

535.343.1

**ДИФфуЗИОННЫЙ РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ****В. В. Слезов, В. В. Сагалович****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	67
2. Теория диффузионного распада однокомпонентных твердых растворов . . . . .	71
2.1. Постановка задачи . . . . .	71
2.2. Эволюция критических размеров . . . . .	73
2.3. Асимптотика функции распределения . . . . .	76
3. Теория диффузионного распада многокомпонентных растворов . . . . .	86
3.1. Основная система уравнений и ее решение . . . . .	87
3.2. Области сосуществования фаз . . . . .	93
3.3. Выпадение выделений нестехиометрического состава . . . . .	96
4. Сравнение с экспериментом . . . . .	97
5. Заключение . . . . .	100
Список литературы . . . . .	103

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Широкое использование в различных областях науки и техники (от физики полупроводников до фотографии, материаловедения и химической технологии) многокомпонентных дисперсных систем стимулировало интенсивные исследования протекающих в них диффузионных процессов. Поскольку свободная энергия находящегося в метастабильном состоянии пересыщенного твердого раствора, диаграмма равновесия которого имеет ограниченную растворимость одного или нескольких компонентов, больше свободной энергии равновесных фаз, в таком твердом растворе с течением времени происходит явление диффузионного распада — образование и последующий рост областей новых фаз в виде различных химических соединений (или отдельных элементов) из числа растворенных компонентов, обуславливая переход системы в равновесное гетерофазное состояние.

Диффузионный распад многокомпонентных твердых растворов часто оказывается решающим во многих важных процессах и явлениях, таких, как ползучесть композиционных дисперсно-упрочненных материалов в условиях действия высоких температур и облучения, рекристаллизация гетерогенных структур, размерная и термическая нестабильность конструкционных и деформируемых материалов, процессах, протекающих при зародышеобразовании и росте кристаллов в многокомпонентных системах, спекании, горячем прессовании и др. Распад может быть исключительно полезным, составляя, например, основу технологии формирования стареющих сплавов, но может представлять и серьезнейшую опасность в ухудшении свойств материалов вследствие нежелательного роста различных дефектов в процессе эксплуатации, фактически определяя ресурс материала (свеллинг, деградация полупроводников и т. д.)

На практике макродефекты часто специально вводят в реальные структуры для придания им нужных свойств. В настоящее время материаловеды

все чаще ищут решение проблемы создания современных материалов с необходимым комплексом предельных свойств на пути реализации гетерогенных структур с мелкодисперсными выделениями других фаз. Так, основная идея широко применяемых дисперсно-упрочненных материалов состоит в использовании преднамеренно вводимых включений второй фазы в качестве стопоров движущихся в процессе деформирования дислокаций. Выделения частиц второй фазы играют решающую роль в формировании необходимых характеристик высокопрочных сталей, жаропрочных сплавов на основе никеля, кобальта, алюминия и др. различных композиционных материалов. Особое значение при этом приобретают вопросы термической стабильности структуры этих материалов, отсутствие значительного роста частиц, что является необходимым условием сохранения высоких механических и других характеристик при этих температурах.

Диффузионный распад является тем процессом, который приводит к образованию в твердом теле гетерогенных структур с определенным объемным распределением макродефектов или к нежелательному нарушению оптимизированных структур. Этим, собственно, и определяется та огромная роль, которую играют процессы диффузионного распада в формировании и эволюции различных свойств твердых тел (электрических, оптических, механических и др.). Без учета распределения, взаимодействия и кинетики таких дефектов невозможно дать правильную физическую картину поведения реальных материалов в условиях внешних воздействий и, следовательно, невозможно научно обоснованно программировать создание материалов с улучшенными параметрами и оптимизировать их эксплуатационные характеристики. Поэтому построение последовательной кинетической теории, адекватно описывающей эволюцию различного рода макродефектов, и широкие экспериментальные исследования этой эволюции представляют первостепенную задачу многих разделов физики твердого тела, материаловедения и технологии.

В природе существует бесчисленное множество дисперсных систем, которые в начальный момент времени характеризуются совершенно различными распределениями макродефектов по размерам. Поэтому полное теоретическое описание эволюции произвольных дисперсных систем кажется неразрешимой задачей тем более, что в подавляющем большинстве случаев начальное распределение макродефектов, как правило, неизвестно. Оказалось, однако, что любые дисперсные системы в условиях диффузионного распада независимо от их начального состояния асимптотически по времени переходят в единственное в соответствующих переменных состояние, определяемое лишь действующим внутри системы механизмом массопереноса. Именно этот фундаментальный вывод в корне меняет ситуацию и позволяет заранее предсказать асимптотические состояния дисперсных систем на поздней стадии диффузионного распада.

Образование новых фаз в процессе диффузионного распада пересыщенных твердых растворов может происходить по двум принципиально различным механизмам: путем спинодального распада или путем флуктуационного зарождения и последующего роста дискретных областей новых фаз<sup>1-5</sup>. При спинодальном распаде исходный раствор спонтанно распадается на два твердых раствора с одинаковыми структурами и близкими параметрами решеток, не требуя образования зародышей новой фазы. Спинодальный распад происходит во всем объеме раствора при непрерывном уменьшении свободной энергии системы.

При распаде по второму механизму образование новых фаз, сопровождающееся общим снижением свободной энергии, на начальных стадиях распада не будет происходить из-за энергетически невыгодного эффекта появления поверхности раздела до тех пор, пока не возникнут жизнеспособные выделения, размер которых больше некоторого критического<sup>6</sup>. Поэтому процесс распада в этом случае первоначально носит флуктуационный харак-

тер и определяется флуктуационным образованием закритических выделений. Развитие таких представлений о процессе зародышеобразования связано главным образом с именами Фольмера, Вебера, Беккера и Дёринга <sup>7,8</sup>. В предположении, что зародыши образуются не путем внезапной большой флуктуации, а в результате большого числа мелких флуктуаций и рассматривая в качестве элементарных процессов, изменяющих размер зародыша, процессы присоединения или испарения одного атома, ими впервые сформулирована кинетическая задача для случая стационарного зарождения из пересыщенного пара и получено выражение для потока зародышей в пространстве размеров. Я. И. Френкелем <sup>9</sup> был сделан важный вывод о том, что выделения новой фазы присутствуют и в стабильной системе в виде так называемых равновесных гетерофазных флуктуаций.

Дальнейшим существенным продвижением явилась фундаментальная работа Я. Б. Зельдовича <sup>10</sup>, в которой рассмотрена общая задача об образовании выделений новой фазы в метастабильной системе. Полученное им кинетическое уравнение для функции распределения по размерам выделений новой фазы имеет вид уравнения Фоккера — Планка с двумя коэффициентами, выраженными через вероятности переходов, связанных с изменением числа атомов (молекул) в выделении на единицу. В определении этих вероятностей и состоит главная задача в описании кинетики распада метастабильной системы. Существующая связь между входящими в кинетическое уравнение коэффициентами, полученная в <sup>10</sup> из требования с распределением равновесных гетерофазных флуктуаций, позволяет свести задачу об описании распада к нахождению одного из коэффициентов, например скорости роста выделений, если известно распределение равновесных гетерофазных флуктуаций <sup>11,12</sup>. Особенно плодотворно применение такого подхода для малых выделений. Ограничения для случая больших выделений связаны с тем <sup>13,14</sup>, что при росте (растворении) вокруг выделений имеются градиенты концентраций растворенных веществ, в то время как функция распределения равновесных гетерофазных флуктуаций находится в рамках термодинамики в предположении однородности раствора вокруг выделений.

Работы <sup>7-10</sup> легли в основу классической теории зарождения. В рамках этой теории описание кинетики распада метастабильной системы основано на кинетическом уравнении типа Фоккера — Планка для функции распределения по размерам выделений новой фазы и уравнениях материального баланса. Специфика рассматриваемой системы проявляется в структуре вероятностей переходов, посредством которых определяются коэффициенты кинетического уравнения.

В процессе диффузионного распада метастабильной системы, распадающейся по механизму образования зародышей новой фазы, можно выделить три стадии. Рассмотрим кристалл, пересыщенный точечными дефектами, обуславливающими диффузионный массоперенос (атомами растворенного вещества при росте выделений других фаз из перенасыщенного твердого раствора, вакансиями и межузельными атомами при росте пор и дислокационных петель, атомами растворенного газа при росте газонаполненных пузырьков и т. д.). Начальная стадия распада, когда перенасыщение точечными дефектами достаточно велико, характеризуется интенсивным образованием жизнеспособных зародышей макродефектов, размер которых больше критического (в дальнейшем под макродефектом будем понимать выделения второй фазы, поры, дислокационные петли, газонаполненные полости, у которых хотя бы один размер является макроскопическим). На этой стадии количество вещества в зародышах мало по сравнению с заданным, и пересыщение практически постоянно. Исследование кинетики диффузионного распада на этой стадии в рамках классических представлений <sup>7-10</sup>, как уже отмечалось, примыкает к микроскопической теории и сводится к вычислению установившегося потока зародышей макродефектов в пространстве размеров. Хотя сама система уравнений при этом довольно проста, поскольку

можно пренебречь действием поверхностного натяжения, решение на этой стадии существенно зависит от механизмов зародышеобразования. Определенные успехи достигнуты в описании гомогенного зарождения и переходной стадии<sup>15,16</sup>. Гетерогенное же зарождение решающим образом определяется начальным распределением иницирующих зародышеобразование дефектов и не допускает пока полного теоретического описания.

Переходная стадия распада наступает тогда, когда количество вещества в новой фазе сравнимо с начальным, и перенасыщение начинает падать. На этой стадии число выделений практически постоянно, а объем новой фазы увеличивается в основном за счет роста выделений<sup>15,17</sup>.

Наконец, на третьей более поздней стадии диффузионного распада, когда зародыши достигают достаточно больших размеров и к ним применимы макроскопические понятия, а перенасыщение становится малым, определяющую роль начинают играть действие поверхностного натяжения и законы сохранения точечных дефектов, формирующие крайне своеобразную кинетику роста макродефектов. Впервые эта стадия распада была обнаружена в 1900 г. Оствальдом<sup>18</sup>. Она характеризуется тем, что в дисперсных системах на поздней стадии распада средний размер макродефектов увеличивается в результате диффузионного массопереноса вещества от частиц меньшего размера к частицам большего размера (большие частицы «поедают» малые), что обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Флуктуационное возникновение новых зародышей на этой стадии, разумеется, практически исключено, поскольку они должны иметь макроскопические размеры. Между макродефектами возникает существенное «диффузионное» взаимодействие, связанное с тем, что каждый макродефект «чувствует» самосогласованное диффузионное поле точечных дефектов, определяемое всем ансамблем макродефектов. Этот факт очевидным образом связан с законами сохранения точечных дефектов в твердом растворе и макродефектах.

Явление это получило название «созревание оствальдовского типа» или чаще «коалесценция», хотя последний термин, по существу, неправилен. Распад на этой поздней стадии, обусловленный диффузионным взаимодействием макродефектов, многократно исследовался теоретически<sup>19-22</sup>, однако обычно приводились решения неполной системы уравнений, приводящие к функциям распределения макродефектов по размерам, для которых не выполняется закон сохранения точечных дефектов. В рамках такого неполного описания невозможно выявить особенности кинетики дисперсной системы.

Последовательная теория эволюции дисперсных систем на поздней стадии диффузионного распада впервые была построена в работах<sup>23-25</sup>. Оказалось, что учет закона сохранения точечных дефектов, приводящий к существенно нелинейной кинетике, определяет трансформацию любой начальной функции распределения макродефектов по размерам в единственную универсальную функцию распределения, зависящую от действующего внутри системы механизма массопереноса. Таким образом, в работах<sup>23-25</sup> впервые было предсказано и теоретически обосновано существование устойчивого асимптотического состояния дисперсных систем, характеризуемого универсальной функцией распределения. Следствием этого является своеобразие кинетики роста ансамбля макродефектов, средний размер  $\bar{R}$  которых изменяется со временем при больших временах по «закону  $t^{1/3}$ », т. е.  $\bar{R} \sim t^{1/3}$  (в случае, когда массоперенос контролируется объемной диффузией точечных дефектов), вместо привычного параболического закона, характерного для диффузионных процессов.

Впоследствии было доказано<sup>26-29</sup>, что асимптотические состояния дисперсных систем проявляются и в случае действия других механизмов массопереноса (путем зернограничной диффузии, диффузии по дислокационной сетке и др.). Обобщение теории распада на многокомпонентные дисперсные

системы выполнено в <sup>30-35</sup>. Оказалось, что и в таких сложных системах на поздней стадии распада формируется универсальная в соответствующих переменных функция распределения макродефектов по размерам, одна и та же для выделений всех фаз, асимптотически выживающих в процессе конкурентного роста.

Различные аспекты проблемы диффузионного распада однокомпонентных и многокомпонентных пересыщенных твердых растворов рассмотрены в ряде работ <sup>36-71</sup>.

Заметим, что рост макродефектов возможен также в результате диффузионного движения их как целого в различных силовых полях с последующим слиянием при непосредственном контакте. Вопросы эти детально проанализированы Я. Е. Гегузиным и М. А. Кривоглазом <sup>57</sup> и нами затрагиваться не будут.

В данном обзоре рассмотрено современное состояние важного раздела физической кинетики — теории диффузионного распада многокомпонентных дисперсных систем на поздней стадии, обусловленной диффузионным взаимодействием макродефектов, когда можно пренебречь возможностью флуктуационного образования жизнеспособных зародышей новой фазы, а пересыщение точечными дефектами монотонно убывает.

## 2. ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННОГО РАСПАДА ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Последовательная теория диффузионного распада многокомпонентных дисперсных систем должна дать ответы на следующие вопросы: указать, какие фазы стабильны в процессе диффузионного распада, определить границы областей сосуществования этих фаз, описать эволюцию характеристик выделений сосуществующих фаз (функций распределения макродефектов по размерам, их числа, среднего размера и т. д.) и дать пределы применимости принятых приближений.

Для того чтобы лучше понять основные закономерности диффузионного распада многокомпонентных твердых растворов на поздней стадии и существо метода анализа сложных систем нелинейных уравнений, описывающих такой распад, вначале подробно рассмотрим простейший случай диффузионного распада однокомпонентного твердого раствора, а именно, позднюю стадию процесса, контролируемого объемной диффузией растворенного компонента <sup>23-25</sup>.

В дальнейшем под макродефектами будем понимать выделения частиц второй фазы, хотя все результаты могут быть перенесены (с соответствующими поправками) на другие типы макродефектов.

### 2.1. Постановка задачи

При формулировке задачи будем рассматривать большие однородные системы, в которых отсутствуют макроскопические диффузионные потоки, а форму выделений для простоты считать сферической.

Равновесная концентрация  $c_R$  у поверхности выделений радиуса  $R$  определяется известным соотношением Гиббса — Томсона

$$c_R = c_\infty + \frac{\alpha}{R}, \quad (2.1)$$

где  $c_\infty$  — концентрация насыщенного твердого раствора,  $\alpha = 2\sigma c_\infty v/kT$ ,  $\sigma$  — межфазная поверхностная энергия,  $v$  — объем атома растворенного вещества.

Следовательно, равновесная концентрация растворенного вещества у поверхности малых выделений больше, чем у поверхности больших выделений, и, таким образом, появляется поток растворенного компонента от

малых выделений в матрицу и из матрицы к большим выделениям. Пренебрегая «взаимодействием» между выделениями в полидисперсном ансамбле (что законно в силу малости отношения среднего размера выделений к среднему расстоянию  $\bar{l}$  между ними,  $\bar{R} \ll \bar{l}$ ), получим для диффузионного потока растворенного вещества на единицу площади поверхности выделений в приближении самосогласованного диффузионного поля

$$J_R = -D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R}.$$

Возможность использования приближения самосогласованного поля определяется малостью  $\bar{R}\bar{l} \sim Q_0^{1/3} \ll 1$ , где  $Q_0$  — начальное относительное количество вещества в выделениях. Отметим, что даже при  $Q_0^{1/3} \ll 1$  эффективный учет распределения выделений качественно не меняет вида диффузионного потока.

