

О РОСТЕ НОВОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА

Л.В. Танатаров, И.В. Танатаров

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г.Харьков, Украина*

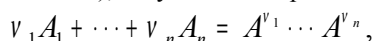
С помощью некоторого общего метода рассматриваются задачи реактивной диффузии в многокомпонентном перенасыщенном твердом растворе ограниченного объема. Сущность примененного метода состоит в использовании закона действующих масс для концентраций реагентов на поверхностях, где происходит реакция. Выражения для этих концентраций получаются из уравнений роста слоя выпадающей фазы в результате реакции, либо из уравнений для потоков реагентов на включение. Показано, что возможен либо рост включений либо рост слоя новой фазы на границе диффузионной зоны. Рассматриваются как открытые системы, для которых концентрация реагентов задается на границе диффузионной зоны, так и закрытые, когда задается полное количество данного компонента, а обмен им с внешней средой запрещен. Во втором случае задача сводится к известной задаче о коалесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Задача о росте новой фазы, выпадающей из пересыщенного твердого раствора весьма многогранна даже по своей постановке. Действительно, система, представляющая твердый раствор n -компонент, внутри которого растет n -компонентное стехиометрическое соединение, или несколько таких соединений, является открытой, если ее поведением управляют внешние граничные условия, задающиеся на границе диффузионной зоны. Система замкнута, если вместо внешних граничных условий потребовать сохранения количеств каждого из реагирующих между собой компонент. Конечно, эволюция открытой системы должна отличаться от эволюции системы замкнутой. При малых временах это отличие незначительно, но при больших временах оно весьма существенно. Режим, когда становятся существенными законы сохранения, указанные выше, известен как режим коалесценции. Он был детально исследован в работах Лифшица–Слезова [1,2]. Что касается открытых систем, то типичным примером такой системы является сплав, в котором происходит внутреннее окисление. Исследованию этого явления посвящено большое количество работ, приведенных в библиографии [3-6]. В предлагаемой работе делается попытка рассмотреть оба типа этих систем с помощью общего метода, использующего представление решений уравнений диффузии, описывающих транспорт реагентов, через соответствующие функции Грина и закон действующих масс для граничных значений концентраций компонент

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЕЕ РЕШЕНИЕ

Имеется твердый раствор n -компонент (реагентов), вступающих в реакцию



продукт которой выпадает в виде включений новой фазы. Здесь A_i - символы соответствующих

реагентов. Считаем, что включения имеют сферическую форму, их размер обозначим через R . Предположим, что они равномерно распределены по всему объему твердого раствора с плотностью N . Обозначим через c_i объемную концентрацию i -го компонента в растворе. Она удовлетворяет уравнению диффузии:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_i \Delta c_i = -4\pi NR^2 j_i. \quad (1)$$

Здесь D_i - коэффициент диффузии; j_i - поток i -го компонента на поверхность включения новой фазы, поскольку реакция происходит на поверхности включения:

$$j_i = \frac{D_i}{R} (c_i - c_i^R). \quad (2)$$

Здесь c_i^R - равновесное значение концентрации на поверхности. На поверхности справедлив закон действующих масс

$$\prod_{i=1}^n (c_i^R)^{v_i} = K, \quad (3)$$

где K - константа реакции. Кроме того, на поверхности включения выполняется условие сохранения его стехиометрии:

$$\frac{1}{R} J = \frac{j_1}{v_1} = \dots = \frac{j_n}{v_n} \text{ или } j_i = \frac{J}{R} v_i.$$

Пользуясь (2), получаем

$$D_i (c_i - c_i^R) = v_i J_i. \quad (4)$$

Выражая с помощью (4) c_i^R через c_i и подставляя в (3), имеем

$$(c_1 - \frac{v_1}{D_1} J)^{v_1} \dots (c_n - \frac{v_n}{D_n} J)^{v_n} = K. \quad (5)$$

J определяется корнем этого уравнения, обращаемым в нуль при

$$c_1^{v_1} \dots c_n^{v_n} = K.$$

Заметим, что если K от R не зависит, что будет выполнено, если пренебречь поверхностным натяжением σ , то при $\prod_{i=1}^n c_i^{v_i} > K$ уравнение (5)

относительно J имеет n перемен знака, следовательно, по теореме Декарта (Сушкевич, «Высшая алгебра») все его корни положительны. Перенесем K в левую часть, тогда уравнение (5) может быть сведено к виду:

$$\prod_i (1 - \frac{v_i J}{D_i c_i})^{v_i} - K / \prod_i c_i^{v_i} = 0.$$

При $J = 0$ левая часть уравнения положительна при $\prod_i c_i^{v_i} > K$. Будем увеличивать J от нуля до значения $J = \min \{ \frac{D_i c_i}{v_i} \}$ ($i = 1 \dots n$). При этом

значении J левая часть уравнения отрицательна, следовательно, между нулем и этим значением обязательно должен быть корень уравнения (5). Разность $\Delta \equiv \prod_i c_i^{v_i} - K$ естественно назвать пересыщенностью. Именно этим минимальным корнем уравнения (5), обращаемым в нуль вместе с пересыщенностью, и определяется скорость роста включений новой фазы.

Пользуясь (2) и (4), правую часть уравнения (1) можно представить в виде $-4\pi NRJv_i$.

Уравнение роста включения

$$R\dot{R} = J, \quad (6)$$

откуда

$$R = (2 \int_0^t dt' J(r, t'))^{1/2}, \quad (7)$$

после чего уравнение (1) приобретает вид:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_i \Delta c_i = -4\pi N v_i \sqrt{2} J(r, t) (\int_0^t dt' J(r, t'))^{1/2}. \quad (8)$$

Начальное условие к нему $c_i(r, 0) = \phi_i(r)$, граничное - $c_i|_S = \bar{c}_S^i(r)$, $r \in S$. Здесь S - поверхность, ограничивающая диффузионную зону. Обозначим временно правую часть (8) через f_i .

Функция ϕ_i нам пока не известна. Сведем задачу к нулевым граничным условиям. Положим $c_i = u_i + \psi_i(r)$, где $\psi_i(r) = \bar{c}_S^i(r)$, $r \in S$. Для u_i получаем уравнение:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} - D_i \Delta u_i = f + D_i \Delta \psi_i$$

с начальным условием $u_i(r, 0) = \phi_i(r) - \psi_i(r)$.

Потребуем гармоничности функции ψ_i , тогда

$$\psi_i(r) = - \int_S \bar{c}_S^i(r') \frac{\partial \hat{G}}{\partial n'} dS',$$

где \hat{G} - функция Грина задачи Дирихле, соответствующей граничным значениям \bar{c}_S^i . Тогда

$$c_i = \psi_i + G_i * [\phi_i(r) - \psi_i(r)] + G_i * * f_i; \quad (9)$$

$$G_i * [\phi_i - \psi_i] \equiv \int_V dr' G_i(r, r'; t) [\phi_i(r') - \psi_i(r')]; \quad (10)$$

$$G_i * * f_i \equiv \int_0^t dt' \int_V dr' G_i(r, r'; t - t') f_i(r', t'). \quad (11)$$

Здесь G_i - функция Грина уравнения (8), соответствующая нулевым краевым условиям. Подставляя (9) в (5), получаем уравнение для определения $J(r, t)$:

$$\prod_{i=1}^n \{ \bar{c}_S^i + G_i * [\phi_i(r) - \psi_i(r)] + G_i * * f_i - \frac{v_i}{D_i} J(r, t) \}^{v_i} = K, \quad (12)$$

где $\bar{c}_S^i = \psi_i(r)$.

Такова общая схема решения задачи.

