Paderno, V. Paderno, V. Filippov, and A. Sayir, *J. Mater. Sci.*, **39**, No. 1: 5987 (2004).
 29. М. А. Иванов, В. И. Глущенко, А. Ю. Наумук, *Физ. мет. металловед.*, **113**, № 1: 3 (2012).
 30. М. А. Иванов, А. Ю. Наумук, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 5: 502 (2014).
 31. М. А. Иванов, А. Ю. Наумук, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 9: 941 (2014).
 32. М. А. Иванов, А. Ю. Наумук, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 8: 1061 (2014).

REFERENCES

1. S. R. de Groot, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (New York: Interscience Publishers, Inc.: 1951).

2. I. Prigogine, *Non-Equilibrium Statistical Mechanics* (New York: John Wiley: 1961).
3. S. R. de Groot and P. Masur, *Nonequilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: North-Holland: 1962).
4. I. Gyarmati, *Non-Equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles* (Berlin: Springer: 1970).
5. P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (New York: John Wiley: 1971).
6. D. N. Zubarev, *Neravnovesnaya Statisticheskaya Termodinamika* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
7. H. C. H. Carpenter and J. M. Robertson, *J. Iron Steel Inst.*, **125**, No. 1: 309 (1932).
8. D. Turnbull and H. N. Treftis, *Acta. Met.*, **3**, No. 1: 43 (1955).
9. W. de Sorbo and D. Turnbull, *Acta. Met.*, **4**, No. 5: 495 (1956).
10. R. G. Rose, *Acta. Met.*, **5**, No. 7: 404 (1957).
11. N. N. Buynov and R. R. Zakharova, *Raspad Metallicheskih Peresyshchennykh Tverdykh Rastvorov* (Moscow: Metallurgiya: 1964) (in Russian).
12. K. N. Tu and D. Turnbull, *Acta Met.*, **15**, Iss. 2: 369; ibidem, Iss. 8: 1317 (1967).
13. K. P. Bunin, Ya. N. Malinochka, and Yu. N. Taran, *Osnovy Metallografii Chuguna* (Moscow: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
14. L. N. Larikov and O. A. Shmatko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **30**, No. 6: 1173 (1970) (in Russian).
15. L. N. Larikov and O. A. Shmatko, *Yacheisty Raspad Peresyshchennykh Tverdykh Rastvorov* (Kiev: Naukova Dumka: 1976) (in Russian).
16. O. A. Shmatko, *Metallofizika*, **2**, No. 2: 97 (1980) (in Russian).
17. M. V. Itkin, V. S. Krasil'nikov, and O. A. Shmatko, *Metallofizika*, **7**, No. 6: 27 (1985) (in Russian).
18. W. H. Brandt, *J. Appl. Phys.*, **16**, No. 1: 139 (1945).
19. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**, No. 1: 550 (1945).
20. D. Turnbull, *Acta. Met.*, **3**, No. 1: 55 (1955).
21. M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, **141**, No. 1: 757 (1957).
22. J. W. Cahn, *Acta. Met.*, **7**, No. 1: 18 (1959).
23. K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Trans. AIME*, **236**, No. 1: 1129 (1966).
24. J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy, *Acta. Met.*, **16**, No. 1: 579 (1968).
25. B. E. Sundquist, *Acta. Met.*, **16**, No. 1: 1413 (1968).
26. F. M. A. Carpay and J. Boomgard, *Acta. Met.*, **19**, No. 1: 1279 (1971).
27. S. Milenkovic and R. Caram, *J. Crystal Growth*, **237–239**, No. 1: 95 (2002).
28. H. Deng, E. C. Dickey, Y. Paderno, V. Paderno, V. Filippov, and A. Sayir, *J. Mater. Sci.*, **39**, No. 1: 5987 (2004).
29. M. A. Ivanov, V. I. Glushchenko, and A. Yu. Naumuk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 1: 3 (2012) (in Russian).
30. M. A. Ivanov and A. Yu. Naumuk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 5: 502 (2014) (in Russian).
31. M. A. Ivanov and A. Yu. Naumuk, *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 9: 941 (2014) (in Russian).
32. M. A. Ivanov, A. Yu. Naumuk, and O. A. Shmatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 8: 1061 (2014) (in Russian).