Изменение объема выделения определяется подводом растворенных атомов в единицу времени к его поверхности:

$$\frac{d(4/3)\pi R^3}{dt} = -4\pi R^2 J_R = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R},$$

и, следовательно, для изменения радиуса выделения со временем

$$\frac{dR}{dt} = D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R}.$$

Для вычисления  $\partial c / \partial r$  нужно решить соответствующую диффузионную задачу:

$$\frac{dc}{dr} = D\Delta c, \quad c|_{r=R} = c_R, \quad c|_{R=\infty} = \bar{c}.$$

Легко видеть, что при условии малости начального пересыщения,  $\Delta_0 = \bar{c}_0 - c_\infty \ll 1$ , для нахождения потока  $J_R$  достаточно решить стационарную диффузионную задачу. В самом деле, отношение характерного времени установления стационарного диффузионного потока растворенного компонента у поверхности выделения  $\tau_{\text{диф}} \sim \bar{R}^2/D$  к характерному времени изменения выделения

$$\tau_{\text{хар}} \sim \frac{\bar{R}}{D \partial c / \partial r} \sim \frac{\bar{R}^2}{D\Delta_0}$$

есть

$$\frac{\tau_{\text{диф}}}{\tau_{\text{хар}}} \sim \Delta_0 \ll 1.$$

Решая стационарное уравнение диффузии ( $\partial c / \partial t = 0$ ), получим окончательно

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left( \Delta - \frac{\alpha}{R} \right). \quad (2.2)$$

Очевидно, что эта формула справедлива и в том случае, если пересыщение есть функция времени при условии, что характерный масштаб изменения пересыщения со временем будет значительно больше времени установления стационарного потока у выделения. Отметим, что граничное условие на поверхности выделения предполагает установление локального термодинамического равновесия у его поверхности. Это справедливо опять-таки при малых скоростях роста выделения или, другими словами малом пересыщении  $\Delta_0 \ll 1$ .

Как видно из (2.2), при каждом пересыщении  $\Delta$  существует критический радиус  $R_k = \alpha/\Delta = 2\sigma v c_\infty / kT (c - c_\infty)$ , при котором выделение находится в равновесии с твердым раствором ( $dR/dt = 0$ ), причем при  $R > R_k$  выделение растёт, а при  $R < R_k$  — растворяется. Этот очевидный факт и является

причиной «поедания» малых выделений крупными. Само пересыщение  $\Delta(t)$ , а с ним и  $R_k(t)$  меняются со временем.

Теперь запишем полную систему уравнений, описывающую диффузионный распад однокомпонентной системы. Первое из этих уравнений — уравнение непрерывности в пространстве размеров для функции распределения выделений выпавшей фазы по размерам  $f(R, t)$  в данный момент времени

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left( f \frac{dR}{dt} \right) = 0, \quad (2.3)$$

$$f|_{t=0} = f_0(R),$$

а  $dR/dt$  определяется (2.2). Второе уравнение — уравнение сохранения вещества в выпавшей фазе и в твердом растворе

$$\Delta_0 + q_0 = Q_0 = \Delta + q, \quad (2.4)$$

где

$$q = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f(R, t) R^3 dR$$

— количество атомов в выпавшей фазе ( $v_0$  — объем на атом в выпавшей фазе), а  $Q_0$  — полное начальное количество атомов вещества, с включением начального количества атомов в выделениях  $q_0$  на единицу объема. Функция распределения (2.3) нормирована на число частиц в единице объема, так что

$$N = \int_0^\infty f dR$$

— число выделений в единице объема.

Уравнения (2.3), (2.4) составляют полную систему для отыскания асимптотического решения при заданном начальном условии, когда флуктуационным образованием зародышей фазы можно пренебречь.

Отметим, что в уравнении (2.3) удержан только гидродинамический член. На самом деле, конечно, это выражение приближенное, и можно написать уравнение типа Фоккера — Планка со следующими членами разложения по малому параметру  $\alpha/\bar{R}$  в потоке  $dR/dt$ . Эти поправки, казалось бы, могут быть весьма значительны в области, где  $dR/dt$  очень мало. Однако в силу того, что пересыщение монотонно убывает, эта область все время перемещается, и выделения данного размера попадают в эту область только на очень короткое время. В таких условиях диффузионный член не играет существенной роли. Это будет видно особенно ясно при переходе к относительным переменным.

## 2.2. Эволюция критических размеров

В дальнейшем удобнее пользоваться относительными\* переменными ( $u, \tau$ ),  $u = R/R_k = R\Delta/\alpha$ , и вместо пересыщения ввести  $x = \Delta_0/\Delta(t)$ . Уравнения (2.3), (2.4) примут каноническую форму, если в качестве «времени» выбрать величину  $\tau = \ln x^3$ , которая для достаточно больших времен, когда пересыщение мало и убывает, дает однозначную связь с обычным временем  $t$ . В этих переменных для  $du/d\tau$  из (2.2) получим

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

$$\gamma = \gamma(\tau) = \frac{3D}{\alpha^3} \left( \frac{d}{dt} \frac{1}{\Delta^3} \right)^{-1}; \quad (2.5)$$

здесь

$$3\Delta \frac{d}{dt} \frac{1}{\Delta} = \frac{d\tau}{dt}.$$

Для функции распределения по относительным размерам  $\varphi(u, \tau)$  имеем  $\varphi(u, \tau) du = f(R, t) dR$ , и соответственно уравнение непрерывности (2.3) примет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u} \left( \varphi \frac{du}{d\tau} \right) = 0, \quad (2.6)$$

$$\varphi|_{\tau=0} = \varphi_0(v),$$

где

$$v = u|_{\tau=0} = \frac{R\Delta_0}{\alpha},$$

а уравнение сохранения вещества (2.4) —

$$1 = \frac{\Delta_0}{Q_0} e^{-\tau/3} + \kappa e^{\tau} \int_0^{\infty} \varphi(u, \tau) u^3 du, \quad (2.7)$$

где

$$\kappa = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{Q_0} \frac{\alpha^3}{\Delta_0^3}.$$

Зная характеристику (2.5), как известно, можно записать точное решение (2.6) в виде  $\varphi(u, \tau) = \varphi_0(v) dv/du$ , где  $v = v(u, \tau)$  и есть характеристика (2.5). Закон сохранения вещества запишется в виде

$$1 - \frac{\Delta_0}{Q_0} e^{-\tau/3} = \kappa e^{\tau} \int_{v_0(\tau)}^{\infty} \varphi_0(v) u^3(v, \tau) dv, \quad (2.8)$$

где  $v_0(\tau)$  — решение уравнения  $u(v_0, \tau) = 0$ , т. е.  $v_0(\tau)$  — нижняя граница первоначальных размеров выделений, не растворившихся к моменту  $\tau$ .

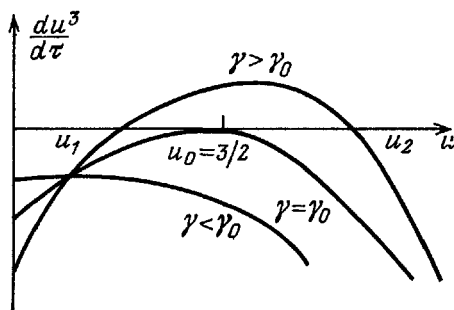


Рис. 1. Уравнение движения  $du^3/d\tau = f(u)$  при различных значениях  $\gamma$ .

Введение относительных переменных  $(u, \tau)$  очень важно, так как в этих переменных, начиная с некоторого момента времени, всегда имеет место упорядоченное растворение выделений, а функция распределения в данный момент времени определяется асимптотикой начальной функции распределения. Это позволяет провести анализ сложной нелинейной системы уравнений, описывающих диффузионный распад. Уравнения (2.5) — (2.7) представляют полную систему для определения асимптотики критических размеров.

Неизвестной функцией в этих уравнениях является  $\gamma(\tau)$ , и они могут быть использованы для ее определения, т. е. в конечном счете для определения  $\Delta(t)$ , а значит, и  $R_k(t)$ .

Существует три возможности для асимптотического поведения  $\gamma(\tau)$  при  $\tau \rightarrow \infty$ : 1)  $\gamma(\tau) \rightarrow \infty$ ; 2)  $\gamma(\tau) \rightarrow \text{const}$ ; 3)  $\gamma(\tau) \rightarrow 0$ . Анализ этих возможностей начнем со случая  $\gamma \rightarrow \text{const}$ . В зависимости от значения  $\gamma$  график скорости  $du^3/d\tau = f(u)$  может касаться оси абсцисс (при  $\gamma = \gamma_0 = 27/4$ ), либо проходить ниже оси (при  $\gamma < \gamma_0$ ), либо иметь участок положительных значений (при  $\gamma > \gamma_0$ ) (рис. 1).

а) В случае  $\gamma \geq \gamma_0$  все точки, находящиеся слева от  $u_1$ , движутся налево и исчезают, достигая начала координат. Все точки, находящиеся справа от  $u_1$ , движутся к точке  $u_2$  и асимптотически приближаются к ней слева или справа. Поэтому интеграл, стоящий в правой части (2.8), стремится при  $\tau \rightarrow \infty$  к постоянному значению

$$J_0 = u_2^3 \int_{u_1}^{\infty} f_0(v) dv,$$



а суммарный объем вещества в выделениях, стоящий в правой части, возрастает как  $e^\tau$  ( $q = \kappa J_0 e^\tau \rightarrow \infty$ ), и уравнение (2.8) не удовлетворяется. Если учесть, что постоянное значение  $\gamma > \gamma_0$  достигается лишь асимптотически, то это не меняет сделанных утверждений: следует лишь сместить начало отсчета времени и выражение  $f_0(v)$  отнести к тому моменту, когда  $\gamma(\tau)$  уже близко к своему асимптотическому значению.

б) В случае  $\gamma < \gamma_0$  все точки движутся влево, и за конечное время достигают начала координат. К моменту  $\tau$ , как следует из (2.5), растворяются все выделения, первоначальный размер которых меньше  $v_0(\tau)$ , определяемого из уравнения

$$\int_0^{v_0(\tau)} \frac{3u^2 du}{u^3 - \gamma(u-1)} = \tau.$$

При  $\tau \gg 1$  имеем  $v_0(\tau) = e^{\tau/3}$ . Поэтому суммарный объем выделений будет определяться «хвостом» первоначального распределения:

$$q(\tau) = \kappa e^\tau \int_{e^{\tau/3}}^{\infty} f_0(v) u^3(v, \tau) dv \sim \kappa \int_{e^{\tau/3}}^{\infty} f_0(v) u^3 dv \rightarrow 0,$$

$$f_0(v) > \frac{1}{v^n}, \quad \text{при } v \rightarrow \infty, \quad n > 4.$$

В этом случае  $q(\tau)$  стремится к нулю, и уравнение (2.8) снова не имеет решения. В случаях  $\gamma \rightarrow \infty$  и  $\gamma \rightarrow 0$  аргументация, проведенная соответственно для  $\gamma > \gamma_0$  и  $\gamma < \gamma_0$ , лишь усиливается. Следовательно, должен быть исследован лишь случай  $\gamma(\tau) = \gamma_0 = 27/4$ . Прежде всего, заметим, что при точном равенстве  $\gamma = \gamma_0$  все точки, лежащие справа от точки касания  $u_0 = 3/2$ , двигаясь влево, не могут пересечь точку касания  $u_0$ , называемую «запирающей точкой» и «застевают» в ней. Поэтому, как и в случае  $\gamma > \gamma_0$ , уравнение (2.8) не может быть удовлетворено ( $q(\tau) \sim e^\tau \rightarrow \infty$  при  $\tau \rightarrow \infty$ ). Это означает, что выражение  $\gamma(\tau)$  должно стремиться к  $\gamma_0$  снизу, т. е.

$$\gamma = \gamma_0 (1 - \varepsilon^2(\tau)), \quad \varepsilon^2(\tau) \rightarrow 0, \quad \tau \rightarrow \infty.$$

При этом точки, подходящие справа к  $u_0$ , все медленнее «просачиваются» через область запирающей точки  $u_0 = 3/2$ . Скорость этого просачивания определяется значением  $\varepsilon(\tau)$ , которое, как и  $\gamma(\tau)$ , должно быть определено из уравнения (2.8) и уравнения движения (2.5). Такой вид функции  $\gamma(\tau)$  обязателен для упорядоченного движения выделений справа налево в относительных размерах, что соответствует  $du/dt < 0$  для всех  $u$ . В противном случае не будет «просачивания» в пространстве размеров выделений справа в область слева от запирающей точки  $u_0 = 3/2$ , а так как  $R_n(t) = \alpha/\Delta \rightarrow \infty$  при  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\Delta \rightarrow 0$ , то количество вещества в выделениях будет неограниченно возрастать, что невозможно. «Просачивание» должно быть таким, чтобы успела сформироваться функция распределения по размерам, которая удовлетворяет условию баланса вещества.

Отметим, что для значений  $\gamma > \gamma_0 = \text{const}$  формально можно подобрать бесконечным числом способов специальные начальные условия, которые обращали бы в нуль  $du/dt$  в точке  $u = u_0$ . При этом можно получить бесконечное число решений, удовлетворяющих как уравнению непрерывности, так и балансу вещества. Однако если учесть флуктуации, то это означает, что есть определенная вероятность появления выделений справа от  $u_0$ , что сразу приводит к нарушению баланса вещества. Поэтому все такие решения (для  $\gamma > \gamma_0 = \text{const}$ ) неустойчивы и не имеют физического смысла.

В<sup>23</sup> показано, что количество вещества справа за запирающей точкой  $u_0$  пренебрежимо мало. Если полностью пренебречь этим количеством вещества, то это значит, что одновременно с  $\varepsilon^2(\tau)$  нужно  $f$  положить равной нулю.

Такое приближение мы называем нулевым гидродинамическим приближением. Следовательно, в нулевом приближении на самом деле существует единственное устойчивое решение, соответствующее  $\gamma = \gamma_0$ . Поскольку в этом приближении скорость  $du/d\tau$  должна иметь нуль второго порядка, то, учитывая, что  $\varepsilon^2(\tau) = 0$ , можно сразу определить асимптотические значения величин  $u_0$  и  $\gamma_0$ , а с ними асимптотику критических размеров и пере-  
сечения:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \tau} \right|_{u=u_0} = 0; \quad \left. \frac{\partial (du/d\tau)}{\partial u} \right|_{u=u_0} = 0, \quad (2.9)$$

откуда получим уже известные нам значения  $u_0 = 3/2$  и  $\gamma_0 = 27/4$ . Соответственно для критического размера из (2.5) имеем, учитывая, что  $R_k = \alpha/\Delta$ ,

$$R_k^3 = R_{k0}^3 + \frac{4}{9} Dat, \quad \Delta = \left( \frac{4}{9} \frac{D}{\alpha^2} t \right)^{-1/3}, \quad (2.10)$$

где  $R_{k0}$  — критический размер, который имеет система на стадии, когда распад можно описать асимптотическими уравнениями. Легко показать, что всегда  $\bar{R} \sim R_k$ , а для массопереноса путем объемной диффузии  $\bar{R} = R_k$ <sup>69,70</sup>, и мы приходим к «закону  $t^{1/3}$ », определяющему кинетику эволюции ансамбля частиц, т. е. на поздней стадии диффузионного распада куб среднего размера частиц изменяется пропорционально времени. Многочисленные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о выполнении этого закона в подавляющем большинстве исследованных случаев диффузионного распада<sup>71</sup>. Некоторые примеры приведены в разделе 4. Сравнение с экспериментом показывает<sup>71</sup>, что «закон  $t^{1/3}$ » является довольно мощным и выполняется даже за пределами области применимости теории (при  $\bar{R} \sim \bar{l}$ ).

Уравнения (2.10), полученные в нулевом приближении, являются асимптотически точными. Детальное рассмотрение<sup>61</sup> позволяет найти поправки к «закону  $t^{1/3}$ », которые, естественно, зависят от параметров, определяющих асимптотику начальной функции распределения  $f_0$ . Относительное значение этих поправок быстро убывает по мере роста  $\tau$ , и нулевое приближение (2.10) с течением времени становится все более точным.

Развитый в работе<sup>61</sup> метод позволяет построить итерационный процесс для нахождения поправок к  $R_k$  для любых асимптотик начальных функций распределения и различных механизмов массопереноса.

Таким образом, теория позволяет полностью описать кинетику эволюции среднего размера макродефектов в дисперсной системе на поздней стадии диффузионного распада.