Из формул (7) и (12) непосредственно следует, что при малых временах $R \sim \sqrt{t}$. Действительно, в этом случае можно пренебречь третьим слагаемым в фигурных скобках левой части уравнения (12), откуда следует, что J - функция только концентраций $c_i(r, 0)$, но не времени, поскольку в (10) функцию Грина (при малых временах) можно заменить на дельта-функцию, к которой стремится функция Грина. Вследствие же уравнения (7) $R \sim \sqrt{t}$. Отметим, что уравнение (5) - следствие закона действующих масс (3) и выражения (2) для потока j_i . Закон действующих масс - следствие равновесия на поверхности включения, выражение (2) для потока - следствие стационарного распределения концентраций на расстояниях порядка размера включения. При малых временах ни на поверхности, ни в объеме равновесие не успевает установиться. В этом случае нужно пользоваться точным выражением для потока:

$$j_i = D_i (c_i - c_i^R) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_i t}} \right].$$

Условие стехиометрии $\dot{R} = j_i / v_i$, ($i = 1 \dots n$). С другой стороны, кинетическое уравнение для скорости \dot{R} может быть записано так:

$$\dot{R} = \gamma \left[\prod_i (c_i^R)^{v_i} - K \right].$$

Таким образом, получаем

$$\dot{R} = \frac{D_i}{v_i} (c_i - c_i^R) \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i t}} \right] = \gamma \left[\prod_i (c_i^R)^{v_i} - K \right].$$

С помощью первого из этих уравнений выразим c_i^R через c_i и R :

$$c_i^R = c_i - \frac{v_i \dot{R}}{D_i} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_i t}} \right]^{-1}.$$

Подставляя полученное выражение во второе уравнение для \dot{R} , получаем

$$\frac{\dot{R}}{\gamma} = \prod_i c_i^{v_i} \prod_i \left\{ 1 - \frac{v_i \dot{R}}{D_i c_i} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_i t}} \right]^{-1} \right\}^{v_i} - K.$$

Пользуясь малостью второго члена в фигурных скобках, можно переписать это уравнение в виде

$$\dot{R} \left\{ \frac{1}{\gamma} + R \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i} \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D_i t}} \right]^{-1} \cdot \prod_j c_j^{v_j} \right\} = \Delta,$$

$$\Delta \equiv \prod_i c_i^{v_i} - K.$$

Поскольку $\Delta \ll 1$, можно заменить $\prod_j c_j^{v_j}$ на K , тогда

$$\dot{R} \left[\frac{1}{\gamma} + RK \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i} \frac{1}{1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D_i t}}} \right] = \Delta.$$

Обычно $\gamma \gg 1$, т.е. $1/\gamma \ll 1$. При $R \rightarrow 0$ $R \approx \gamma \Delta t$. При $\gamma \rightarrow \infty$

$$R \dot{R} \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i} K \frac{1}{1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D_i t}}} = \Delta.$$

Решение этого уравнения $R = \alpha \sqrt{t}$, величина α определяется уравнением

$$\alpha^2 \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i} \frac{K}{1 + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi D_i}}} = 2\Delta.$$

Поскольку $\Delta \ll 1$, $\alpha^2 = \frac{2}{\sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i}} \frac{\Delta}{K}$. Линейный

рост $R = \gamma \Delta t$ переходит в рост по закону \sqrt{t} при

$$t > t_o, \quad t_o = \frac{1}{\gamma^2} (2\Delta K \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i})^{-1}.$$

Мы полагали K не зависящим от радиуса, т.е. не учитывали поверхностное натяжение на границе включения. Если его учесть, то

$K = K_0 \exp\left(\frac{2\sigma\omega}{RT}\right)$. При этом рост возможен при

$$\Delta \equiv \prod_i c_i^{v_i} - K_0 > K_0 \left[\exp\left(\frac{2\sigma\omega}{RT}\right) - 1 \right],$$

т.е. при

$$R > R_c, \quad \frac{R_c T}{2\sigma\omega} = \frac{1}{\ln(1 + \tilde{\Delta})}, \quad \tilde{\Delta} \equiv \frac{\prod_i c_i^{v_i} - K_0}{K_0}.$$

Линейный участок роста отсутствует при условии $\gamma R_c K_0 \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i} > 1$.

При временах $t \gg L^2/D$, где L - характерный размер диффузионной зоны (объема, занимаемого раствором) уравнения диффузии (1) становятся квазистационарными, т.е. в них можно опустить частную производную по времени, если скорость роста включений много меньше скорости распространения диффузионного фронта, что всегда выполняется при малой пересыщенности. При этом система (8) принимает вид:

$$\Delta c_i = 4\sqrt{2\pi} N \frac{v_i}{D_i} J(\vec{r}, t) \left(\int_0^t dt' J(\vec{r}, t') \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь время следует рассматривать как параметр. Обозначим для краткости

$$U \equiv 4\sqrt{2\pi} N J \left(\int_0^t dt' J(\vec{r}, t') \right)^{1/2}.$$

Пусть G - функция Грина для гармонической функции, удовлетворяющей граничным условиям: $c_i(\vec{r}, t)|_{r_c S}^- = c_i^{(S)}(\vec{r})$. Решение уравнения (13) (см. Тихонов и Самарский):

$$c_i(\vec{r}, t) = - \int_S dS c_i^{(S)}(\vec{r}') \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n'} - \frac{v_i}{D_i} \int G(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}', t) d\vec{r}'. \quad (14)$$

Здесь S - поверхность, ограничивающая объем диффузионной зоны. Подставляя (14) в (5), получаем уравнение:

$$\prod_i \left\{ \tilde{c}_i(\vec{r}) - \frac{v_i}{D_i} \left[J + \int G(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}', t) d\vec{r}' \right] \right\}^{v_i} = K. \quad (15)$$

Здесь

$$\tilde{c}_i(\vec{r}) \equiv - \int_S dS c_i^{(S)}(\vec{r}') \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n'}. \quad (16)$$

Обозначим

$$\tilde{V} \equiv J + \int G(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (16a)$$

и сохраним в (15) члены первой степени по \tilde{V} , получим

$$\prod_i \tilde{c}_i^{v_i} = \prod_i \left(1 - \frac{v_i}{D_i} \tilde{V} \right),$$

откуда

$$\tilde{V} = \frac{\prod_i \tilde{c}_i^{v_i} - K}{\prod_i \tilde{c}_i^{v_i}} \left(\sum_j \frac{v_j}{D_j \tilde{c}_j} \right)^{-1}. \quad (17)$$

Воспользовавшись (16а), перепишем (17) в виде

$$J + 4\sqrt{2\pi}N \int G(\vec{r}, \vec{r}') J(\vec{r}', t) \left(\int_0^l dt' J(\vec{r}', t') \right)^{1/2} d\vec{r}' =$$

$$\frac{\prod_i \tilde{c}_i^{v_i} - K}{\prod_i \tilde{c}_i^{v_i}} \left(\sum_j \frac{v_j^2}{D_j \tilde{c}_j} \right)^{-1}. \quad (18)$$

Обозначим

$$\mu(\vec{r}, t) \equiv \int_0^l dt' J(\vec{r}, t'),$$

тогда

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + 4\sqrt{2\pi}N \int d\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') \mu^{1/2}(\vec{r}', t) \frac{\partial \mu(\vec{r}', t)}{\partial t} = \tilde{V}t. \quad (18a)$$

Проинтегрировав по времени, получаем

$$\mu + \frac{8\sqrt{2\pi}N}{3} \int d\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') \mu^{3/2}(\vec{r}', t) = \tilde{V}t. \quad (19)$$

При малых $\tilde{V}t$ $\mu = \tilde{V}t$. Согласно (7) $\mu = R^2/2$ и $R^2 \approx 2\tilde{V}t$. В первом приближении по $\tilde{V}t$:

$$\mu = \tilde{V}t - (\tilde{V}t)^{3/2} \frac{8\sqrt{2\pi}N}{3} \int d\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (19a)$$

Здесь \tilde{V} определено формулой (17). Это относительное пересыщение. Концентрации определяются формулой (14). $G(\vec{r}, \vec{r}')$ - функция Грина задачи Дирихле для данной диффузионной зоны. При больших временах в уравнении (19) можно пренебречь членом μ в левой части, после чего грубая оценка дает $\mu \sim t^{2/3}$, $R \sim t^{1/3}$.