### 2.3. Асимптотика функции распределения

Как уже указывалось, в нулевом приближении  $\gamma = \gamma_0$  и  $\varphi(u, \tau) = 0$   $u > u_0 = 3/2$ . Обозначим

$$\frac{du}{d\tau} = -g(u) = \frac{1}{3u^2} \left( u - \frac{3}{2} \right) (u + 3),$$

и, как видно, уравнение непрерывности (2.6) имеет асимптотическое решение

$$\varphi = \begin{cases} \frac{1}{g(u)} \chi(\tau + \psi), & u \leq \frac{3}{2}, \\ 0, & u > \frac{3}{2}, \end{cases} \quad (2.11)$$

где

$$\psi = \int_0^u \frac{du}{g(u)} = \frac{4}{3} \ln(u + 3) + \frac{5}{3} \ln\left(\frac{3}{2} - u\right) + \frac{1}{1 - (2/3)u} - \ln \frac{3^3 e}{2^{5/2}},$$

а  $\chi$  — некоторая произвольная функция, подлежащая определению из условия сохранения вещества, которое в этом приближении (пренебрегая членом  $e^{-\tau/3} \ll 1$ ) имеет вид

$$\kappa e^{\tau} \int_0^{3/2} \chi(\tau + \psi) \frac{u^3}{g(u)} du = 1. \quad (2.12)$$

Отсюда

$$\chi = A \exp [ - (\tau + \psi) ],$$

где

$$A = \left( \kappa \int_0^{3/2} e^{-\psi} \frac{u^3}{g(u)} du \right)^{-1} = \frac{3Q_0}{4\pi R_{K0}^3 \cdot 1,1} \approx 0,22 \frac{Q_0}{R_{K0}^3}.$$

Если ввести  $P(u) du$  — вероятность для частицы иметь размер между  $u$  и  $u + du$ , тогда

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{11/3}} \frac{u^3 \exp \{ -1/[1 - (2/3)u] \}}{(u+3)^{7/3} [(3/2) - u]^{11/3}}, & u \leq u_0 = \frac{3}{2}, \\ 0, & u > u_0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Количество выделений в единице объема есть

$$N(\tau) = \int_0^{3/2} \varphi(u, \tau) du = A e^{-\tau} = \left( \frac{3}{2} \right)^{2/3} A \frac{R_{K0}^3}{R_K^3}. \quad (2.14)$$

Эти формулы полностью определяют асимптотическое распределение выделений по размерам и во времени. График плотности вероятности  $P(u)$ , определяемой (2.13), изображен на рис. 2, а. Таким образом, мы получили один

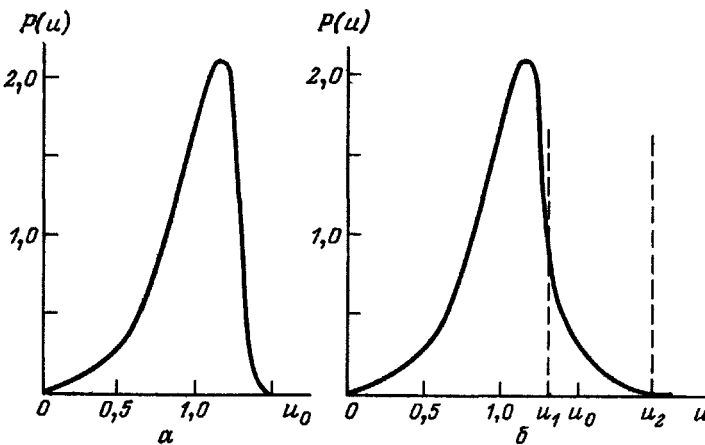


Рис. 2. Универсальная функция распределения.  
а — Нулевое приближение (2.14). б — Первое приближение

из важнейших результатов теории — на поздней стадии диффузионного распада формируется универсальная, не зависящая от начальных условий функция распределения выделений по размерам. В области размеров  $R \geq \geq (3/2) \bar{R}$  функция распределения в нулевом приближении равна нулю. Такой неизменный вид ее сохраняется вплоть до тех пор, пока система не придет в равновесие. Другими словами, в процессе распада с течением времени, а именно на поздней стадии распада любая дисперсная система «забывает» о своем начальном состоянии и переходит в устойчивое асимптотическое одинаковое для всех систем состояние (в относительных переменных

$(u, \tau)$ ), характеризующее универсальной функцией распределения, зависящей лишь от действующего внутри системы механизма массопереноса. В размерных же переменных  $(R, t)$  функция распределения непрерывно изменяется во времени. Поэтому естественно, что обнаружить это своеобразное состояние экспериментально (см. обзор <sup>71</sup>) удалось лишь после того, как оно было впервые предсказано теоретически в работе <sup>23</sup>. Впоследствии Вагнер <sup>26</sup> получил результаты (2.10), (2.13) более простым и наглядным, но менее строгим методом. Используемый им эвристический подход является незамкнутым, так как заведомо предполагается существование асимптотического решения в форме (2.11), где можно выделить члены, зависящие только от времени и только от размера, что далеко не очевидно.

Результаты (2.10), (2.13), (2.14) получены в нулевом гидродинамическом приближении. Однако в этом приближении нельзя исследовать динамику формирования универсальной функции распределения и ее связь с начальным распределением. Нельзя также получить функцию распределения в области запирающей точки  $u_0$  и за ее пределами, вычислить более точное асимптотическое поведение со временем пересыщения раствора и определить момент времени  $\tau_0$ , начиная с которого с приемлемой точностью допустимо применение асимптотического во времени описания диффузионного распада. Все эти величины тесно связаны со структурой начальной функции распределения.

В работе <sup>61</sup> развит метод, который дает возможность получить строгое уравнение, связывающее  $\varepsilon^2(\tau)$  со структурой начального распределения  $f_0$  и определить как  $\varepsilon^2(\tau)$ , так и функцию распределения при всех размерах, в том числе и за запирающей точкой  $u_0$ .

Поведение  $\varepsilon^2(\tau)$ , как подробно исследовано в <sup>61</sup>, определяется поведением начальной функции распределения при достаточно больших размерах. При  $\tau \rightarrow \infty$   $\varepsilon^2(\tau) \rightarrow 0$ , поскольку с увеличением  $\tau$  при упорядоченном движении справа налево все более отдаленные области начальной функции распределения, которая является убывающей функцией своего аргумента  $f_0(R) \leq \leq 1/R^n$ , где  $n > 4$  при  $R \rightarrow \infty$ , формируют функцию распределения в данный момент времени слева от запирающей точки, дающей основной вклад в баланс вещества. Действительно, так как  $du/d\tau < 0$ , с увеличением времени все меньше остается частиц справа от запирающей точки, и поэтому они должны медленнее «просачиваться» через область трансформации около запирающей точки, чтобы все избыточное вещество успело осесть на них. Это означает, что функция распределения будет самосогласованным образом «сгущаться».

Для асимптотик  $f_0$ , убывающих быстрее, чем степенная функция, например экспоненциальная асимптотика

$$f_0(R) = \frac{A}{R^n} \exp\left(-\frac{R-R_0}{r_0}\right)^m \quad (m > 0, R \rightarrow \infty),$$

область трансформации быстро становится пренебрежимо малой и вырождается в точку  $u_0$ .

Для более точного определения функции распределения при всех размерах (в том числе и за запирающей точкой для  $u > u_0$ ) необходимо, вообще говоря, найти решение уравнения характеристики при произвольной функции  $\varepsilon^2(\tau)$ , и тогда граничные условия приведут к функциональному уравнению для определения вида  $\varepsilon^2(\tau)$ . Такую программу в общем виде аналитически осуществить невозможно. Как показано в <sup>61</sup>, асимптотики физических начальных функций распределения, убывающих с увеличением размеров, таковы, что позволяют развить итерационную процедуру, когда можно точно или с достаточной точностью свести дело к решению обыкновенных уравнений для определения  $\varepsilon^2(\tau)$  и соответственно нахождения характеристики, а с ней и функции распределения при всех размерах для достаточно общих начальных условий. Вычисленная более точным методом (в первом гидро-

динамическом приближении) функция распределения (см. рис. 2, б) слева от области трансформации при  $u \leq u_*$  полностью совпадает с универсальным распределением, полученным выше (2.13) в нулевом приближении. Справа же от области трансформации функция распределения существенно зависит от асимптотики начальной функции распределения, которая формирует убывающий со временем «хвост» за запирающей точкой  $u_0$ . Чем слабее асимптотика начальной функции распределения, тем больше вещества находится в «хвосте» функции распределения и при тем больших временах наступает поздняя стадия диффузионного распада<sup>61</sup>. Причина появления «хвоста» состоит в том, что система еще не полностью «забыла» начальную функцию распределения, и эта «память» проявляется в «хвосте» при  $u > u_0$ .

На этот результат следует обратить внимание. Довольно часто на гистограммах экспериментально наблюдают большие выделения за запирающей точкой  $u_0 = 3/2$  (при  $u \gtrsim 2$ )<sup>71</sup>. Теория же в нулевом приближении предсказывает (2.13) отсутствие выделений с размерами  $R > (3/2) \bar{R}$ , на основании чего некоторые исследователи даже делают заключение о несправедливости теории.

Еще раз подчеркнем, что в теоретической функции распределения «хвост» отсутствует лишь в нулевом приближении в том состоянии, куда система придет асимптотически через какое-то (для некоторых систем, возможно, и довольно длительное) время. Разработанные теорией методы<sup>61</sup> позволяют не только с любой точностью построить «хвост» функции распределения, но и восстановить, при необходимости, по известному «хвосту» начальное распределение  $f_0$ .

Точность, с которой находится «хвост» функции распределения при  $u > u_1$ , определяется, как и должно быть, только точностью нахождения характеристики. Вообще говоря, особенно уточнять «гидродинамическое» приближение не имеет смысла, так как более существенным со временем станут локальные флуктуации концентрации у выделений. Это связано главным образом с непосредственным диффузионным взаимодействием («столкновениями») выделений новой фазы, которые могут находиться на расстояниях, меньших их размеров. Учет этого обстоятельства приводит к образованию добавочного «хвоста» функции распределения при  $u > u_0$ , который определяется в основном функцией распределения при  $u < u_0$ .

Отметим, что максимум функции распределения не совпадает с точкой, в которой скорость роста является наибольшей, а смещен влево. Это связано с тем, что в любом приближении функция распределения при  $u > u_0$  является убывающей. Поэтому, «просочившись» через область запирающей точки  $u_0$ , она успевает принять максимальное значение только на некотором расстоянии от  $u_0$ , которое также практически не зависит от начальных условий при  $\tau \rightarrow \infty$ .

До сих пор рассматривался распад пересыщенного твердого раствора, когда массоперенос между макродефектами осуществляется путем объемной диффузии. Многими экспериментами доказано (см., например,<sup>71</sup>), что в зависимости от внешних условий и структуры материала преимущественным механизмом массопереноса может быть зернограничная диффузия, диффузия по дислокационной сетке или вдоль дислокаций, либо кинетика может контролироваться скоростью перехода фазовой границы точечными дефектами, другими словами, скоростью образования связей на растущей поверхности макродефекта. Поэтому рассмотрение вопроса о возможности существования в дисперсной системе устойчивого асимптотического состояния, если процесс роста выделений контролируется какими-либо другими механизмами массопереноса точечных дефектов, имеет важное значение.

В работах<sup>26,27,29,64</sup> показано, что полная система уравнений, описывающих позднюю стадию диффузионного распада, контролируемого различными механизмами массопереноса, во всех случаях остается такой же, как и для массопереноса через объем, и дается уравнениями (2.3), (2.4). Различие

заключается лишь в выражении для скорости роста, определяемой действующим механизмом массопереноса, которая в общем виде дается выражением

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_n a^{n-3}}{R^{n-3}} \left( \Delta - \frac{\alpha}{R} \right). \quad (2.15)$$

Оказывается<sup>34,69,70</sup>, что метод решения нелинейных систем типа (2.3), (2.4), изложенный выше, полностью приложим ко всем задачам подобного рода, поле скоростей которых представимо в виде (2.15). Используя этот метод, можно получить значения всех параметров распада ( $P_n(u)$ ,  $R_K$ ,  $u_0$ ,  $\gamma_0$ ) для конкретных механизмов массопереноса (для определенных значений  $n$ ),

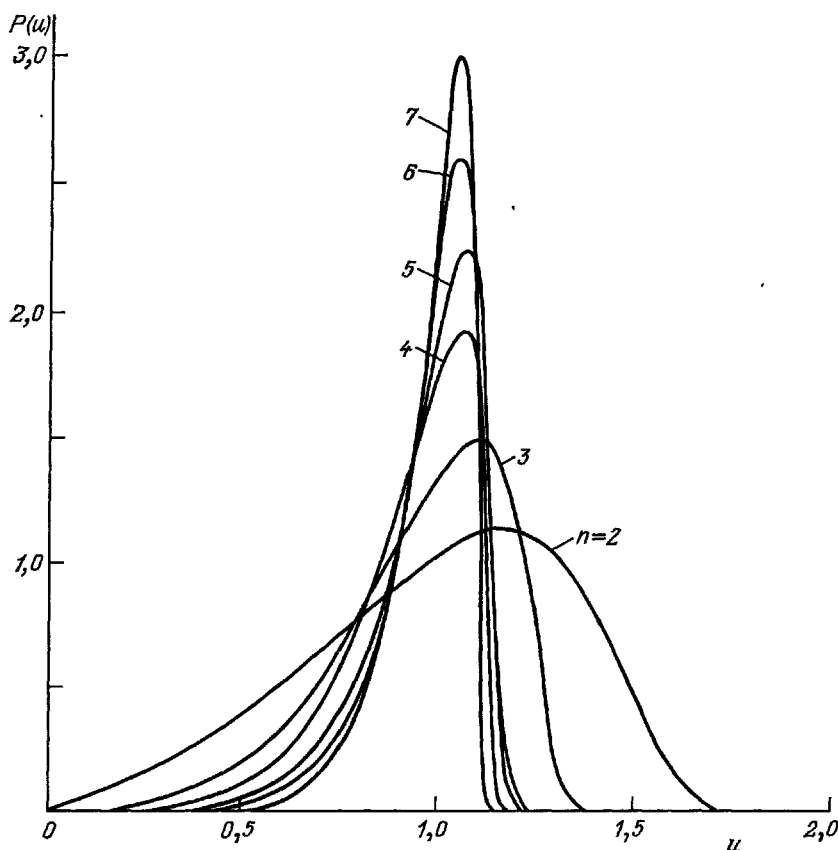


Рис. 3. Функции распределения, соответствующие различным механизмам массопереноса (при разных значениях  $n = 2 - 7$  (см. таблицу))

которые даны в таблице. На рис. 3 приведены протабулированные функции распределения для различных механизмов массопереноса. Следовательно, и в случае действия других механизмов массопереноса, отличных от массопереноса путем объемной диффузии, в дисперсной системе существуют устойчивые асимптотические состояния, характеризующиеся универсальными функциями распределения, не зависящими от начальных условий и определяемыми лишь действующими механизмами массопереноса. Такие состояния, однако, являются промежуточными, поскольку в процессе эволюции система окончательно переходит в наиболее устойчивое асимптотическое состояние, определяемое массопереносом путем объемной диффузии.

В реальной ситуации могут одновременно действовать несколько выделенных механизмов массопереноса. Например, наряду с объемной диффузией возможен перенос по границам зерен, блоков, дискационными линиями. Отметим, что все эти механизмы «работают» одновременно для всех выделений

Параметры диффузионного распада для различных механизмов массопереноса

Контролирующий механизм	$n$	$u_0$	$\gamma_0$	$\bar{u} = \frac{\bar{R}}{R_K}$	$R_K = f(t)$	$P_n(u)$	Литература
Реакция на межфазной поверхности	2	2	4	$\frac{8}{9}$	$R_K^2 = R_{K0}^2 + \frac{1}{2} \frac{2\sigma n_0 v^2 c_{\infty} k \Phi}{kT} t$	$\begin{cases} \frac{24 e^3 u}{(2-u)^5} [-6/(2-u)], & u \leq u_0 \\ 0, & u \geq u_0 \end{cases}$	26
Объемная диффузия	3	$\frac{3}{2}$	$\frac{27}{4}$	1,00	$R_K^3 = R_{K0}^3 + \frac{4}{9} \frac{2\sigma n_0 v^2 c_{\infty} D_0}{kT} t$	$\begin{cases} \frac{3^{3/2}}{2^{5/3}} u^3 \exp \left[ -1 \left( 1 - \frac{2u}{3} \right) \right] \\ (3+u)^{7/3} \left( \frac{3}{2} - u \right)^{11/3}, & u \leq u_0 \\ 0, & u \geq u_0 \end{cases}$	28
Зернограничная диффузия	4	$\frac{4}{3}$	$\frac{256}{27}$	1,03	$R_K^4 = R_{K0}^4 + \frac{27}{64} \frac{2\sigma n_0 v^2 c_{\infty} D_0}{kT} t$	$\begin{cases} \left( \frac{3}{4} \right)^4 u^3 \exp \left( \frac{2}{4-3u} \right) \exp \left[ -\frac{1}{6\sqrt{2}} \operatorname{arctg}^{-1} \frac{u+(4/3)}{4/3\sqrt{2}} \right] \\ \left( \frac{4}{3} - u \right)^{13/6} \left( u^3 + \frac{8}{3}u + \frac{16}{3} \right)^{23/12}, & u \leq u_0 \\ 0, & u \geq u_0 \end{cases}$	27
Диффузия по дислокационной сетке	5	$\frac{5}{4}$	$\frac{3425}{256}$	1,09	$R_K^5 = R_{K0}^5 + \frac{256}{625} \frac{2\sigma n_0 v^2 c_{\infty} D_0}{kT} t$	В элементарных функциях интеграл не берется. Вычисляется численными методами, как и в случае общего $n$	29
	$n$	$\frac{n}{n-1}$	$\frac{n^n}{(n-1)^{n-1}} = nu^{n-1}$	$\int_0^{u_0} u P_n(u) du$	$R_K^n = R_{K0}^n + \frac{n}{u_0} \frac{D_0 2\sigma n_0 v^2 c_{\infty}}{kT} t$	$\begin{aligned} P_n(u) &= e^{-\psi_n(u)} \\ \psi_n(u) &= \int_0^u \frac{du}{g_n(u)} \\ g_n(u) &= -\frac{du}{dx} = \frac{1}{nu^{n-1}} [\gamma_0(u-1) - u^n] \end{aligned}$	69, 70

новой фазы, так как в результате их диффузионного взаимодействия на поздней стадии выживают только те из них, которые растут наиболее быстро.

Метод решения уравнений, описывающих диффузионный распад при одновременном действии нескольких механизмов массопереноса, был развит в работе <sup>56</sup>. Полная система уравнений для определения характеристик диффузионного распада при одновременном действии нескольких механизмов отличается от соответствующей системы (2.3), (2.4) видом поля скоростей (2.15), в правой части которого вместо множителя  $D_n a^{n-3}/R^{n-2}$  стоит функция  $A(R, t)$ , содержащая слагаемые, обусловленные какими-либо выделенными механизмами массопереноса. Все они пропорциональны  $(a/R)^n$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ). Важно, что при  $R \rightarrow \infty$   $D(R) \rightarrow D_0$ , и все потоки пропорциональны  $(\bar{c} - c_R)$ . Следовательно, в общем виде  $dR/dt = f(\bar{c} - c_R, R, t)$ . Пользуясь малостью  $\bar{c} - c_R$ , можно записать:

$$\frac{dR}{dt} \approx A(R, t) (\bar{c} - c_R). \quad (2.16)$$

$A(R, t)$  — довольно сложная функция. Ее асимптотическое поведение для выделений очень малого размера определяется скоростью образования химических связей на поверхности выделения; при этом  $A = \text{const}$  <sup>56</sup>. Для более крупных выделений  $A(R, t)$  представляет собой сумму вкладов от каждого из действующих механизмов массопереноса.

Наименее быстро убывающее слагаемое пропорционально  $a/R$  и обусловлено массопереносом с помощью объемной диффузии, т. е. окончательная асимптотика диффузионного распада определяется механизмом массопереноса путем объемной диффузии. Таким образом,  $A(R, t)$  в этом случае имеет вид

$$A(R, t) = \frac{1}{R} \left( a_1 + \frac{b_1}{R} + \dots \right).$$

Константы  $a_1, b_1, \dots$  связаны с усредненными по углам компонентами тензоров коэффициентов диффузии, определяющих действующие механизмы массопереноса, коэффициентов поверхностного натяжения, а также тензора напряжений, возникающих при росте выделений новой фазы. Для изотропного случая  $a_1, b_1, \dots$  для конкретных механизмов определены в таблице.

Таким образом, если при диффузионном распаде в дисперсной системе возможно одновременное действие нескольких механизмов массопереноса, то в процессе эволюции система непрерывно будет переходить из одного промежуточного асимптотического состояния в другое. При этом в зависимости от иерархии механизмов массопереноса функция распределения проходит ряд асимптотических форм (табл. I) и окончательно ( $t \rightarrow \infty$ ) трансформируется к виду, соответствующему механизму объемной диффузии. В процессе такого перехода изменяется положение запирающей точки, а с ней и кинетика изменения критических размеров выделений.

Используя этот метод, в работе <sup>65</sup> проведена обработка гистограмм <sup>85</sup> в предположении, что кинетика роста мелкодисперсных выделений, исследованных в <sup>85</sup>, контролируется массопереносом посредством объемной диффузии и химической реакцией на границе выделения — матрица. Точный вид теоретических функций распределения  $P(u, u_0)$  при различных значениях параметров, характеризующих вклад различных механизмов массопереноса, рассчитан на ЭВМ. Как видно из рис. 4, при определенных значениях этих параметров можно получить значительно лучшее согласие теоретической функции  $P(u, u_0)$  с экспериментальными данными, чем для случая одного выбранного механизма массопереноса.

В гидродинамическом приближении, как показано выше, асимптотически исчезает «хвост» функции распределения ( $\varphi(u, \tau) = 0$   $u > u_0$ ). Многочисленные экспериментальные исследования показывают <sup>71</sup>, что в то время, как «закон  $t^{1/n}$ » хорошо выполняется, экспериментально наблюдаемые распре-



деления во многих случаях шире, чем предсказываемые теорией, при этом часто наблюдают выделения с относительными размерами, существенно большими чем  $u_0$ <sup>66</sup>, образующими за запирающей точкой довольно протяженный «хвост». Одна из причин появления «хвоста», связанная с трансформацией начальной функции распределения в универсальную, уже обсуждалась нами. Рассмотрим теперь еще одну возможность формирования «хвоста»

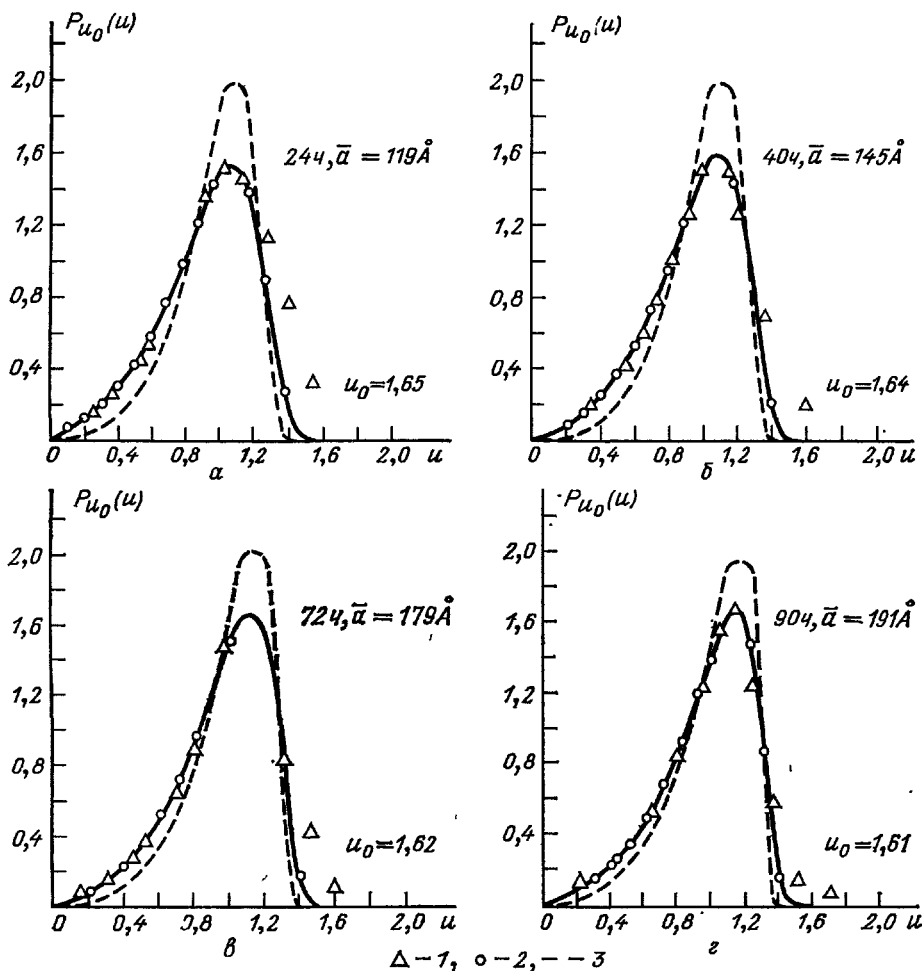


Рис. 4. Сравнение гистограмм с теоретическими функциями распределения.

1 — экспериментальные данные <sup>24</sup> (Ni — 6,35 Al, 625 °C), 2 — теоретическая функция распределения при одновременном действии двух механизмов массопереноса, 3 — универсальная функция  $P(u)$  (2.13).  
Для рис. а —  $t_a > t_b > t_r$

вследствие значительной объемной доли выделений. Полученные выше результаты справедливы, строго говоря, когда объемная доля выделений стремится к нулю и средний размер выделений существенно меньше среднего расстояния между ними  $\bar{R} \ll \bar{l}$ . Уравнения (2.5), (2.6) соответствуют, как уже отмечалось, «гидродинамическому» приближению в пространстве размеров. Уравнение (2.5) выражает поле скоростей  $du/d\tau = -g(u, \tau)$  в каждый момент времени в зависимости от значения пересыщения  $\Delta(\tau)$ . Тем самым не учитываются локальные флуктуации концентрации вблизи растущего или растворяющегося выделения, благодаря которым скорость в действительности не равна в точности своему среднему значению  $-g(u, \tau)$ . Это обстоятельство может быть учтено с помощью механизма «столкновений» между выделениями<sup>24</sup>. Основной идеей этого механизма является непосредственное слияние

выделений, находящихся на расстояниях порядка их размеров, что связано с пространственными флуктуациями расстояний между выделениями на начальной стадии зародышеобразования (подчеркнем, что расстояния между

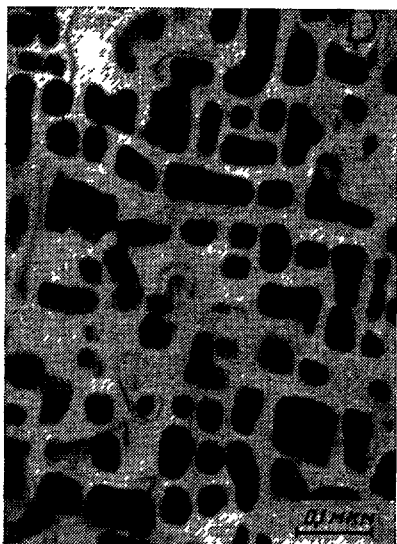


Рис. 5. Экстракционные реплики выделений NiAl в сплавах Ni — 49 ат. % Co — 12 ат. % Al<sup>68</sup>

центрами выделений при этом остаются фиксированными, и движение выделений как целого исключено). То, что такой механизм может иметь место в реальной ситуации, ясно демонстрирует рис. 5. Из физических соображений, а также из анализа, проведенного в разделе 2.2, следует ожидать<sup>24</sup> уменьшения значения  $\gamma$  по сравнению с  $\gamma_0$  в результате учета столкновений, так как выделения, перебрасываемые столкновениями через запирающую точку, должны иметь возможность просочиться обратно. Применяя метод последовательных приближений для решения уравнений (2.5), (2.6), можно показать<sup>24</sup>, что учет столкновений приводит к некоторому изменению функции распределения в области запирающей точки и появлению за ней экспоненциально убывающего бесконечно протяженного «хвоста» порядка  $Q_0$ .

В работе<sup>68</sup> были использованы численные методы реализации на ЭВМ итерационной процедуры вычисления интеграла столкновений<sup>24</sup>. Полученные результаты очень наглядно показали, что при учете объемной доли с помощью «столкновений» скорость изменения среднего размера выделений остается пропорциональной  $t^{1/3}$ , как в нулевом приближении, но константа скорости увеличивается с ростом объемной доли. При изменении объемной доли

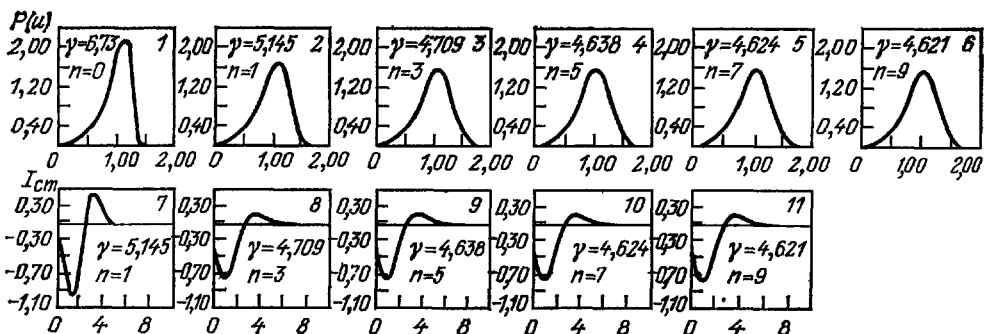


Рис. 6. Вычисление функции распределения  $P(u)$  (а) и интеграла столкновений  $J_{ст}$  (б) с использованием итерационного процесса<sup>24</sup>.  
Объемная доля  $Q_0 = 0,2$ ;  $n$  — число итераций<sup>68</sup>

до 60% константа скорости возрастает примерно вдвое. Здесь же приведено влияние объемной доли на изменение параметра  $\gamma$  (после 12 итераций).

На рис. 6 приведены результаты вычисления функции распределения  $P(u)$  и интеграла столкновений  $J_{ст}$  с использованием описанного выше итерационного процесса. По мере увеличения числа итераций  $n$  функция распределения смещается в область больших значений  $u$ ; при этом часть вещества «перебрасывается» «столкновениями» в область за запирающую точку  $u_0 = 3/2$ , что ведет к появлению «хвоста» распределения. С увеличени-

ем числа итераций все более уточняются поправки к «хвосту», хотя, естественно, они становятся все меньше (рис. 6) в связи с хорошей сходимостью итерационного процесса.

Функция распределения существенно зависит от объемной доли выделений  $Q_0$ , становясь более широкой и симметричной (поскольку наибольшие изменения происходят в окрестности запирающей точки). С ростом  $Q_0$  увеличивается величина «хвоста» распределения. Легко объяснимым становится наличие на экспериментальных гистограммах выделений большого радиуса, поскольку при учете «столкновений» верхней границы размеров в принципе не существует, хотя, безусловно, вероятность возникновения больших выделений за запирающей точкой резко уменьшается с ростом их размеров.

В работах <sup>43,50,64</sup> рассматривался учет объемной доли на процесс распада твердых растворов, но все внимание в них было направлено на уточнение «гидродинамической» скорости роста. Основные предположения, которые делаются в этих работах для получения влияния на рост данного выделения остальных, довольно произвольны и не самосогласованы. Причем следует отметить, что, как бы ни уточнялась «гидродинамическая» скорость роста, в этом приближении нельзя получить протяженных «хвостов» функции распределения, поскольку в этом приближении всегда существует запирающая точка. Очевидно, что определенное влияние объемной доли на скорость роста выделений имеется, и оно может дать существенное количественное изменение функции распределения по размерам, не меняя ее качественного характера. Наиболее последовательно и самосогласованным образом эту скорость можно получить, объединяя приближение «сферы влияния» <sup>62</sup> и приближение «эффeктивной среды» <sup>50</sup>.

В предыдущем рассмотрении не учитывался ряд факторов, оказывающих влияние на кинетику диффузионного распада, — упругие напряжения, возникающие при росте выделений, анизотропия выделений и матрицы и т. д. В работе <sup>24</sup> показано, что учет многих из них сводится лишь к перенормировке коэффициентов диффузии и пересыщения, однако в безразмерных переменных это не меняет ни вида функции распределения, ни выводов о ее устойчивости. Роль напряжений, конечно, может быть существенно более сложной, чем изложено в <sup>24</sup> для выделений сферической формы, например, если твердый раствор и выпадающее выделение анизотропны. Экспериментально довольно часто наблюдают выделения в виде игл, пластин, эллипсоидов и др. В этом случае на форму растущего выделения влияет относительное расположение кристаллографических осей и матрицы. Поскольку расположение этих осей случайно, то имеется распределение выделений не только по размерам, но и по форме. В этом случае  $\varphi(u, \tau)$  зависит еще от параметров, характеризующих форму. При этом уравнение непрерывности (2.6) не изменяется. В правой же части уравнения (2.7) добавляется интегрирование по параметрам формы. Уравнение (2.5) зависит от этих параметров, а кривые, соответствующие ему на плоскости  $(du^3/d\tau, u)$ , заполняют целую полосу. Если выделения анизотропны, но растут подобным образом, то, используя анализ, изложенный в разделе 2.2, можно показать, что полоса асимптотически подходит сверху к оси  $u$ . Все выделения, за исключением выделений с формой, соответствующей верхнему краю полосы, имеют конечную отрицательную скорость и со временем исчезают. Остаются лишь выделения одной, наиболее выгодной формы, для которых справедливы все предыдущие выводы.