В одномерном случае (слой $-l < x < l$)

$$\tilde{c}_i(x) = \frac{1}{2} c_i(l) \left(1 + \frac{x}{l}\right) + \frac{1}{2} c_i(-l) \left(1 - \frac{x}{l}\right), \quad (20)$$

где $c_i(-l)$, $c_i(l)$ - заданные значения концентрации на границах диффузионной зоны. Для концентрации $c_i(x, t)$ получаем

$$c_i(x, t) = \tilde{c}_i(x) - \frac{1}{2} \frac{v_i}{D_i} \left(1 + \frac{x}{l}\right) \int_{-l}^l dx' (l - x') U(x', t) + \frac{v_i}{D_i} \int_{-l}^x dx' (x - x') U(x', t). \quad (21)$$

Уравнение (19) в данном случае имеет вид:

$$\tilde{V}t = \mu(x, t) + \omega \int_{-l}^l \hat{K}(x, x') \mu^{3/2}(x', t) dx',$$

$$\hat{K} \equiv \frac{1}{2} \left(1 + \frac{x}{l}\right) (l - x') - \theta(x - x') (x - x'),$$

$$\omega \equiv \pi N \frac{8\sqrt{2}}{3}.$$

При малых временах $\mu = \tilde{V}t$. При больших временах уравнение принимает вид:

$$\tilde{V}t = \omega \int_{-l}^l \hat{K}(x, x') \mu^{3/2}(x', t) dx'.$$

Обозначив $\mu^{3/2} \equiv v(x)t$, получаем для v уравнение:

$$\tilde{V}t / \omega = \int_{-l}^l \hat{K}(x, x') v(x') dx'.$$

Его решением является

$$v(x) = -\frac{1}{\omega} \frac{d^2}{dx^2} \tilde{V},$$

откуда с помощью (7) получаем

$$R = \sqrt{2} t^{1/3} \left[-\frac{1}{\omega} \frac{d^2}{dx^2} \tilde{V} \right]^{1/3}. \quad (21a)$$

При произвольных временах уравнение для μ может быть записано в дифференциальной форме:

$$\frac{d^2 \mu}{dx^2} - \omega \mu^{3/2} = t \frac{d^2 \tilde{V}}{dx^2}.$$

Время t в нем содержится в качестве параметра. Это уравнение второго порядка. Его решение зависит от двух произвольных функций времени, которые должны определяться при подстановке решения в интегральное уравнение для μ и уравнение, получающееся из него однократным дифференцированием по x . Уравнение (19) в трехмерном случае также может быть записано в дифференциальной форме:

$$\Delta \mu - \frac{2\sqrt{2}}{3} \pi N \mu^{3/2} = t \Delta \tilde{V}.$$

Для этого достаточно применить оператор Лапласа к обеим частям уравнения (19). Запишем

еще вид выражения для $\frac{d^2 \tilde{V}}{dx^2}$ в одномерном случае:

$$\frac{d^2 \tilde{V}}{dx^2} = \sum_{i,j} \frac{1}{Z} \kappa_i \kappa_j \left(\frac{v_i}{D_i \tilde{c}_i} + \frac{v_j}{D_j \tilde{c}_j} \right) - \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\kappa_i^2}{v_i},$$

$$\text{где } Z \equiv \sum_i \frac{v_i^2}{D_i \tilde{c}_i}, \quad \kappa_i \equiv \frac{d}{dx} \ln \tilde{c}_i^{v_i}.$$

Для иллюстрации сказанного предположим, что граничные условия для концентраций симметричны относительно плоскости $x = 0$. Легко видеть, что в этом случае \tilde{V} от x не зависит. Дифференциальное уравнение для μ таково:

$$\frac{d^2 \mu}{dx^2} = \omega \mu^{3/2}.$$

Его первый интеграл

$$\frac{d\mu}{dx} = \pm \sqrt{\frac{4}{5}\omega \mu^{5/2} - \frac{4}{5}\omega \mu^{5/2}(0)}.$$

Второй интеграл (решение):

$$|x| = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{\omega}} \int_{\mu(0)}^{\mu} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^{5/2} - \mu^{5/2}(0)}}.$$

Интегральное уравнение для μ :

$$\tilde{V}t = \mu + 2\omega \int_0^l K(x, x') \mu^{3/2}(x') dx'.$$

Положив в нем $x = l$ и воспользовавшись тем, что $K(l, x') = 0$, получим:

$$\mu(l) = \tilde{V}t.$$

Положив во втором интеграле (решении) $x = l$, получаем уравнение для $\mu(0)$:

$$2\sqrt{\frac{\omega}{5}} l \mu^{1/4}(0) = \int_1^{\tilde{V}t/\mu(0)} \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^{5/2} - 1}}.$$

Интеграл в правой части при $\tilde{V}t/\mu(0) \rightarrow \infty$ стремится к конечной величине, равной

$$\int_1^{\infty} \frac{d\eta}{\sqrt{\eta^{5/2} - 1}} < 4, \text{ т. е. } \mu(0) - \text{ величина конечная в}$$

противоположность $\mu(l)$, которая растет неограниченно. Очевидно, что наше рассмотрение справедливо, пока $\tilde{V}t \ll N^{-2/3}$. При $t \sim N^{-2/3} / \tilde{V}$ размеры включений сравниваются с расстояниями между ними, что приводит к образованию на поверхности $x = l$ сплошной пленки соединения $A^{v_1} \dots A^{v_n}$. При больших временах уже необходимо учитывать наличие такой пленки.

ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА. КОАЛЕСЦЕНЦИЯ

Подчеркнем, что сказанное относится к открытой системе, когда количество каждого компонента не сохраняется, а определяется внешними условиями на границе диффузионной зоны. В случае замкнутой системы вместо граничных условий для концентраций нужно использовать законы сохранения для каждой из компонент:

$$\int \vec{drc}_i(r, t) = I_i - \sum_j \frac{v_j}{v_j} \frac{4\pi N}{3} R^3 V. \quad (22)$$

Здесь I_i - полное количество i -й компоненты в системе. Очевидно, что

$$I_i = \int_V drc_i(r, 0). \quad (23)$$

Интегрирование проводится по объему диффузионной зоны. На ее границе выполняется

условие $\left. \frac{\partial c_i}{\partial n} \right|_S = 0$. Соотношение (23) в сочетании

с условием $\left. \frac{\partial c_i}{\partial n} \right|_S = 0$ замыкает систему. Функция

Грина, входящая в (12), строится для данного граничного условия.

Поскольку поверхностная диффузия за время порядка $V^{2/3} / D_S$ (D_S - коэффициент диффузии по поверхности) выравнивает концентрации вблизи нее, можно считать c_i не зависящим от точки на поверхности. Далее за времена порядка $V^{2/3} / D_i$ устанавливается однородное по объему значение концентрации c_i , которое определяется из уравнения баланса:

$$c_i(t) = c_i(0) - \frac{v_i}{\sum_j v_j} \frac{4\pi NR^3}{3}. \quad (24)$$

Подставим (24) в (5), в результате получим уравнение для радиуса включения:

$$\prod_i c_i^{v_i}(0) \cdot \prod_i \left\{ 1 - \frac{v_i}{c_i(0)} \left[\sum_j \frac{v_j}{v_j} \frac{4\pi NR^3}{3} - \frac{RR}{D_i} \right]^{v_i} \right\} = K. \quad (24a)$$

Пользуясь условием малости объемной доли включений новой фазы и оставляя члены, линейные по величине, стоящей в квадратных скобках, получаем

$$\Delta = \hat{N}R^3 + RR\hat{M}, \quad (25)$$

где

$$\Delta \equiv \frac{1}{K} \left(\prod_i c_i^{v_i}(0) - K \right), \quad \hat{M} \equiv \sum_{i=1}^n \frac{v_i^2}{D_i c_i(0)},$$

$$\hat{N} \equiv \frac{4\pi N}{3} \sum_{i=1}^n \frac{v_i^2}{c_i(0) \sum_j v_j}.$$