Диффузионный рост в ионных кристаллах, стеклах и других неметаллических системах имеет ряд особенностей по сравнению с распадом в металлических матрицах <sup>59,71</sup>. Для ионных кристаллов важным может оказаться влияние на процесс роста наличия заряда у диффундирующих частиц и появление электрических полей внутри материала. Учет этого обстоятельства, как показано в работе <sup>44</sup>, ведет к существенной деформации функции распределения и даже к появлению «двугорбых» распределений.

### 3. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННОГО РАСПАДА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Перейдем теперь к рассмотрению поздней стадии диффузионного распада многокомпонентных твердых растворов. Этот случай является наиболее общим и наиболее интересным практически, поскольку подавляющее большинство реальных материалов представляет собой пересыщенные многокомпонентные твердые растворы, в которых при определенных условиях эксплуатации выпадают выделения различных фаз, определяющие свойства таких материалов. Теория эволюции выделений этих фаз в процессе диффузионного распада построена в <sup>30-35</sup>. Как будет видно из дальнейшего, условия квазитермодинамического равновесия распределяют вещество компонентов наиболее выгодным образом по фазам и определяют области их сосуществования, а действительное поверхностное натяжения приводит к универсальному в нулевом приближении (по  $\alpha^s/\bar{R}^s \ll 1$ , где  $\bar{R}^s$  — средний размер выделений  $s$ -й фазы,  $\alpha^s$  — величина, пропорциональная поверхностному натяжению  $s$ -й фазы) распределению по размерам выделений сосуществующих фаз.

На ранней стадии диффузионного распада рост выделений зависит от предыстории материала, а при достаточно больших временах формируется функция распределения выделений по размерам, не зависящая от начального распределения, которая в силу нелинейности процесса становится универсальной в нулевом приближении. Поправки, зависящие от начальных условий, уменьшаются по мере развития процесса распада. Начальные условия определяют также время выхода на асимптотику по времени. Выход на асимптотику можно определить сравнением теоретической и экспериментальной функции распределения или по выходу на насыщение любого свойства материала, чувствительного к концентрации примесей в твердом растворе (дилатометрия, параметры решетки, электросопротивление и т. д.).

Рассмотрим  $N$ -компонентный твердый раствор, в котором в результате распада может образовываться  $k$  различных фаз (химических соединений) из компонентов, присутствующих в растворе. Возможность сосуществования различных фаз в матрице определяется соотношением начальных концентраций компонентов, образующих те или иные фазы, и термодинамической выгодностью этих фаз. Из всех химических соединений, которые возможны в данной многокомпонентной системе, могут быть стабильны лишь те, для которых раствор пересыщен. Это условие является необходимым, и при малых концентрациях компонентов ( $c_i^0 \ll 1$ ), когда к протекающим химическим реакциям применим закон действующих масс, его можно записать в виде

$$\sum v_i^s \mu_i^s = \ln \frac{\prod_i (c_i^0)^{v_i^s}}{k_\infty^s} > 0, \quad (3.1)$$

где  $c_i^0$  — начальная концентрация в твердом растворе  $i$ -го компонента,  $k_\infty^s$  — константа равновесия  $s$ -й химической реакции,  $v_i^s$  и  $\mu_i^s$  — стехиометрический коэффициент и химический потенциал  $i$ -го компонента  $s$ -фазы. В этом случае, если фазы, образующиеся в системе, не содержат общих компонентов, условие (3.1) является и достаточным, т. е. рост выделений различных фаз будет протекать независимо. Если же в фазах имеются общие компоненты, то оказывается, что хотя по отдельным компонентам для некоторых фаз раствор вначале был пересыщенным, в процессе распада возможно перераспределение вещества по фазам, и для этих фаз раствор станет ненасыщенным. Поэтому соотношение (3.1) в этом случае является лишь необходимым условием для отбора тех фаз, выделения которых способны к дальнейшему конкурентному росту в процессе диффузионного распада.

### 3.1. Основная система уравнений и ее решение

Полная система уравнений, описывающая процесс диффузионного распада в  $N$ -компонентной системе, образующей  $k$  фаз стехиометрического состава, включая чистые компоненты и соединения с материалом матрицы, состоит из  $k$  уравнений непрерывности (3.2),  $N$  законов сохранения вещества компонентов (3.3),  $\sum_s n^s = k$  стехиометрических соотношений для диффузионных потоков  $J_{iR}^s$  и  $k$  законов действующих масс (3.5):

$$\frac{\partial f^s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} (f^s v_R^s) = 0, \quad (3.2)$$

$$\frac{d\bar{c}_i}{dt} + \sum_{s_i} \frac{4\pi}{n_0} \int_0^\infty f^s R^2 J_{iR}^s dR = 0, \quad (3.3)$$

$$\frac{J_{iR}^s}{v_i^s} = \frac{J_{i'R}^s}{v_{i'}^s}, \quad (3.4)$$

$$\prod_{i=1}^k (c_{iR}^s)^{v_i^s} = k_R^s, \quad (3.5)$$

где  $f^s(R, t)$  — функция распределения выделений  $s$ -го химического соединения (фазы) в матрице,  $\sum_{s_i}$  означает сумму по всем фазам, содержащим  $i$ -й компонент,

$\bar{c}_i$  — средняя концентрация  $i$ -го компонента в твердом растворе в данный момент времени,  $c_{iR}^s$  — равновесная концентрация  $i$ -го компонента на поверхности частиц  $s$ -й фазы,  $n_0$  — число узлов матрицы в единице объема и  $k_R^s$  — константа равновесия  $s$ -й химической реакции на поверхности выделения радиуса  $R$ ,  $n^s$  — число компонентов в  $s$ -й фазе. Так как на поздней стадии распада пересыщенность компонентов  $\Delta_i$  значительно меньше единицы, это позволяет, как и в случае однокомпонентных растворов, пользоваться выражениями для квазистационарных потоков атомов  $i$ -го сорта к выделениям  $s$ -й фазы  $J_{iR}^s$  на единицу площади поверхности выделений радиуса  $R$ , полученных в приближении самосогласованного диффузионного поля:

$$J_{iR}^s = \frac{D_i n_0}{R} (\bar{c} - c_{iR}^s),$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -го компонента в матрице. В этом случае отношение характерного времени установления диффузионного потока наиболее медленно диффундирующего компонента  $\tau_{\text{диф}} \sim \bar{R}_i^2 / 6D_i$  к характерному времени изменения размеров выделения

$$\tau_{\text{хар}} \sim \frac{\bar{R}_i}{D_i} \frac{dc}{dr} \sim \frac{\bar{R}_i^2}{D_i \Delta_i}$$

есть  $\frac{\tau_{\text{диф}}}{\tau_{\text{хар}}} \sim \Delta_i \ll 1$ . Малость этого же параметра  $\Delta_i$  позволяет также пользоваться квазиравновесными условиями на поверхности выделений. Поскольку  $\Delta_i \rightarrow 0$ , на поздней стадии могут быть использованы законы действующих масс, и взаимодействием компонентов можно пренебречь.

Поскольку состав выделений, а следовательно, и отношение равновесных концентраций не зависят от радиуса для достаточно больших выделений, концентрацию компонентов у поверхности можно представить в виде

$c_{iR} = c_{i\infty} \exp \delta_R^s$ . Так как  $(k_R)^{1/N^s} = (k_\infty^s)^{1/N^s} \exp (\alpha^s/R)$ , где  $\alpha^s = 2\tilde{\sigma}v^s/kT$ ,

$$N^s = \sum_{i=1}^{n^s} v_i^s, \quad \bar{v}^s = \sum_{i=1}^{n^s} p_i^s v_i^s$$

— средний объем на атом соединения,  $p_i^s = v_i^s/N^s$  — приведенные стехиометрические коэффициенты,  $v_i^s$  — атомный объем  $i$ -го компонента  $s$ -й фазы и  $i = 1, 2, \dots, n^s$  — номера компонентов, входящих в данную фазу, получим

$$\prod_{i=1}^{n^s} (c_{i\infty}^s)^{p_i^s} = (k_\infty^s)^{1/N^s}, \quad \delta_R^s = \frac{\alpha^s}{R}. \quad (3.6)$$

Для скорости роста выделений  $s$ -й фазы из (3.4), используя равенства

$$\sum_{i=1}^{n^s} \frac{p_i^s J_{iR}^s}{D_i c_{i\infty}^s} = \frac{(D^s)^{-1} J^s}{p_i^s} = \frac{n_0}{R} (\Delta^s - \gamma^s),$$

где

$$\Delta^s = \sum_{i=1}^{n^s} p_i^s \frac{\bar{c}_i - c_{i\infty}^s}{c_{i\infty}^s}, \quad \gamma^s = e^{\delta_R^s} - 1, \quad (D^s)^{-1} = \sum_{i=1}^{n^s} \frac{(p_i^s)^2}{D_i c_{i\infty}^s},$$

получим

$$v_r^s = \left( \frac{\partial r}{\partial t} \right)^s = \sum_{i=1}^{n^s} v_i^s J_{iR}^s = \frac{D^s \bar{v}^s n_0}{R} (\Delta^s - \gamma^s). \quad (3.7)$$

В приближении, хорошо применимом для подавляющего большинства выделений, дающих основной вклад в законы сохранения вещества, когда средний размер выделений уже достаточно велик,  $\bar{R}^s \gg \alpha^s$ , скорость роста дается выражением

$$\left( \frac{\partial R}{\partial t} \right)^s = \frac{D^s \bar{v}^s n_0}{R} \left( \Delta^s - \frac{\alpha^s}{R} \right). \quad (3.8)$$

Используя (3.7) и интегрируя (3.3) с учетом (3.2), легко преобразовать законы сохранения (3.3) к виду

$$\sum_{s_i} p_i = \sum_{s_i} \frac{p_i^s}{\bar{v}^s n_0} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f^s R^3 dR = Q_i - \bar{c}_i, \quad (3.9)$$

где

$$Q_i = c_i^0 + \sum_{s_i} \frac{p_i^s}{\bar{v}^s n_0} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_0^s R^3 dR$$

— полное количество вещества  $i$ -го компонента в начальный момент времени,

$$J^s = \frac{4\pi}{3\bar{v}^s n_0} \int_0^\infty f^s R^3 dR$$

— относительное количество молекул фазы  $s$  в выделениях в единице объема. Законы сохранения вещества, записанные в форме (3.9), являются естествен-

ным обобщением закона сохранения (2.4) для однокомпонентного раствора. Используя  $\Delta^s$  и подставляя  $\bar{c}_i$  из (3.9), получим

$$\Delta^s = \sum_{i=1}^n p_i^s \frac{Q_i - \sum p_i^{s'} J^{s'} - c_{i\infty}^s}{c_{i\infty}^s},$$

$$\Delta^s + \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{c_{i\infty}^s} \sum_{s_i} p_i^{s'} J^{s'} = \sum_{s_i} \frac{p_i^s (Q_i - c_{i\infty}^s)}{c_{i\infty}^s}.$$

Вводя, как и в случае однокомпонентных растворов, безразмерные переменные и проводя анализ законов сохранения, можно показать<sup>23</sup>, что для существования решения  $\Delta^s$  должно стремиться к нулю как  $t^{-1/2}$ :

$$\Delta^s = \left( \frac{4}{9} \frac{D^s \bar{v}^s n_0 t}{(\alpha^s)^2} \right)^{-1/2}.$$

Поскольку  $\Delta^s > 0$  и  $J^s > 0$ , значения  $\bar{c}_i$ ,  $c_{i\infty}^s$  и  $J^s$  являются, вообще говоря, функциями времени, но при больших временах ( $t \rightarrow \infty$ ) они стремятся к некоторым постоянным предельным значениям, причем  $\Delta^s \rightarrow 0$ . Такое поведение является следствием стремления системы к термодинамическому равновесию. Отсюда следует, что в нулевом приближении (с точностью до членов порядка  $t^{-1/2}$ ) система уравнений (3.2) — (3.5) расщепляется на  $s$  независимых подсистем.

Отмеченное положение является исключительно важным результатом теории, поскольку сложная система нелинейных дифференциальных уравнений в канонических переменных может быть записана с асимптотической по времени точностью как совокупность независимых уравнений, определяющих функции распределения и параметры распада всех выпадающих фаз.

Уравнения непрерывности (3.2) совместно с законами изменения размеров выделений  $s$ -й фазы (3.8) и с учетом стремления объема выделения данной фазы к постоянным значениям  $J^s \bar{v}^s n_0$ , определяемым законами сохранения вещества (3.9), составляют  $s$  полных независимых систем уравнений, совпадающих с системой, полученной и исследованной в<sup>23-25</sup> для однокомпонентных растворов и подробно рассмотренной нами в разделе 2. Следовательно, метод решения, изложенный в разделе 2, полностью приложим к каждой из независимых подсистем, что позволяет сразу выписать асимптотические решения данной системы для  $s$ -й фазы, заменив в уравнениях (2.10), (2.14)  $D \rightarrow D^s \bar{v}^s n_0$ ,  $Q_0 \rightarrow J^s \bar{v}^s n_0$ ,  $\alpha \rightarrow \alpha^s = 2\sigma^s \bar{v}^s / kT$ ,  $R_K^s = \alpha^s s / \Delta^s$ :

$$f^s(R, t) = \frac{\Phi(u^s, \tau^s)}{\bar{R}^s} = N^s(t) \frac{P^s(u^s)}{\bar{R}^s},$$

$$P^s(u^s) = \begin{cases} \frac{3^2 e (u^s)^2 \exp \left[ - \left( 1 - \frac{2}{3} u^s \right)^{-1} \right]}{2^{5/3} (u^s + 3)^{7/3} \left( \frac{3}{2} - u^s \right)^{11/3}}, & u^s = \frac{R}{\bar{R}^s} \leq \frac{3}{2}, \\ 0, & u^s \geq \frac{3}{2}, \end{cases} \quad (3.10)$$

$$N^s(t) = 0,22 \frac{J^s \bar{v}^s n_0}{(\bar{R}^s)^3}, \quad (\bar{R}^s)^3 = (R_K^s)^3 = \left( \frac{\alpha^s}{\Delta^s} \right)^3 = \frac{4}{9} D^s \bar{v}^s n_0 \alpha^s t + (R_K^s(0))^3.$$

Этот результат является одним из основных выводов теории, которая предсказывает формирование единого универсального (в соответствующих относительных переменных  $u^s = R/\bar{R}^s$ ) асимптотически по времени распределения по размерам выделений произвольных фаз, выпадающих в процессе диффузионного распада многокомпонентных твердых растворов. Физически

это обусловлено тем, что действие межфазного поверхностного натяжения формирует универсальную в соответствующих переменных функцию распределения, одну и ту же для частиц всех сосуществующих фаз независимо от их начальных распределений. Таким образом, и в наиболее общем случае многокомпонентной дисперсной системы существует единственное в соответствующих переменных устойчивое асимптотическое состояние, в которое система переходит, полностью «забыв» начальное распределение.

Эволюция средних размеров выделений всех фаз также подчиняется универсальному закону «закон  $t^{1/3}$ » для распада, контролируемого объемной диффузией компонентов.

Отметим, что хотя форма решения является универсальной, само решение зависит от системы  $(N + \sum_s n^s + k)$  предельных параметров  $\bar{c}_i$ ,  $c_{i\infty}^s$ ,  $J^s$ .

Для их определения следует использовать предельный вид уравнений (3.4), (3.6) и (3.9) при  $R \rightarrow \infty$ . В качестве добавочной системы уравнений (с точностью до членов порядка  $t^{-1/3}$ ) необходимо использовать условие существования решения  $\Delta^s = 0$ , которое на поздней стадии заменяет начальные условия для функции распределения фаз. Используя (3.4), получим

$$\bar{c}_i - c_{i\infty}^s = \frac{p_i D^s}{D_i} \Delta^s. \quad (3.11)$$

Отсюда следует, что асимптотически, когда  $\Delta^s = 0$ ,

$$c_{i\infty}^{s_1} = c_{i\infty}^{s_2} = c_{i\infty}^{s_3} = \dots = c_{i\infty}^{s_n} = c_{i\infty} = \bar{c}_i. \quad (3.12)$$

Это условие имеет простой физический смысл: сосуществовать могут выделения лишь тех химических соединений, у которых равновесные концентрации общих компонентов одинаковы. Следовательно, асимптотически концентрации компонентов на поверхностях выделений не зависят от сорта фазы. Полученное асимптотическое по времени «кинетическое» условие сосуществования фаз в процессе диффузионного распада соответствует «термодинамическому» условию сосуществования фаз. В самом деле, из (3.12) следует равенство химических потенциалов  $i$ -го компонента в соответствующих фазах ( $\mu_i^s = \psi_i + kT \ln c_{i\infty}^s$ ). Вводя  $x_i = \bar{c}_i / Q_i$  и принимая во внимание (3.11), получим из (3.6) и (3.9) систему уравнений для определения предельных параметров  $x_i$  и  $J^s$

$$\prod_i \left( x_i - \frac{p_i D^s \Delta^s}{D_i Q_i} \right)^{p_i^s} = \prod_i \left( 1 - \frac{1}{Q_i} \sum_{s_i} p_i^{s_i} J^{s_i} - \frac{p_i D^s \Delta^s}{D_i Q_i} \right) = \frac{(k_{\infty}^s)^{1/N^s}}{\prod_i Q_i^{p_i^s}} = \tilde{k}_{\infty}^s.$$

Эти уравнения с точностью до членов  $(\Delta^s)^2$  можно записать в виде

$$\prod_i x_i^{p_i^s} = \prod_i \left( 1 - \frac{1}{Q_i} \sum_{s_i} p_i^{s_i} J^{s_i} \right)^{p_i^s} = \tilde{k}_{\infty}^s (1 + \Delta^s). \quad (3.13)$$

Решая систему (3.13), можно получить значения предельных параметров  $x_i$  и  $J^s$  с точностью до членов  $(\Delta^s)^2$ .

Физически ясно, что совокупность корней  $x_i$  и  $J^s$  системы (3.13) должна удовлетворять неравенствам  $0 \leq x_i \leq 1$ ,  $J_i^s \geq 0$  ( $x_i > 1$  означало бы, что конечное количество вещества в растворе больше заданного). Легко показать, что совокупность этих корней является единственной. Действительно, в левой части уравнений (3.13) стоят полиномы, которые в области существования «физических» корней являются монотонно изменяющимися функциями, и в пространстве переменных  $J^s$  в этой области они образуют незамкнутые гиперповерхности с кривизной одного знака, пересечение которых дает единственную систему корней. Если концентрация некоторых компонентов выше пре-



дела растворимости их в матрице, то сосуществующими фазами могут быть выделения чистых компонентов, а соответствующая константа химической реакции совпадает с пределом растворимости этих компонентов  $\tilde{c}_i$ , причем  $v_i = 1$ ,  $v_{i' \neq i} = 0$ . Такая химическая реакция формально соответствует уравнению  $c_{i\infty} = \tilde{c}_i$ .

Отметим, что все фазы, для которых раствор пересыщен, должны быть учтены в (3.13). Решение этих уравнений асимптотически отбирает фазы, которые асимптотически выживают в результате конкурентного роста при диффузионном распаде. Если в (3.13) один из корней  $J^s < 0$ , это означает, что следует положить  $J^s = 0$ , и соответствующий закон действующих масс (т. е. соответствующее уравнение в (3.13)) не нужно рассматривать, так как для этой фазы в процессе распада раствор становится ненасыщенным. Если же в результате решения окажется, что  $x_j > 1$ , то твердый раствор является ненасыщенным для всех химических реакций, в которых содержится  $j$ -й компонент, и, как видно из (3.13), следует положить все  $J^{sj} = 0$  и не рассматривать соответствующие законы действующих масс, а систему (3.13) решать заново с числом уравнений, меньшим на  $s_j$ . Если система (3.13) распадается на несколько подсистем, не содержащих общих компонентов, это означает, что для них распад протекает независимо.

Следует подчеркнуть, что основные выводы теории диффузионного распада многокомпонентных твердых растворов на поздней стадии о формировании универсальной функции распределения и о том, что полная система уравнений, описывающая этот процесс, распадается на  $s$  однотипных подсистем для определения функции распределения каждой из фаз по размерам и  $s$  систем алгебраических уравнений для нахождения предельных параметров, не зависят от механизма массопереноса, а определяются только законами сохранения.

От конкретного механизма атомного массопереноса, т. е. от вида  $(dR/dt)^*$  зависит лишь вид функции распределения. Броуновское движение и слияние частиц, возможность выпадения осадка, а также случайное появление на малых расстояниях могут несколько изменить функции распределения. Эти изменения можно учесть с помощью «интеграла столкновений»<sup>24</sup>, что соответствует эффективному учету поправок на объемную долю выделений. Так как общая система уравнений распадается на независимые подсистемы для каждой фазы, то все выводы о влиянии различных факторов (учет упругих напряжений, анизотропии выделений, флуктуаций в расположении выделений и их сильного диффузионного взаимодействия) на устойчивость универсальной функции распределения, полученные при исследовании однокомпонентных растворов (см. раздел 2), справедливы и для случая многокомпонентных систем.

Система уравнений (3.13) связывает внешние параметры, т. е. те, которые определяются внешними условиями, с внутренними, подстраивающимися параметрами. В рассматриваемом случае внешними параметрами являются  $Q_i$  и  $k_{\infty}^s$ , а внутренними  $c_i$  и  $J^s$ . В общем случае внешние условия позволяют классифицировать предельные параметры на внешние и внутренние. Если, например, концентрация какого-либо компонента поддерживается постоянной, то она становится внешним параметром, а соответствующее относительное количество вещества — внутренним параметром, подлежащим определению из системы (3.13).

Заметим, что если в процессе распада образуются соединения с веществом матрицы, то это аналогично выпадению чистого компонента, при этом формально в полученных выражениях следует положить  $D_{\text{матр}} = \infty$  и считать концентрацию вещества матрицы заданной.

Для иллюстрации получим в явном виде некоторые результаты для простейшего случая диффузионного распада выделений стехиометрического состава типа  $A_{v_1}^{(1)} A_{v_2}^{(2)}$ , диспергированных в матрице  $M$ <sup>32,34</sup>. Этот случай

часто имеет место при эксплуатации практически важных материалов, содержащих включения типа окислов, карбидов, нитридов и др.

Система (3.13) при этом примет вид

$$1 - x_i = \frac{p_i}{Q_i} J \quad (i = 1, 2), \quad p_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2}, \quad (3.14)$$

$$x_1^{p_1} x_2^{p_2} = k_{\infty}^{1/(v_1 + v_2)} (Q_1^{p_1} Q_2^{p_2})^{-1} = \tilde{k}_{\infty}. \quad (3.15)$$

Заметим, что всегда должно быть  $\tilde{k}_{\infty} < 1$ , так как в противном случае раствор ненасыщен. Аналитическое решение даже такой простой системы в общем виде невозможно. Найдем решение для физически наиболее интересных предельных случаев, часто реализуемых на практике. В конкретном случае решение системы (3.14), (3.15) может быть проведено на ЭВМ с необходимой точностью.

1. Рассмотрим слабо пересыщенный раствор ( $1 - x_i \ll 1$ ). Раскладывая систему (3.14), (3.15) по малому параметру  $(p_i/Q_i) J$ , найдем

$$J = \frac{1 - \tilde{k}_{\infty}}{\frac{p_1^2}{Q_1} + \frac{p_2^2}{Q_2}}, \quad x_i = 1 - \frac{1 - \tilde{k}_{\infty}}{\frac{p_1^2}{Q_1} + \frac{p_2^2}{Q_2}}.$$

Учитывая, что  $c_{i\infty} \approx Q_i$  и используя (3.10), получим

$$n(t) = \frac{0,22(1 - \tilde{k}_{\infty}) v n_0}{\left(\frac{p_1^2}{Q_1} + \frac{p_2^2}{Q_2}\right) \bar{R}^3}, \quad \bar{R}^3 = \frac{8}{9} \frac{\sigma \bar{v}^2 n_0}{kT \left(\frac{p_1^2}{D_1 Q_1} + \frac{p_2^2}{D_2 Q_2}\right)} t. \quad (3.16)$$

2. Если начальные концентрации компонентов соответствуют стехиометрическому составу ( $Q_1/p_1 = Q_2/p_2$ ), решая (3.14), (3.15), имеем

$$n(t) = \frac{0,22 \bar{v} n_0 \left[ \frac{Q_2}{p_2} - \frac{1}{p_2} \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{p_1} k_{\infty}^{1/(v_1 + v_2)} \right]}{\bar{R}^3}, \quad (3.17)$$

$$\bar{R}^3 = \frac{8}{9} \frac{\sigma \bar{v}^2 n_0 t}{kT} \left[ p_2 \left( \frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2} \right) \right]^{-1} \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{p_1} k_{\infty}^{1/(v_1 + v_2)}.$$

3. При начальных концентрациях одного из компонентов существенно больших, чем второго, например  $x_i \ll (Q_2/Q_1)(p_1/p_2) - 1$ :

$$n(t) = \frac{0,22 \bar{v} n_0 \frac{Q_1}{p_1}}{\bar{R}^3}, \quad (3.18)$$

$$\bar{R}^3 = \frac{8}{9} \frac{\sigma \bar{v}^2 n_0 t}{kT \left\{ \frac{p_1^2}{D_1 Q_1 \left[ \frac{\tilde{k}_{\infty}}{\left(1 - \frac{Q_1}{Q_2} \frac{p_2}{p_1}\right)^{p_1}} \right]^{1/p_1}} + \frac{p_2^2}{D_2 Q_2 \left(1 - \frac{Q_1}{Q_2} \frac{p_2}{p_1}\right)} \right\}}.$$

Если коэффициент массопереноса одного из компонентов существенно выше, чем второго, то, совершая предельный переход в (3.16) — (3.18) ( $D_1 \rightarrow \infty$ ), легко получить результаты работы <sup>72</sup>. Таким образом, существенной особенностью диффузионного процесса многокомпонентных твердых растворов, в отличие от однокомпонентных, является определяемая (3.13) зависимость параметров распада от соотношения между начальными концентрациями растворенных веществ и константами химических реакций на границах выделений. Физически это обусловлено тем, что концентрации компонентов на поверхности выделений жестко связаны законами действующих масс. В случае многокомпонентных систем появляются дополнительные параметры  $Q_i$ , определяемые предысторией материала, позволяющие путем оптималь-

ного выбора соотношения относительных количеств растворенных веществ влиять на скорость распада.

В работе <sup>65</sup> результаты по диффузионному распаду однокомпонентных выделений при одновременном действии нескольких механизмов массопереноса обобщены на случай бинарных выделений стехиометрического состава. Полученные выражения формально имеют такой же вид, как и в случае роста однокомпонентных выделений. Однако существенное различие состоит в том, что входящие в окончательные формулы эффективные коэффициенты  $D_{эф}$  и  $(k_f)_{эф}$  содержат концентрации  $c_{i\infty}$ , которые не являются уже заданными, но самосогласованно определяются асимптотическим видом законов сохранения вещества и закона действующих масс. Причем важно подчеркнуть, что эти коэффициенты зависят от внешних параметров  $Q_i$  и  $k_{\infty}^s$ . Именно эта зависимость позволяет, изменяя внешние параметры, направленно влиять на характеристики диффузионного распада в переходной асимптотической области с целью улучшения термической и фазовой стабильности создаваемых материалов.

Особо отметим, что построенная теория решает и обратную задачу определения параметров многокомпонентных систем в экспериментах по диффузионному распаду. Это позволяет сформулировать принципиально новый подход к экспериментальному измерению важных, но трудно измеримых параметров многокомпонентных систем — констант химических реакций, протекающих в твердом теле  $k_{\infty}^s$ , удельных поверхностных энергий фаз  $\sigma^s$  и парциальных коэффициентов диффузии компонентов выделений  $D_i$ . Для их определения следует сравнивать эволюцию во времени экспериментальных функций распределения фаз по размерам (гистограмм) с теоретической, зависящей от этих параметров. Выбор постоянных параметров теоретической функции распределения выделений по размерам для совпадения с экспериментальной может быть сделан с необходимой точностью на ЭВМ <sup>73-75</sup>.

Возможно также определение параметров  $k_{\infty}^s$ ,  $\sigma^s$  и  $D_i$  путем измерения констант скорости распада. В случае однокомпонентных растворов величины  $D$ ,  $\sigma$ ,  $c_{\infty}$  входят в выражение для константы скорости в виде линейной комбинации, поэтому кроме данных по скорости распада необходимы независимые эксперименты по измерению пересыщения, как это было сделано, например, Арделлом <sup>76</sup>. При распаде многокомпонентных растворов константа скорости даже в простейших случаях является нелинейной функцией этих параметров и относительных количеств вещества  $Q_i$ , что дает возможность, измеряя константу скорости распада при различных  $Q_i$  и решая (3.13), определить  $D_i$ ,  $\sigma^s$  и  $k_{\infty}^s$ . Так, в случае слабо пересыщенного раствора при распаде  $A_{v_1}^{(1)} A_{v_2}^{(2)}$  (уравнения (3.16)) неизвестными параметрами являются  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $\sigma$  и  $k_{\infty}$  и, следовательно, достаточно в принципе четырех значений констант скорости распада при различных  $Q_1$  и  $Q_2$  (удовлетворяющих, конечно, условию слабо пересыщенного раствора), чтобы из (3.16) получить систему, решив которую на ЭВМ численными методами можно определить неизвестные параметры.

### 3.2. О б л а с т и с о с у щ е с т в о в а н и я ф а з .

Для определения областей сосуществования фаз необходимо найти границы областей сосуществования всех возможных  $k$  фаз в пространстве относительных количеств вещества  $Q_i$   $N$ -компонентного пересыщенного твердого раствора. Этими границами являются гиперповерхности размерности  $(N - 1)$ . В общем случае уравнения для этих поверхностей получаются после нахождения из (3.13)  $J^s$  и приравнивания их нулю:

$$J^s(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = 0. \quad (3.19)$$

Эта гиперповерхность делит  $N$ -мерное пространство  $Q_i$  на две области. Там, где  $J^s < 0$  (под поверхностью), твердый раствор для  $s$ -й фазы ненасыщен,

и соответственно этой фазы нет. В области  $J^s > 0$  (над поверхностью) твердый раствор для  $s$ -й фазы пересыщен, и она выпадает в виде выделений. Физической областью значений являются  $Q_i > 0$  и  $\sum_{i=1}^N Q_i < 1$ , которая гиперповерхностями всех возможных фаз будет разбита на ячейки в пространстве  $Q_i$ . Для значений  $Q_i$ , лежащих внутри какой-либо из таких ячеек, сосуществуют, очевидно, только те фазы, для которых  $J^s(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) > 0$ . Так как алгебраические уравнения для определения  $J^s$  нелинейные, а из их решений нужно отбирать в каждой точке пространства  $\{Q_i\}$  те, которые удовлетворяют указанным выше физическим условиям, то гиперповерхность  $J^s = 0$  в общем случае будет кусочно-непрерывной. Если необходимо определить гиперповерхность, разделяющую области сосуществования и отсутствия фаз, содержащих  $i$ -й компонент, сле-

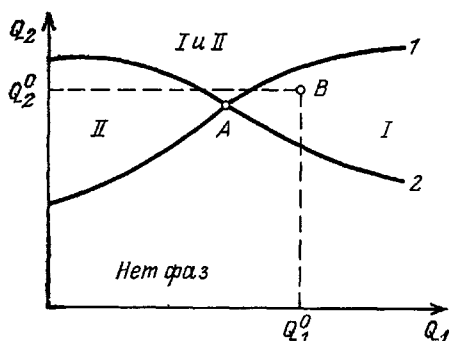


Рис. 7. Фазовая диаграмма распада

дует найти из (3.13)  $x_i = x_i(Q_1, \dots, Q_N)$  и приравнять его значение единице, что соответствует насыщенному раствору для  $i$ -го компонента.