Вводя $R_\infty \equiv (\Delta / \hat{N})^{1/3}$, $\xi \equiv R / R_\infty$, приводим (25) к виду:

$$\xi \dot{\xi} = \frac{\hat{N}}{\hat{M}} R_\infty (1 - \xi^3), \quad (26)$$

откуда

$$\int_0^\xi \frac{\eta d\eta}{1 - \eta^3} = \Delta^{1/3} \left(\frac{\hat{N}}{\hat{M}} \right)^{2/3} t. \quad (27)$$

Уже из (26) видно, что при малых t $\xi \sim \sqrt{t}$, а при $t \rightarrow \infty$ $R \rightarrow R_\infty$. Вычисление интеграла приводит к неявной зависимости ξ от t :

$$3\Delta^{1/3} \left(\frac{\hat{N}}{\hat{M}} \right)^{2/3} t = \ln \frac{1}{1 - \xi} + \frac{1}{2} \ln(1 + \xi + \xi^2) + \frac{\pi}{2\sqrt{3}} - \sqrt{3} \arctg \frac{1 + 2\xi}{\sqrt{3}}. \quad (28)$$

Отметим, что мы считали K не зависящим от R , т.е. по сути пренебрегли поверхностным натяжением на поверхности включения. Кроме того, мы считали заданной объемную плотность N включений новой фазы. Если учесть, что в действительности всегда есть некоторое распределение $f(R, t)$ по размерам зародышей, наличие поверхностного натяжения неизбежно приводит к процессу коалесценции, т.е. «поеданию» малых включений большими [1]. Уже поэтому N не является константой даже при гетерогенном зарождении включений, и уравнение (24) следует писать так:

$$c_i(t) = c_i(0) - \frac{v_i}{\sum_j v_j} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dR f(R, t) R^3, \quad (29)$$

а полное число включений:

$$N(t) = \int_0^\infty dR f(R, t).$$

Уравнение роста зародыша (24а) нужно переписать так:

$$\prod_i c_i^{v_i}(0) \cdot \prod_i \left\{ 1 - \frac{v_i}{c_i(0)} \left[\frac{1}{\sum_j v_j} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R^3 f(R', t) dR' + \frac{R}{D_i} \right] \right\}^{v_i} = K_0 \exp\left(\frac{2\sigma\omega}{RT}\right). \quad (29a)$$

Уравнение для функции распределения:

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \dot{R} f(R, t) = \frac{\partial}{\partial R} D_R \frac{\partial}{\partial R} \frac{a^3}{R^2} f w. \quad (30)$$

Здесь D_R - коэффициент диффузии в пространстве размеров. Смысл величины w будет пояснен далее, как и примерный вывод самого уравнения. Уравнение (30) – уравнение Фоккера-Планка в пространстве размеров. Систем (29а), (30) вместе с уравнением для \dot{R} описывают коалесценцию. Критический размер определяется из условия $\dot{R} = 0$. Положим в уравнении (29а) $R\dot{R} = 0$, получим уравнение для определения критического радиуса, тем самым замкнем систему уравнений, описывающих процесс. Будем считать выражение в квадратных скобках левой части (29а) много меньшим единицы. При малой пересыщенности критический радиус R_c велик, т.е. $\frac{2\sigma\omega}{TR_c} \ll 1$.

Можем записать

$$\frac{\prod_i c_i^{v_i}(0) - K_0}{K_0} = \frac{2\sigma\omega}{TR_c} + \left(\sum_l v_l \right)^{-1} \sum_{j=1}^n \frac{v_j^2}{c_j(0)} \frac{\prod_i c_i^{v_i}(0)}{K_0} \int_0^\infty R'^3 f(R', t) dR'.$$

В силу малой пересыщенности $\prod_i c_i^{v_i}(0) / K_0$

можно заменить единицей, тогда

$$\frac{\prod_i c_i^{v_i}(0) - K_0}{K_0} = \frac{2\sigma\omega}{TR_c} + \quad (31)$$

$$\left(\sum_l v_l \right)^{-1} \sum_{j=1}^n \frac{v_j^2}{c_j(0)} \int_0^\infty R'^3 f(R', t) dR'.$$

Это и есть уравнение для критического радиуса R_c . Для $R \neq R_c$ получаем из (29а):

$$\frac{\prod_i c_i^{v_i}(0) - K_0}{K_0} = \frac{2\sigma\omega}{TR} + \quad (32)$$

$$\left(\sum_l v_l \right)^{-1} \sum_{j=1}^n \frac{v_j^2}{c_j(0)} \int_0^\infty R'^3 f(R', t) dR' + \hat{M}R\dot{R}.$$

Приравняв правые части (31) и (32), получаем уравнение для \dot{R} :

$$R\dot{R} \frac{\hat{M}T}{2\sigma\omega} = \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right). \quad (33)$$

Введем $u \equiv R/R_c$ (согласно [1]), тогда уравнение (33) можно записать в виде

$$u^3 + R_c^3 \frac{du^3}{dR_c^3} = \frac{6\sigma\omega}{\hat{M}T} \frac{dt}{dR_c^3} (u - 1).$$

Обозначим

$$\gamma(\tau) \equiv \frac{6\sigma\omega}{\hat{M}T} \frac{dt}{dR_c^3}, \quad \tau \equiv \ln \frac{R_c^3}{R_c^3(0)}, \quad (34)$$

тогда уравнение для u можем записать так:

$$\frac{du^3}{d\tau} = \gamma(\tau)(u - 1) - u^3, \quad (35)$$

т.е. в форме, использованной в работе [1]. Из (34) следует:

$$\frac{R_c^3(0)}{R_c^3} = e^{-\tau}, \quad \frac{2\sigma\omega}{TR_c} = \frac{2\sigma\omega}{TR_c(0)} e^{-\tau/3}. \quad (36)$$

В терминах v, τ , где v - значение u в момент времени $\tau = 0$, можно переписать (31) в виде

$$\frac{\prod_i c_i^{v_i}(0) - K_0}{K_0} = \frac{2\sigma\omega}{TR_c(0)} e^{-\tau/3} + \quad (37)$$

$$\kappa e^\tau \int_{v_0(\tau)} u^3(v, \tau) \tilde{f}_0(v) dv.$$

Здесь $v_0(\tau)$ - решение уравнения $u(v_0(u), \tau) = 0$,

$$\kappa \equiv \left(\sum_l v_l \right)^{-1} \sum_{j=1}^n \frac{v_j^2}{c_j(0)} R_c^3(0). \quad (38)$$

Уравнение для $v_0(\tau)$ таково:

$$\tau = \int_0^{v_0(\tau)} \frac{d\eta^3}{\eta^3 - \gamma(\eta - 1)}. \quad (39)$$

Рассуждениями, полностью идентичными проведенным в [1], можно показать, что при больших временах

$$\lim \gamma(\tau) = 27/4, \quad (40)$$

т.е. существует «запирающая точка» $u = u_0 = 3/2$.

Для функции распределения в переменных R, t с помощью (33) получаем уравнение Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{2\sigma\omega}{\hat{M}T} \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) f = \frac{\partial}{\partial R} D_R \frac{\partial}{\partial R} \frac{a^3}{R^2} f w. \quad (41)$$

Перейдем от функции распределения $f(R, t)$ к функции распределения $\varphi(u, \tau)$. По определению $f(R, t) dR = \varphi(u, \tau) du$. Для функции $\varphi(u, \tau)$ получаем уравнение:

$$3 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} - \varphi + \gamma \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{u} \left(1 - \frac{1}{u} \right) \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} O\left(\frac{a^3}{R_c^3}\right). \quad (42)$$

Здесь $O\left(\frac{a^3}{R_c^3}\right)$ обозначает величину порядка

a^3/R_c^3 . Очевидно, что при больших временах (в режиме коалесценции) можно пренебречь в уравнении (42) второй производной по u . Покажем это. В теории зарождения оперируют с уравнением для функции распределения $F(n, t)$ от числа структурных единиц n , из которых состоит зародыш новой фазы. Под структурной единицей нужно понимать совокупность атомов реагентов, взятых в количествах соответствующих стехиометрии включения, т.е. «квазимолекул» состава $A_1^{v_1} \dots A_m^{v_m}$, где m - число компонент. Для функции $F(n, t)$ пишем уравнение

$$\frac{\partial F}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial n} (w^+ - w^-) F + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} (w^+ + w^-) F.$$

В случае однокомпонентного включения $a^3 w^+ = 4\pi R D c$, $a^3 w^- = 4\pi R D c^R$, где D - коэффициент диффузии. Очевидно, что

$$n = \frac{4\pi R^3}{3 a^3}, \quad \text{где } a \text{ - постоянная решетки (} a^3 \text{ -}$$

объем структурного элемента). По определению $F(n, t) dn = f(R, t) dR$ или

$$F(n, t) = \frac{a^3}{4\pi R^2} f(R, t), \quad \text{подставляя в уравнение}$$

для F , получаем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{D(c - c^R)}{R} f \right] = \frac{D a^3}{8\pi R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} c f / R. \quad (43)$$

В режиме коалесценции $R \sim R_c$, а $R_c \rightarrow \infty$ при

$t \rightarrow \infty$, поэтому правой частью (43) можно пренебречь. Очевидно, что и в (42) также можно пренебречь правой частью, т.е. для $\varphi(u, \tau)$ можно писать уравнение:

$$3 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} - \varphi + \gamma \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{u} \left(1 - \frac{1}{u} \right) \varphi = 0. \quad (44)$$

Уравнение (44) можно записать в форме

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial u} (\varphi \cdot g(u)) = 0, \quad (45)$$

где

$$g(u) \equiv (u - 3/2)^2 (u + 3) / (3u^2), \quad \tau \equiv 3 \ln \frac{R_c}{R_c(0)},$$

в которой оно записано в работе [1]. Исследование и решение этого уравнения приведено в цитируемой работе. В результате получается известное распределение по u :

$$\varphi(u, \tau) = \begin{cases} A e^{-\tau} \frac{e^{3^4 u^2} \exp\left(-\frac{1}{1-2u/3}\right)}{2^{5/3} (u+3)^{7/3} (3/2-u)^{11/3}}, & u < 3/2 \\ 0, & u > 3/2 \end{cases}$$

$$A^{-1} = \frac{4\pi R_c^3(0)}{Q_0} \int_0^{3/2} e^{-\psi(u)} \frac{u^3 du}{g(u)}, \quad \psi(u) \equiv \int_0^u \frac{du'}{g(u')},$$

Q_0 - полное количество компонента, деленное на стехиометрический коэффициент, т.е. Q_i/v_i .

РЕАКЦИЯ НА ЧАСТИ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ

Выше мы считали, что химическая реакция и выпадение новой фазы происходят внутри объема диффузионной зоны. Пусть теперь реакция совершается на части S_1 поверхности, ограничивающей диффузионную зону. Остальную часть поверхности, на которой заданы концентрации \bar{c}_i реагентов, обозначим через S_0 . На части поверхности S_1 концентрации c_i^s реагентов удовлетворяют закону действующих масс:

$$\prod_i (c_i^s)^{v_i} = K. \quad (46)$$

На остальной части S_0 поверхности концентрации заданы

$$c_i|_{S_0} = \bar{c}_i. \quad (47)$$

Внутри объема концентрации удовлетворяют уравнению Лапласа:

$$\Delta c_i = 0. \quad (48)$$

К граничному условию (46) нужно присоединить условия стехиометрии выпадающего соединения:

$$- D_i \frac{\partial c_i}{\partial n} \Big|_{S_1} = v_i J. \quad (49)$$

Пусть $G_d(r, r')$ - функция Грина задачи Дирихле для данной диффузионной зоны (гармоническая мера). С ее помощью можно записать решение

уравнения (48) в виде

$$c_i(r) = \int_{S_0} \bar{c}_i G_d(r, r') dS_0 + \int_{S_1} c_i^s(r') G_d(r, r') dS_1. \quad (50)$$

Подставляя в соотношения (49), получаем систему n интегральных уравнений для определения функций $c_i^s(r)$:

$$-\frac{v_i}{D_i} J = \int_{S_0} \bar{c}_i \frac{\partial G_d(r, r')}{\partial n} dS_0 + \int_{S_1} c_i^s(r') \frac{\partial G_d(r, r')}{\partial n} dS_1, \quad r \in S_1. \quad (51)$$

С их помощью выражаем $c_i^s(r)$ через J и \bar{c}_i , после чего подставляем в (46). Получаем уравнение для J . Такова схема решения задачи. Здесь две трудности: первая – нахождение функции Грина задачи Дирихле, вторая – решение интегральных уравнений (51) на двумерном многообразии S_1 .

Приведем еще одну схему решения. Формально считаем $J(r)$ известной функцией, тогда можно считать, что решение $c_i(r)$ уравнения (48) удовлетворяет на части поверхности S_0 условию (47), а на S_1 – условию (49), т. е. получаем так называемую смешанную краевую задачу. Следуя стандартному методу (см., например [7]), можно построить функцию Грина такой задачи:

$$G(M, M') = \frac{1}{4\pi |r - r'|} + U(r, r'),$$

где r – радиус вектор точки M , r' радиус-вектор точки M' . Функция $U(r, r')$ гармоническая внутри диффузионной зоны, причем

$$U(r, r') = -\frac{1}{4\pi |r - r'|}, \quad r' \in S_0.$$

На части поверхности S_1

$$\frac{\partial}{\partial n'} G(r, r') = 0,$$

т. е.

$$\frac{\partial U(r, r')}{\partial n'} = -\frac{\partial}{\partial n'} \frac{1}{4\pi |r - r'|}, \quad r' \in S_1.$$

Решение

$$c_i(r) = -\int_{S_0} \bar{c}_i \frac{\partial G}{\partial n'} dS_0 - \frac{v_i}{D_i} \int_{S_1} J(r') G(r, r') dS_1.$$

Далее полагаем $r \in S_1$, откуда

$$c_i^s = -\int_{S_0} \bar{c}_i \frac{\partial G}{\partial n'} dS_0 - \frac{v_i}{D_i} \int_{S_1} J(r') G(r, r') dS_1.$$

Подставляя в (46), получаем интегральное уравнение для $J(r)$:

$$\prod_i \left\{ 1 - \frac{v_i}{D_i \hat{c}_i} \int_{S_1} J(r') G(r, r') dS_1 \right\}^{v_i} = K / \prod_j \hat{c}_j^{v_j}.$$

Здесь

$$\hat{c}_i \equiv -\int_{S_0} \bar{c}_i \frac{\partial G}{\partial n'} dS_0.$$

Если мала относительная пересыщенность $1 - K / \prod_j \hat{c}_j^{v_j} \ll 1$, то получаем линейное уравнение для J :

$$\int_{S_1} J(r') G(r, r') dS_1 = \left(\sum_i \frac{v_i^2}{D_i \hat{c}_i} \right)^{-1} \frac{\Delta}{K},$$

$$\Delta \equiv \prod_j \hat{c}_j^{v_j} - K.$$

Наличие симметрии позволяет избавиться от необходимости строить функцию Грина. Покажем это на примере сферической области с зоной реакции в виде сегмента $\vartheta < \vartheta_0$, где ϑ – полярный угол сферической системы координат, ось OZ которой проходит через центр сегмента.