В качестве примера приведем решение уравнений (3.13) для двухфазной ( $s = 1, 2$ ) трехкомпонентной ( $i = 1, 2, 3$ ) системы, в которой компонент  $i = 2$  входит в обе фазы. Следуя указанной выше процедуре, получим уравнение поверхности в трехмерном пространстве  $\{Q_1, Q_2, Q_3\}$ , над которой существует фаза I, а под ней отсутствует ( $J^I = 0$ ):

$$Q_2^I = \frac{k_1^{1/v_2}}{Q_2^{v_1/v_2}} + \frac{v_4}{v_3} Q_3 - \frac{v_4}{v_3} \frac{k_2^{1/v_3}}{k_2^{v_1/v_1 v_3}} Q_3^{v_1 v_4/v_2 v_3}, \quad (3.20)$$

и уравнение поверхности, над которой существует фаза II, а под ней отсутствует ( $J^{II} = 0$ ):

$$Q_2^{II} = \frac{k_2^{1/v_1}}{Q_3^{v_3/v_4}} + \frac{v_2}{v_1} Q_1 - \frac{v_2}{v_1} \frac{k_1^{1/v_1}}{k_2^{v_2/v_1 v_4}} Q_3^{v_2 v_3/v_1 v_4}. \quad (3.21)$$

Эти поверхности пересекаются по линии  $Q_2^I = Q_2^{II}$ , которая, как легко видеть, совпадает с линией, на которой раствор насыщен по всем компонентам:  $\tilde{k}_1 = \tilde{k}_2 = 1$ , или

$$\frac{k_1^{1/v_2}}{Q_1^{v_1/v_2}} = \frac{k_2^{1/v_1}}{Q_3^{v_3/v_4}}. \quad (3.22)$$

Пересечение поверхностей (3.20), (3.21) образует четыре области. Над этими поверхностями существует как фаза I, так и фаза II. Ниже их обе эти фазы отсутствуют — раствор ненасыщен. В области, которая лежит между поверхностями (3.20) и (3.21) (3.20) лежит ниже), существует только фаза I, а если (3.21) лежит ниже — только фаза II.

Для наглядности схематически такая фазовая диаграмма распада изображена на рис. 7 в проекции на плоскость  $Q_1 Q_2$  ( $Q_3 = \text{const}$ ). Здесь линии 1 и 2 условно соответствуют уравнениям (3.20) и (3.21), точка A — уравнению (3.22). Положение системы при заданных внешних условиях определяется точкой B с начальными концентрациями  $Q_1^0$  и  $Q_2^0$ .

Изменение фазовых соотношений в рассматриваемой системе или переход системы из одной фазовой области в другую может быть связан либо с изменением положения системы в пространстве начальных концентраций

(рис. 8, а), либо с изменением границ областей существования фаз (рис. 8, б). На рис. 8, а показано, как система может быть переведена из состояния  $B$  (фаза I) в состояние  $B'$  (фаза II) ( $I \rightarrow II$ ) изменением начальных концентраций ( $Q_1^0, Q_2^0 \rightarrow Q_1', Q_2'$ ). Изменяя внешние условия (температуру, давление и т. д.), т. е. изменяя лишь  $k_\infty^s$  (оставляя неизменным положение точки  $B$  (рис. 8, б), можно взять такое изменение границ областей сосуществования фаз, что система перейдет в другую область ( $I \rightarrow I$  и II).

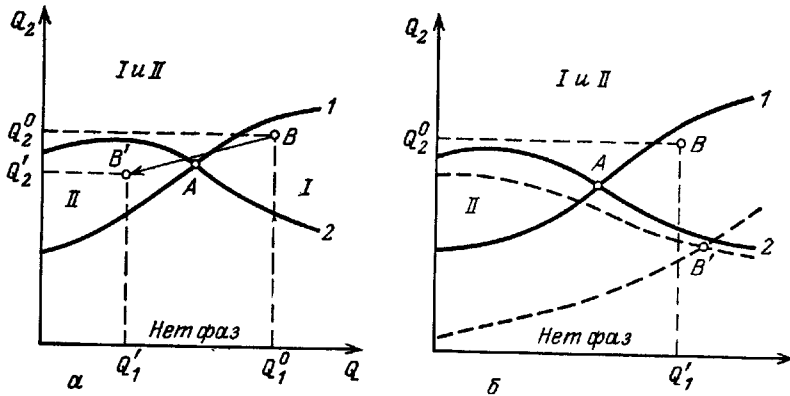


Рис. 8. Схема изменения фазовых соотношений.  
а — Изменение начальных условий. б — Изменение положения границ

Рассмотрим еще слабо пересыщенный по всем компонентам раствор ( $Q_i^{-1} \sum v_i^s J^s \ll 1$  и все  $k_\infty^s \approx 1$ ). В этом случае систему (3.13) можно линеаризовать и в конкретном случае решить. Другими словами, это означает определение гиперповерхностей в пространстве вблизи их общей линии пересечения  $\tilde{k}_\infty^s = \tilde{k}_\infty^1 \dots \tilde{k}_\infty^s = 1$ . Например, для двухфазной трехкомпонентной системы, полагая, как и ранее, сначала  $J^I$ , а затем  $J^{II}$  равным нулю, получим уравнения для граничных поверхностей существования фаз. Отметим, что при  $J^s = 0$  решение следует искать вблизи  $k_\infty^s = 1$ , т. е.  $Q_2^I = \frac{k_1^{1/v_1}}{Q_2^{v_1/v_2}} (1 + \varepsilon)$ , а при  $J^{II} = 0$   $Q_2^{II} = \frac{k_2^{1/v_1}}{Q_3^{v_1/v_4}} (1 + \eta)$ , где  $\varepsilon \ll 1$ ,  $\eta \ll 1$ .

В результате получим уравнения для поверхностей вблизи линии  $\tilde{k}_\infty^s = \tilde{k}_\infty^{II} = 1$ , совпадающие с (3.20) и (3.24) в этой области  $Q_i$ . Если кинетические затруднения при образовании какой-либо фазы достаточно велики, то в реальном масштабе времени она может не реализоваться, хотя асимптотически устойчива. При этом необходимо учесть трансформацию фазовой диаграммы распада, позволяющие определить стабильность фаз с учетом их кинетических характеристик.

Так, для слабопересыщенного по всем компонентам раствора

$$J^s = \frac{1 - \tilde{k}_\infty^s}{\sum_i (p_i^s)^2 / Q_i} - \frac{D^s \sum_i (p_i^s)^2 / D_i Q_i}{\sum_i (p_i^s)^2 / Q_i} \Delta^s(t),$$

$$c_{i\infty}^s = Q_i - \frac{p_i^s (1 - \tilde{k}_\infty^s)}{\sum_i (p_i^s)^2 / Q_i} - p_i^s \left[ \frac{1}{\sum_i (p_i^s)^2 / Q_i} + \frac{1}{D_i \sum_i (p_i^s)^2 / Q_i} \right] \Delta^s(t). \quad (3.23)$$

При этом  $\bar{c}_i$  определяется из (3.11), а  $\Delta^s(t) = \text{const} \cdot t^{-1/3}$ . Выражения (3.23) определяют динамику изменения относительных количеств в выделениях  $J^s$

и равновесных концентраций  $c_{i\infty}^s$  в асимптотической области. Как видно из (3.23), эти величины зависят от времени по закону  $t^{-1/3}$  и при достаточно больших временах стремятся к постоянным значениям.

Естественно, что границы областей существования фаз являются размытыми вследствие неоднородного распределения вещества в объеме и флуктуаций температуры и концентраций компонентов. Области сосуществования фаз, как видно из (3.20), (3.21), зависят от относительных количеств растворенных веществ  $Q_i$  и констант химических реакций  $k_{\infty}^s$ .

Таким образом, в процессе диффузионного распада многокомпонентных твердых растворов поверхностное натяжение формирует универсальное распределение выделений фаз по размерам, а условия квазитермодинамического равновесия определяют фазы, выпадающие в  $N$ -компонентном растворе. Тип фаз можно изменить, варьируя соотношения между  $Q_i$  или температуру, так как  $k_{\infty}^s$  по-разному меняются с температурой.

Закон действующих масс в уравнении (3.5) легко может быть заменен общим уравнением фазового равновесия на границах выделений. При этом

$$\frac{\prod_i (c_{iR}^s)^{\nu_i^s}}{k_R^s} = 1 \rightarrow F(c_{iR}^s) = 1.$$

Как следует из теории, это не изменит выводов о расщеплении системы уравнений (3.2) — (3.5) на  $s$  независимых подсистем, о формировании универсальной функции распределения и о законе эволюции критических размеров. Изменятся лишь фазовые диаграммы распада, т. е. области сосуществования фаз и количество вещества в фазах, определяемые алгебраической системой (3.13) и зависящие от конкретного вида уравнения фазового равновесия  $F(c_{iR}^s) = 1$ .

Отметим, что все предыдущие выводы справедливы, если  $k < N$ , т. е. число сосуществующих фаз не больше числа компонентов. Если учесть внешние параметры  $p$  и  $T$ , то число сосуществующих фаз будет определяться правилом Гиббса  $k \leq N + 2$ .

Чтобы найти все сосуществующие фазы при  $k > N$ , необходимо разбить систему (3.13) на группы, содержащие  $N$  фаз. Всего возможных групп будет  $c_k^N$ . Затем необходимо разрешить каждую из таких  $c_k^N$  групп уравнений, и только одна из них будет иметь корни (при данных  $p$  и  $T$ ), отвечающие физическим условиям сосуществования фаз, о которых речь шла выше ( $0 < J^s$ ,  $0 < x_i < 1$ ). Решение этой системы и отбирает те из  $N$  фаз, которые выживают в процессе диффузионного распада.

### 3.3. Выпадение выделений нестехиометрического состава

В настоящее время надежно установлено<sup>77-79</sup>, что многие соединения, используемые в качестве упрочняющих выделений, являются фазами переменного состава, и отклонения от стехиометрии сильно влияют на многие свойства реальных материалов ( $\text{TiC}_{0.8...1.2}$ ,  $\text{ZrO}_{1.75...2.12}$ ,  $\text{TiV}_{2.0...2.195} \times \text{H}_{6.0...5.89}$  и др.).

Физически нестехиометричность соединения (фазы) определяется теми компонентами, которые могут изменять число своих позиций в некоторых пределах. Стехиометрические компоненты не изменяют своих позиций, и их число в кристалле или молекуле химического соединения и соотношения между ними постоянны. Стехиометрические коэффициенты  $\nu_j$  хоть и могут изменяться в пределах области гомогенности, физически очевидно, что их значения в равновесных условиях при минимизации термодинамического потенциала системы фиксируются асимптотически по времени начальными условиями — соотношением начальных количеств и константами химиче-

ских реакций. Это означает, что в этом случае растут выделения также стехиометрического состава, но соответствующие коэффициенты  $\gamma$ , являются внутренними добавочными параметрами (по отношению к стехиометрическим соединениям), которые нужно определить. В определенном смысле нестехиометрические соединения можно рассматривать как твердый раствор ограниченной растворимости. Как показано в <sup>33,34,80,81</sup>, всеми уравнениями и их решениями, определяющими функции распределения по размерам, полученным выше, можно пользоваться и в этом случае. Существенным отличием является появление добавочных уравнений для определения величин  $\gamma$ , в системе алгебраических уравнений, связывающих внутренние параметры, от которых зависят распределения:  $c_{\infty}^s$ ,  $p_e^s$  и  $J^s$  с внешними параметрами  $k_{\infty}^s$  и  $Q_e$ .

Таким образом, при диффузионном распаде выделений нестехиометрического состава в зависимости от внешних условий возможен рост выделений переменного (но вполне определенного) состава, либо состава, определяемого границами области нестехиометричности.

#### 4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Рассмотрим теперь вопросы, в той или иной мере касающиеся экспериментальной проверки теории диффузионного распада. После опубликования в 1958 г. работы <sup>23</sup>, содержащей основные положения теории, в мировой литературе резко возросло число исследований, посвященных изучению процессов диффузионного распада и кинетики роста частиц в различных материалах. Важным классом материалов, на которых выполнена экспериментальная проверка различных аспектов теории, являются стали и сплавы железа с выпадением карбидных, нитридных и других фаз <sup>36-42,71</sup>, стареющие сплавы никеля, алюминия и др. <sup>37,41</sup>, дисперсно-упрочненные композиционные материалы <sup>82,83</sup>, внутренне-окисленные сплавы <sup>84</sup>, стекла и ионные кристаллы <sup>59,71</sup> и др. Мы не будем пытаться дать исчерпывающий обзор огромного количества экспериментальных работ, посвященных диффузионному распаду, а рассмотрим лишь те, которые, по нашему мнению, наиболее информативны в плане сравнения теории с экспериментом.

В цикле работ Арделла <sup>37,85-87</sup> выполнены тщательные исследования с представительной статистикой по росту  $\gamma'$ -выделений ( $\text{Ni}_3\text{X}$ , где X — Al, Ti, Si) в никелевых сплавах, составляющих основу многих жаропрочных материалов для высокотемпературных приложений.

На рис. 9 приведены гистограммы  $\gamma'$ -выделений в системе Ni — Al<sup>85</sup>. Для сравнения здесь же приведена предсказанная теорией универсальная функция распределения, соответствующая массопереносу путем объемной диффузии. Как видно, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом. Гистограммы в подавляющем большинстве случаев имеют вид, предсказанный теорией: довольно медленный рост в области малых размеров, наличие запирающей точки  $3/2$  и резкий спад в области запирающей точки. Данные по кинетике роста  $\gamma'$ -выделений <sup>86</sup> убедительно свидетельствуют о выполнении «закона  $t^{1/3}$ », характерного для массопереноса путем объемной диффузии (рис. 10). Ценность экспериментов <sup>86,87</sup> увеличивается в связи с тем, что в них с помощью магнитных измерений независимо определялась равновесная концентрация растворенного вещества в твердом растворе в никеле, что позволило исследовать кинетику изменения пересыщения в изучаемых системах. Как и предсказывает теория, пересыщение убывает пропорционально  $t^{-1/3}$ . На рис. 11 приведена гистограмма выделений  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в сплаве Ni — 22 ат. % Co — 13 ат. % Al<sup>88</sup>. Здесь же показана аппроксимация этой гистограммы теоретической функцией распределения вычисленной на ЭВМ авторами работы <sup>88</sup> по итерационной схеме. Как видно, согласие теории с экспериментом очень хорошее.

Эволюция формирования универсальной функции распределения (2.13) из произвольного начального распределения наглядно продемонстрирована в работе<sup>88</sup> на примере роста выделений цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  в сплавах  $\text{Fe} -$

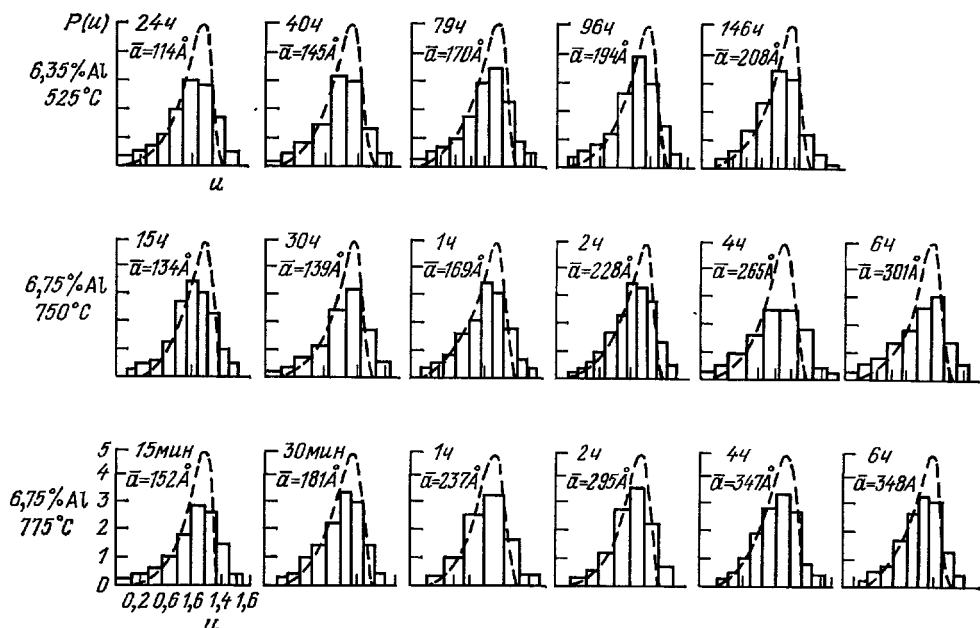


Рис. 9. Сравнение гистограмм с функцией распределения  $P(u)$  (2.13)<sup>85</sup>.  $\gamma'$ -выделения в системе  $\text{Ni}-\text{Al}$

0,79C, сфероидизованных при 704 °C (рис. 12). Гистограммы, довольно размытые на ранних стадиях отжига, со временем все больше приближаются к теоретической функции (2.14), а значение запирающей точки к  $u_0 = 3/2$ .