Решение уравнения $\Delta c_i = 0$:

$$c_i = \sum_{n=0}^{\infty} r^n P_n(\cos \vartheta) A_n^{(i)}.$$

Коэффициенты $A_n^{(i)}$ определяются граничными условиями. Нам заданы значения концентраций \bar{c}_i на части сферы $\vartheta > \vartheta_0$. На части $\vartheta < \vartheta_0$ концентрации нам не известны. Поскольку диффузия по поверхности быстро выравнивает концентрации, можно считать, что ни \bar{c}_i , ни $c_i^{(s)}$ не зависят от координат. В соответствии с этим концентрацию $c(R, \vartheta)$ на поверхности сферы $r = R$ можно записать в виде:

$$c_i(R, \vartheta) = c_i^{(s)} \theta(\vartheta_0 - \vartheta) + \bar{c}_i \theta(\vartheta - \vartheta_0),$$

с другой стороны,

$$c_i(R, \vartheta) = \sum_n A_n R^n P(\cos \vartheta).$$

Раскладывая $\theta(\vartheta_0 - \vartheta)$, $\theta(\vartheta - \vartheta_0)$ по полиномам Лежандра и приравнивая оба выражения для $c_i(R, \vartheta)$, получаем выражения для коэффициентов $A_n^{(i)}$:

$$A_0 = c_i^s \sin^2 \frac{\vartheta_0}{2},$$

$$A_n = -\frac{\bar{c}_i - c_i^s}{R^n} \left(n + \frac{1}{2} \right) \int_{\cos \vartheta_0}^1 P_n(x) dx.$$

Для концентрации в объеме получаем выражение:

$$c_i(r, \vartheta) = c_i^s \sin^2 \frac{\vartheta_0}{2} + \bar{c}_i \cos^2 \frac{\vartheta_0}{2} -$$

$$(\bar{c}_i - c_i^s) \sum_{n=1}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{r}{R} \right)^n P_n(\cos \vartheta) \int_{\cos \vartheta_0}^1 P_n(x) dx.$$

Согласно (49)

$$J = \frac{D_i(\bar{c}_i - c_i^s)}{v_i R} \Psi(\cos \vartheta, \cos \vartheta_0),$$

где

$$\Psi(\cos \vartheta, \cos \vartheta_0) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n(n + \frac{1}{2}) P_n(\cos \vartheta) \int_{\cos \vartheta_0}^1 P_n(x) dx =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} n P_n(\cos \vartheta) [P_{n-1}(\cos \vartheta_0) - P_{n+1}(\cos \vartheta_0)].$$

Определяя из предыдущей формулы c_i^s и подставляя в уравнение действующих масс, получаем уравнение для J :

$$\prod_i \left[1 - \frac{v_i R}{D_i \bar{c}_i \Psi(\cos \vartheta, \cos \vartheta_0)} \right]^{v_i} = \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}. \quad (51a)$$

В случае малых пересыщений

$$J = \Psi(\cos \vartheta, \cos \vartheta_0) \left(1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}} \right) \left(\sum_j \frac{v_j^2 R}{D_j \bar{c}_j} \right)^{-1}.$$

Если $K = 0$ (большое пересыщение), то

$$J = \frac{1}{R} \Psi(\cos \vartheta, \cos \vartheta_0) \cdot \min \left\{ \frac{D_i \bar{c}_i}{v_i} \right\}, \quad i = 1, \dots, n.$$

РЕАКЦИЯ НА ВСЕЙ ГРАНИЦЕ

Пусть теперь реакция идет на всей поверхности, ограничивающей диффузионную зону. Граница раздела части области, занятой выпадающей фазой и твердым раствором движется внутрь области. Реакция протекает на этой границе. Скорость реакции определяется диффузией реагентов через слой уже выпавшей фазы толщины l . На самой поверхности, где идет реакция, выполняется закон действующих масс:

$$\prod_i (c_i^s)^{v_i} = K. \quad (52)$$

Если толщина слоя соединения мала по сравнению с характерным размером области, то поток i -го компонента на поверхность реакции:

$$j_i = D_i(\bar{c}_i - c_i^s)/l, \quad (53)$$

где D_i - коэффициент диффузии в соединении.

Выполняется условие стехиометрии

$$\frac{j_i}{v_i} = \frac{j_k}{v_k} = J. \quad (54)$$

Скорость роста толщины новой фазы, очевидно, равна

$$\dot{l} = J = D_i(\bar{c}_i - c_i^s)/(v_i l).$$

Из (53) следует:

$$c_i^s = \bar{c}_i - \frac{v_i}{D_i} \dot{l}. \quad (55)$$

Подставляя в (52) получаем уравнение для $\dot{l} \equiv \dot{l}$:

$$\prod_i \left(\bar{c}_i - \frac{v_i}{D_i} \dot{l} \right)^{v_i} = K. \quad (56)$$

При $1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}} \ll 1$

$$\dot{l} = \left(\sum_i \frac{v_i^2}{D_i \bar{c}_i} \right)^{-1} \left(1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}} \right), \quad \text{т. е.}$$

$$l = \sqrt{2t} \left(\sum_i \frac{v_i^2}{D_i \bar{c}_i} \right)^{-1/2} \left(1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}} \right)^{1/2}.$$

Если $K = 0$, то скорость роста определяется из требования минимальности значения величины $\frac{D_i \bar{c}_i}{v_i}$, т. е.

$$\dot{l} = \min \left\{ \frac{D_i \bar{c}_i}{v_i} \right\}, \quad (i = 1 \dots n).$$

В случае двух компонент и $v_i = 1$ ($i = 1, 2$) для \dot{l} получаем:

$$2\dot{l} = D_1 \bar{c}_1 + D_2 \bar{c}_2 - [(D_1 \bar{c}_1 - D_2 \bar{c}_2)^2 + 4D_1 D_2 K]^{1/2}.$$

До сих пор нас не интересовал механизм транспорта реагентов с внешней поверхности на внутреннюю - границу между новой фазой и остающимся непрореагировавшим объемом сплава. Допустим, что к данному моменту образовался слой новой фазы толщиной l . Для этого мало доставить соответствующее количество реагентов к месту реакции, нужно еще удалить каким-то образом слой растворителя толщины l . Это могут сделать только вакансии. Если растворитель не удалять, возникающие напряжения остановят реакцию. Еще одна трудность заключается в том, что концентрации реагентов в соединении порядка единицы, в то время как уравнения диффузии верны для малых концентраций. Для соответствующих же вакансий можно писать уравнения диффузии, поскольку их концентрации малы. Поток вакансий равен обратному потоку соответствующего реагента. Примем следующий механизм транспорта реагентов через слой новой фазы: вакансии i -сорта образуются на внешней границе при выходе из соединения атома i -го сорта в адсорбированное состояние. При этом возможно объединение атомов разных сортов в ячейку соединения. Образовавшаяся i -вакансия, диффундируя по своей подрешетке соединения, подходит к внутренней границе. При этом она может рекомбинировать как с атомом своего сорта, так и с атомом растворителя.

Вероятность такой рекомбинации пропорциональна концентрациям «партнеров». Поскольку концентрация одноименных атомов в сплаве мала, а концентрация атомов растворителя порядка единицы, рекомбинация происходит в основном с атомами растворителя. Перешедший в I-ю подрешетку атом растворителя перемещается по ней к внешней границе и уходит из фазы в сплав. На его вакантное место в подрешетке приходит атом I сорта. Вакансия на внутренней границе, перешедшая в сплав снова переходит в какую-либо подрешетку и двигается обратно к внешней границе, где рекомбинирует с одноименным атомом. Переходя обратно в новую фазу, вакансия оставляет на своем месте атом того сорта, в чью решетку перешла. Затем все такие адсорбционные атомы соединяясь, образуют ячейку соединения на внутренней границе. Как уже говорилось, поток через соединение I реагента равен потоку соответствующих вакансий:

$$j_i = D_{iv}(c_{iv}^s - \bar{c}_{iv})/l,$$

где c_{iv}^s, \bar{c}_{iv} - концентрации вакансий на внутренней и внешней границах фазы. Эти концентрации связаны с концентрациями атомов соответствующих сортов c_i^s, \bar{c}_i в сплаве уравнениями реакции рекомбинации:

$$T \ln \bar{c}_i + \psi_i + T \ln \bar{c}_{iv} + \psi_{iv} = \mu_i, \text{ или } \bar{c}_{iv} = E_i / \bar{c}_i, \\ c_{iv}^s = E_i / c_i^s.$$

Подставляя в выражение для j_i , получаем:

$$\dot{l} = \frac{D_{iv} E_i}{v_i} \left(\frac{1}{c_i^s} - \frac{1}{\bar{c}_i} \right).$$

Используя закон действующих масс, получаем:

$$\prod_i \left(1 + \frac{v_i \bar{c}_i}{E_i D_{iv}} \dot{l} \right)^{v_i} = \frac{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}{K}.$$

Если $\frac{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}{K} - 1 \ll 1$, то

$$\dot{l} = \left(\sum_i \frac{v_i \bar{c}_i}{E_i D_{iv}} \right)^{-1} \left(\frac{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}{K} - 1 \right).$$

Рассмотренная в начале ситуация, когда внутри объема диффузионной зоны происходит рост включений новой фазы, а на его границе фаза не растет, по-видимому, маловероятна. Более близка к реальности ситуация, когда одновременно с ростом включений в объеме происходит рост сплошного слоя новой фазы на его границе. В начальный момент на границе и во всем объеме концентрации превышают порог реакции, т.е. во всем объеме и на поверхности выполняется условие:

$$\prod_i c_i^{v_i} > K.$$

В последующие моменты времени на внутренней

границе сплошного слоя новой фазы и на поверхностях включений выполняется закон действующих масс:

$$\prod_i (c_i^s)^{v_i} = K.$$

Можно, не решая диффузионную задачу, оценить предельный размер включений с помощью уравнения баланса: суммарный объем атомов всех реагентов равен объему всех включений новой фазы, т.е.

$$\sum_i v_i \bar{c}_i \omega_i V / a^3 = \frac{4\pi}{3} N R_\infty^3,$$

где ω_i - объем атома i -го компонента, R_∞ - радиус включения. Покажем, что скорость стремления радиуса включений R к своему предельному значению мажорируется экспонентой $\exp(-\lambda^* t)$, где λ^* - наименьшее из собственных значений краевых задач для всех i .

$$D_i \Delta u_k^{(i)} + (\lambda_k^{(i)})^2 u_k^{(i)} = 0, \quad u_k^{(i)}|_{r \in S} = 0. \quad (56)$$

Верхний индекс нумерует компоненты, нижний - собственные значения краевой задачи для i -го компонента. Уравнение для концентрации:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_i \Delta c_i = -v_i f, \quad f = 4\pi N R^2 \dot{R}.$$

Начальное условие: $c_i(r, 0) = \bar{c}_i$, граничное - $c_i(r, t)|_{r \in S} = c_i^s$. Решение c_i можно представить в форме:

$$c_i = c_i^s + G_i * (\bar{c}_i - c_i^s) - v_i G_i ** f.$$

Из условия стехиометрии и уравнения (2) следует:

$c_i = c_i^s + v_i \frac{R \dot{R}}{D_i}$. Здесь $c_i^s \equiv c_i^R$. Приравняв оба выражения, получаем

$$c_i^s = \bar{c}_i - \frac{v_i}{(G_i * 1)} (G_i ** f + \frac{R \dot{R}}{D_i}).$$

Воспользовавшись (3) из этого выражения получаем уравнение для R :

$$\frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}} = \prod_i \left\{ 1 - \frac{v_i}{\bar{c}_i (G_i * 1)} (G_i ** f + \frac{R \dot{R}}{D_i}) \right\}^{v_i}.$$

При малой пересыщенности это соотношение записывается так:

$$1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}} = \sum_i \frac{v_i^2}{\bar{c}_i (G_i * 1)} (G_i ** f + \frac{R \dot{R}}{D_i}) \geq$$

$$R \dot{R} \sum_i \frac{v_i^2}{D_i c_i (G_i * 1)},$$

откуда

$$\begin{aligned}
R\dot{R} &\leq \left(1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}\right) \left(\sum_j \frac{v_j^2}{D_j \bar{c}_j (G_j * 1)}\right)^{-1} \leq \\
&\leq \left(1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}\right) \frac{1}{n} (\min_i [\frac{v_i^2}{D_i \bar{c}_i (G_i * 1)}])^{-1} = \\
&= \frac{1}{n} \left(1 - \frac{K}{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}\right) \cdot \max_i \left\{ \frac{D_i \bar{c}_i}{v_i^2} (G_i * 1) \right\}, \\
(G_i * 1) &= \sum_k \exp(-\lambda_k^{(i)2} t) u_k^{(i)}(\bar{r}) \int dr' u_k^{(i)}(\bar{r}'). \quad (57)
\end{aligned}$$

При больших временах «работает» слагаемое с наименьшим $\lambda_k^{(i)}$, т. е. $\lambda^* = \min_i \{\lambda_1^{(i)}\}$, следовательно максимуму $\left\{ \frac{D_i \bar{c}_i}{v_i^2} (G_i * 1) \right\}$

соответствует экспонента $\exp(-\lambda^{*2} t)$ и $R_\infty \dot{R} \leq M \exp(-\lambda^{*2} t)$, $R_\infty = \lim R$ при $t \rightarrow \infty$, что и доказывает наше утверждение.

Мы не учитывали зависимости равновесной концентрации на границе включения от его радиуса:

$$c_i^s(R) = c_i^s(\infty) \exp\left(\frac{2\sigma\omega}{RT}\right).$$

Если пересыщенность мала, то включения практически не зарождаются, а те, что зародились – растворяются, поэтому можно думать, что рост сплошного слоя новой фазы на границе диффузионной зоны практически исключает рост включений внутри объема. Можно повторить вывод выражения для скорости роста включения с учетом поверхностного натяжения на его границе и получить уравнение для критического радиуса R_c включения:

$$\frac{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}{K} = \prod_i \left\{ 1 + \frac{2\sigma\omega}{TR_c (G_i * 1)} \right\}^{-v_i}.$$

В случае малого пересыщения

$$\frac{R_c T}{2\sigma\omega} = \left(\frac{\prod_i \bar{c}_i^{v_i}}{K} - 1\right)^{-1} \cdot \sum_j \frac{v_j}{(G_j * 1)}.$$

Поскольку

$$(G_i * 1) \sim \exp(-\lambda^2 t), \quad R_c \sim \exp(\lambda^2 t), \quad \text{т. е.}$$

быстро растет со временем. Таким образом, существующие малые включения растворяются, растут же включения большого радиуса, но их ничтожно мало, и можно их не учитывать.

ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ

Рассмотрим теперь внутреннее окисление легирующего элемента A , растворенного в нейтральной матрице, в реакции не участвующей. Постановка этой задачи несколько отличается от

постановки задач, рассмотренных ранее. Наша цель – сформулировать уравнение роста включений оксида легирующего элемента AO . По-прежнему считаем, что на поверхности включения выполняется закон действующих масс $c_A^s c_o^s = K$, c_A^s, c_o^s – концентрации элемента A и кислорода на поверхности включения. Граничное условие для элемента Φ на границе диффузионной

зоны $\left. \frac{\partial c_A}{\partial n} \right|_S = 0$ означает отсутствие обмена

элементом A с окружающей средой. Начальное условие: $c_A|_{t=0} = \bar{c}_A$. Граничное условие для кислорода на границе диффузионной зоны $c_o|_S = \bar{c}_o$. Начальное условие $c_o|_{t=0} = 0$, т. е. в начальный момент кислорода в объеме нет. Решение дифференциальной задачи для концентрации элемента A :

$$c_A = \bar{c}_A - G_A * * f,$$

где G_A – функция Грина, соответствующая

граничному условию $\left. \frac{\partial c_A}{\partial n} \right|_S = 0$. Из выражения для

скорости роста включения получаем

$$c_A = c_A^s + \frac{R\dot{R}}{D_A}, \quad \text{откуда, приравнявая находим:}$$

$$c_A^s = \bar{c}_A - G_A * * f - \frac{R\dot{R}}{D_A}. \quad (58)$$

Для концентрации кислорода получаем

$$c_o = \bar{c}_o - G_o * \bar{c}_o - G_o * * f. \quad (59)$$

Приравнявая выражению, полученному для скорости роста, находим

$$c_o^s = \bar{c}_o - G_o * c_o - G_o * * f - \frac{R\dot{R}}{D_o}. \quad (60)$$

Перемножая (58) и (60), получаем уравнение для R :

$$\begin{aligned}
\frac{K}{\bar{c}_A \bar{c}_o} &= \left[1 - \frac{1}{\bar{c}_A} G_A * * f - \frac{R\dot{R}}{D_o \bar{c}_o}\right] \left[1 - G_o * 1 - \frac{1}{\bar{c}_o} (G_o * * f) - \frac{R\dot{R}}{D_o \bar{c}_o}\right]. \quad (61)
\end{aligned}$$

Пусть $K = 0$ (большое пересыщение). В этом случае один из множителей правой части (61) равен нулю. Очевидно это второй множитель. Уравнение для R :

$$\bar{c}_o (1 - (G_o * 1)) = G_o * * f + \frac{R\dot{R}}{D_o}. \quad (62)$$

Функция Грина имеет вид:

$$G_o(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\lambda_n^2 (t - t')) v_n(\vec{r}) v_n(\vec{r}'),$$

где λ_n^2 , v_n – собственные значения и функции

уравнения (56) для кислорода. Выражение для $(G_o * 1)$ дается формулой (57).

$$G_o * * f =$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} u_n(\vec{r}) \int d\vec{r}' u_n(\vec{r}') \int_0^t \exp(-\lambda_n^2(t-t')) f(\vec{r}', t'),$$

$$f(\vec{r}, t) \equiv 4\pi N J(\vec{r}, t) \left(\int_0^1 dt' J(\vec{r}, t') \right)^{1/2}.$$

Полагая $\mu(\vec{r}, t) = \int_0^t dt' J(\vec{r}, t')$, приведем

уравнение (62) к виду:

$$\bar{c}_o \sum_{n=1}^{\infty} (1 - e^{-\lambda_n^2 t}) v_n(\vec{r}) \int d\vec{r}' u_n(\vec{r}') =$$

$$\frac{8\pi N}{3} \sum_{n=1}^{\infty} u_n(\vec{r}) \int d\vec{r}' u_n(\vec{r}') \int_0^t dt' e^{-\lambda_n^2(t-t')} \frac{\partial}{\partial t'} \mu^{3/2}(\vec{r}', t') +$$

$$\frac{1}{D_o} \frac{\partial \mu}{\partial t}.$$

Здесь мы использовали равенство $\sum_n u_n(\vec{r}) u_n(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$. При $\lambda^2 t \gg 1$ левая часть уравнения равна \bar{c}_o , т. е.

$$\bar{c}_o = \frac{8\pi N}{3} \sum_{n=1}^{\infty} u_n(\vec{r}) \int d\vec{r}' u_n(\vec{r}') \int_0^t dt' e^{-\lambda_n^2(t-t')} \frac{\partial}{\partial t'} \mu^{3/2}(\vec{r}', t') +$$

$$\frac{1}{D_o} \frac{\partial \mu}{\partial t}. \quad (63)$$

Предположим, что $\frac{\partial}{\partial t} \mu^{3/2}(\vec{r}, t)$ не зависит от t и равно $\hat{\mu}(r)$. В таком случае слагаемое

$$\frac{1}{D_o} \frac{\partial \mu}{\partial t} \sim t^{-1/3},$$

и его можно опустить. Получаем

уравнение для определения $\hat{\mu}(r)$:

$$\bar{c}_o = \frac{8\pi N}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} u_n(\vec{r}) \int d\vec{r}' u_n(\vec{r}') \hat{\mu}(\vec{r}'),$$

при этом $\mu(\vec{r}, t) = (\hat{\mu} t)^{2/3}$, $R \sim t^{1/3}$. Количество легирующего элемента A ограничено, поэтому должно выполняться уравнение баланса:

$$\frac{V}{a^3} (\bar{c}_o \omega_o + \bar{c}_A \omega_A) = \frac{4\pi N}{3} R_{\infty}^3, \quad \text{где } R_{\infty} -$$

предельный радиус включения; ω_o, ω_A - атомные объемы. Время, за которое включение достигнет своего предельного размера t_{∞} определяется из

$$\hat{\mu} t_{\infty} = \frac{3}{4\pi N a^3} (\bar{c}_o \omega_o + \bar{c}_A \omega_A).$$

При малых временах в правой части уравнения (62) можно пренебречь первым слагаемым, а в левой части разложить по t экспоненты. В результате получаем $R\dot{R} \sim t$, $R \sim t^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов // *ЖЭТФ*. 1958, т.35, в.2, с.479 – 492.
2. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов // *ФТТ*. 1959, т. 1, в.69, с.1401-1410.
3. В.В. Слезов, П.О. Мчедлов-Петросян, Л.В. Танатаров // *Металлофизика*. 1981, т.3, в.4, с.8-17.
4. П.О. Мчедлов-Петросян, Л.В. Танатаров // *ЖТФ*. 1981, т.51, в.7, с.1345-1355.
5. В.В. Слезов, П.О. Мчедлов-Петросян, Л.В. Танатаров // *Металлофизика*. 1982, т. 4, в.2, с.10-17.
6. В.В. Слезов, П.О. Мчедлов-Петросян, Л.В. Танатаров // *ФММ*. 1982, т.54, в.3, с.430-438.
7. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. *Уравнения математической физики*. М.: «Наука», 1972.

ПРО РІСТ НОВОЇ ФАЗИ У ПЕРЕСИЧЕНОМУ ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ ОБМЕЖЕНОГО ОБ'ЄМУ

Л.В. Танатаров, І.В. Танатаров

За допомогою деякого загального методу досліджуються задачі реактивної дифузії у багатокомпонентному перенасиченому твердому розчині обмеженого об'єму. Зміст методу в використанні закону діючих мас для концентрацій реагентів на поверхнях, де іде реакція. Вирази для цих концентрацій одержуються з рівнянь росту випадваючої фази, або з рівнянь для потоків реагентів на включення. Показано, що можливо або збільшення розміру включень, або зростання шару нової фази на поверхні дифузійної зони. Досліджуються як відкриті системи, де концентрації реагентів задано на поверхні дифузійної зони, так і замкнуті, коли задана повна кількість даного компоненту, а обмін з зовнішньою середою заборонено. В останньому випадку задача зводиться до відомої задачі про коалесценцію.

ABOUT NEW PHASE GROWTH IN SUPERSATURATED SOLID SOLUTION IN RESTRICTED VOLUME

L.V. Tanatarov, I.V. Tanatarov

A certain general method is used in this work in order to consider problems of reactive diffusion in multicomponent oversaturated solid solution of a limited volume. The essence of the method applied is in the use of the law of mass action for the concentrations of reagents at the surfaces where the reaction takes place. The expressions for these concentrations are derived from the equations of growth of the layer of precipitate phase caused by the reaction or from the equations for the fluxes of reagents for inclusion. It is shown that either the growth of inclusions or the growth of the layer of the new phase at the boundary of the diffused zone is possible. The opened systems for which the concentration of reagents is set at the boundary of the diffused zone as well as the closed systems for which the total amount of the given constituent is set and their exchange with the environment is prohibited are discussed. In the second case the problem reduces to the well-known problem of coalescence.