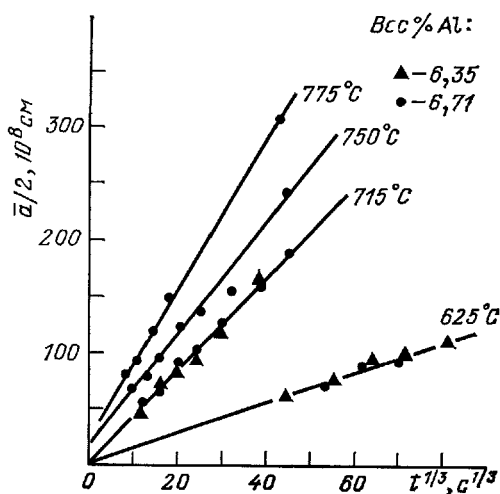


Рис. 10. Кинетика роста  $\gamma'$ -выделений в системе  $\text{Ni}-\text{Al}$ <sup>86</sup>

Детальное изучение процесса роста выделений в сталях, содержащих 0,25% ванадия, выполнено в<sup>89</sup>, где исследована кинетика роста выделений карбида, нитрида и карбонитрида ванадия при отжиге стали при температуре 790 °C. На начальных стадиях отжига кинетика описывается уравнением  $\bar{R}^2 \sim t$ , что соответствует, согласно теории, контролю реакцией на межфазной поверхности. На более поздних стадиях роста существенным становится массоперенос по дислокациям, обуславливая кинетику роста  $\bar{R}^5 \sim t$  (см. выше). Структурные исследования действительно обнаруживают при этом большую плотность дислокаций, образующихся вследствие объемных изменений, связанных с пре-

вращением аустенит — феррит. При больших временах отжига подавляющее большинство выделений располагается на дислокациях. Увеличение плотности дислокаций посредством 5% холодной деформации стали увеличивает скорость роста выделений  $V(\text{CN})$  в 30 раз, а кинетика



$t^{1/5}$  наблюдается при более ранних временах отжига, что подтверждает правильность предположения о контроле роста массопереносом по дислокациям. Интересно отметить, что выделения более сложного состава V (CN)

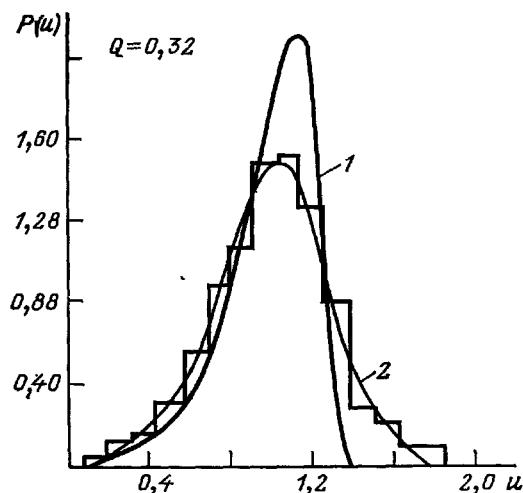


Рис. 11. Сравнение функций распределения (1), вычисленных по (2.13), и с учетом интеграла столкновений  $J_{ст}$  (2) с гистограммой для выделений  $Ni_3Al$  в сплаве (Ni — 22 ат.% Co — 13 ат.% Al<sup>68</sup>).

Объемная доля выделений  $Q = 0,32$

растут медленнее, чем VC, что качественно также согласуется с теорией (раздел 3).

При исследовании кинетики роста частиц  $ThO_2$  в ТД-никеле показано<sup>90</sup> с применением корреляционного анализа при обработке экспериментальных данных, что кубический закон роста («закон  $t^{1/3}$ ») выполняется с исключительно высокой достоверной вероятностью  $P = 0,995$ .

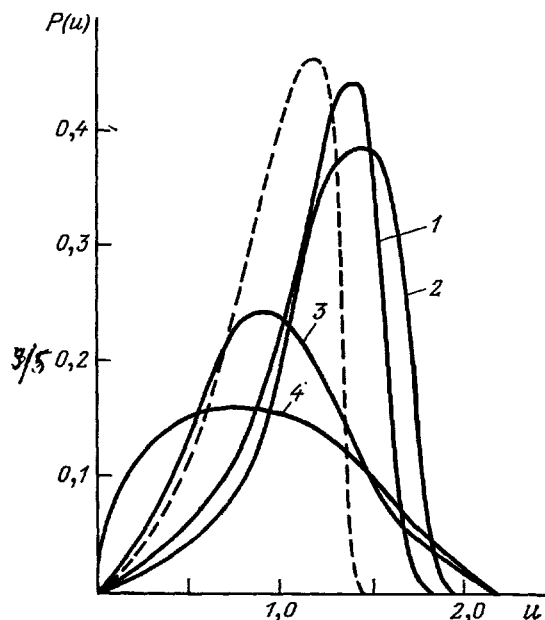


Рис. 12. Гистограммы частиц цемента для стали Fe — 0,79 C, сфероидизованной при 704 °C.

Цифры у кривых соответствуют различным временам отжига, причем  $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$ . Для сравнения штрихами приведена универсальная функция (2.13).

В работе<sup>73</sup> с применением методов математической теории проверки статистических гипотез (критерий согласия  $\chi^2$  Пирсона, критерий Колмогорова) доказано, что в дисперсной системе Mo —  $ZrO_2$  функция распределения по размерам частиц  $ZrO_2$  асимптотически по времени с достоверной вероятностью  $P = 0,95$  описывается универсальной функцией (2.13), а обработка методом наименьших квадратов точек, принадлежащих одному механизму

массопереноса, показывает, что кинетика роста с высокой точностью следует «закоуу  $t^{1/3}$ ». Для иллюстрации диффузионного распада в неметаллических системах приведем гистограммы частиц серебра, растущих в кристаллах KCl при 700 °C<sup>91</sup> (рис. 13). Хорошее согласие эксперимента с теорией обнаруживается при сравнении гистограмм с теоретической функцией, соответствующей массопереносу посредством диффузии по дислокационным линиям (см.

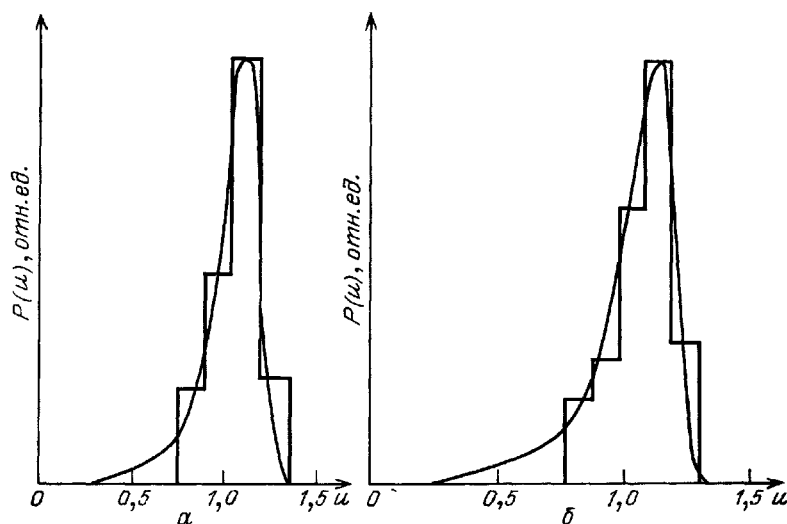


Рис. 13. Гистограммы частиц серебра, растущих в кристалле KCl<sup>91</sup>. Для сравнения приведена универсальная функция распределения для массопереноса путем зернограничной диффузии (см. таблицу) при различных временах распада: а — для  $2R = 330 \text{ Å}$ , б — для  $2R = 460 \text{ Å}$

таблицу). Возможность роста металлических выделений в ионных кристаллах путем миграции F-центров по дислокационным линиям подтверждена прямыми наблюдениями<sup>92</sup>.

Отметим, наконец, результаты численных экспериментов, выполненных методами машинного моделирования, по кинетике сегрегации фаз в бинарных сплавах, закаленных от высокой температуры. Анализ результатов таких экспериментов<sup>67</sup>, выполненный на основе идей по диффузионному распаду<sup>23-25</sup>, изложенных в разделе 2, показывает, что основным механизмом роста на поздней стадии, когда общее число частиц начинает уменьшаться, является «диффузионное» взаимодействие между большими и малыми кластерами («поедание» малых частиц большими), обусловленное различием в растворимостях частиц с разными радиусами. Распределение больших кластеров на поздней стадии прекрасно описывается предсказанным теорией универсальным распределением (2.13), а кинетика — «законом  $t^{1/3}$ », причем имеется не только качественное, но и очень хорошее количественное согласие с теорией.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение показывает, что в настоящее время построена достаточно полная последовательная теория поздней стадии диффузионного распада — явления, играющего определяющую роль в формировании современных материалов с заданными свойствами.

Строго сформулирована проблема диффузионного распада пересыщенных многокомпонентных твердых растворов. Развита метод решения фундаментальных систем уравнений, описывающих процесс распада. Полученные уравнения и предложенный метод их решения позволяют формулировать

и решать многие задачи по кинетике диффузионных процессов в твердых телах. Этот метод имеет достаточную общность и применим для математического описания широкого класса физических явлений (рекристаллизация, свеллинг, спекание, деградация свойств полупроводников и др.).

Обнаружено, что нелинейная кинетика обуславливает крайне своеобразное поведение дисперсных систем на поздней стадии распада — любая система асимптотически по времени «забывает» о своем начальном состоянии и переходит в единственное в соответствующих переменных устойчивое асимптотическое состояние, зависящее лишь от действующего внутри системы механизма массопереноса. Физически это обусловлено тем, что межфазное поверхностное натяжение формирует универсальную (в соответствующих переменных), не зависящую от начальных распределений функцию распределения по размерам, одну и ту же для выделений всех существующих фаз. Законы сохранения и законы действующих масс при этом определяют фазы, асимптотически выживающие в процессе конкурентного роста. Определены границы областей сосуществования выделений этих фаз как стехиометрического, так и нестехиометрического состава, что дает возможность построения фазовых диаграмм распада. Эволюция среднего размера макродефектов дисперсной системы на поздней стадии распада в зависимости от механизма массопереноса описывается законом  $\bar{R} \sim t^{1/3}$ , причем асимптотически устойчивой является кинетика, контролируемая массопереносом путем объемной диффузии — «закон  $t^{1/3}$ ».

Многочисленные экспериментальные исследования на самых различных материалах убедительно свидетельствуют, что теория поздней стадии диффузионного распада хорошо согласуется с экспериментом как в качественном, так и в количественном отношении. В подавляющем большинстве случаев кинетика роста следует предсказанному теорией закону  $t^{1/3}$ , когда контролирующим процессом роста является объемная диффузия компонентов выделений, а функция распределения имеет универсальный вид, даваемый выражением (2.13). Экспериментально наблюдаемые уширения гистограмм по сравнению с теоретической асимптотической функцией распределения могут быть корректным образом описаны теорией при учете «столкновений» и трансформации начальной функции распределения в универсальную.

Исследуя кинетику процесса распада, можно экспериментально определять важные, но трудноизмеряемые физические характеристики многокомпонентных систем — парциальные коэффициенты диффузии компонентов выделений и коэффициенты удельной межфазной энергии. Теория позволяет развить принципиально новый подход к определению констант химических реакций, которые могут протекать внутри твердого тела. Получение этой уникальной информации имеет большое научное и прикладное значение для оптимизации свойств реальных материалов.

Построенная теория составляет научный фундамент для количественного прогнозирования эволюции сложных многокомпонентных систем и тем самым их структурно-чувствительных свойств, связанных с распределением макродефектов по размерам, в процессе диффузионного распада. Сформулированные на основе теории критерии стабильности дисперсных систем <sup>41,42,82,83</sup> позволяют вырабатывать практические рекомендации, используемые при создании новых современных многокомпонентных материалов с улучшенными характеристиками и повышенной термической размерной и фазовой стабильностью. Как следует из теории, для минимального роста выделений необходимы низкие значения удельной межфазной энергии  $\sigma$ , растворимости  $s_\infty$ , коэффициентов диффузии  $D_i$  и т. д. Эти критерии действительно находят отражение в различных жаропрочных материалах.

Исключительно низкие значения  $\sigma \approx 0,2$  Дж/м<sup>2</sup> в сплавах типа нимо-ник — сплавах никеля, упрочненных выделениями  $\gamma'$ -фазы, позволяют предполагать высокую стабильность этих материалов при высоких температурах.

Правильность такого представления в достаточной мере подтверждена успешным применением таких материалов в газовых турбинах в условиях высокотемпературной эксплуатации<sup>42, 93</sup>. В настоящее время на этой основе создан сплав (Форд 406), обладающий высокой термической стабильностью, для которого характерно очень высокое сопротивление ползучести<sup>42, 94</sup>.

Принцип низкой растворимости дисперсной фазы впервые был реализован в производстве вольфрама (применяемого в нитях накаливания) и ТД-никеля, упрочненных окисью тория<sup>95</sup>. По аналогичному принципу создан жаропрочный сплав на базе системы Fe — Al<sup>96</sup> и другие жаропрочные материалы<sup>42, 97</sup>, в которых дисперсная фаза обладает крайне низкой растворимостью.

Введение активных карбидообразующих элементов, позволяющих сформировать карбидные выделения с низкой растворимостью и низкой диффузионной подвижностью, является неременным условием в технологии изготовления качественных сталей<sup>40, 42</sup>. Эти же принципы успешно используются при разработке современных легких сплавов с высокими механическими характеристиками<sup>41, 92</sup>.

В проблеме диффузионного распада существует ряд задач, требующих еще своего решения. В теории слабо разработаны вопросы, связанные со взаимным влиянием макродефектов в процессе распада. В последнее время появились экспериментальные работы<sup>16</sup>, в которых показано, что одни макродефекты могут инициировать рост других, например, в системе выделения — поры. Многого можно ожидать от численных экспериментов с использованием ЭВМ применительно к проблеме распада — начиная от моделирования, построения фазовых диаграмм распада многокомпонентных систем и определения параметров дисперсных систем ( $D_i$ ,  $k_\infty$ ,  $\sigma^s$ ) и кончая корректной обработкой экспериментальных данных с применением статистических методов. Одна из важных задач теории в этом плане — моделирование ступенчатых термообработок, составляющих основу технологии многих современных материалов.

В общем случае более сложной может быть роль упругих напряжений в процессе диффузионного распада. Существенным может оказаться влияние этих напряжений на равновесную форму выделений, особенно при наличии ярко выраженной анизотропии (известно, например, что кубические, пластинчатые и игольчатые выделения в различных системах в результате структурных превращений в процессе распада могут превращаться в сферические и дискообразные выделения с отличной от первоначальной ориентацией и т. д.). Это должно привести к значительному изменению вида диффузионных полей и существенно повлиять на характеристики распада. В работах<sup>98, 99</sup> обнаружена исключительно высокая стабильность микроструктуры сплавов Fe — Al с очень мелкодисперсными когерентными упорядоченными выделениями Fe<sub>3</sub>Al даже после длительного отжига, в частности сплава Fe — 15 ат. % Al, размер выделений в котором составлял менее 100 Å, а их плотность была порядка  $10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Для объяснения столь высокой стабильности предложен ряд моделей, основанных на учете возникающих напряжений. Следует однако признать, что этот интересный эффект не получил пока удовлетворительного теоретического толкования.

Необходимо дальнейшее изучение морфологии, механизмов и кинетики роста выделений, особенно второй замедленной стадии<sup>100</sup> как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Это тем более важно, что такой эффект является довольно общим, он наблюдался также в других системах<sup>100</sup> и может оказаться весьма полезным для повышения термической стабильности дисперсионно-упрочненных сплавов в процессе высокотемпературной эксплуатации. Совершенно недостаточно рассматривалось в теории влияние различных внешних воздействий (условий закалки, предварительной деформации, высоких давлений, ультразвука, ступенчатых термообработок), которые могут значительно изменить кинетику роста выделений<sup>101</sup>.

Детальное выяснение особенностей диффузионного распада в ионных кристаллах и сильно разупорядоченных материалах — также одна из задач теории. Наконец, фундаментальная проблема теории состоит в том, чтобы единым образом описать все стадии и виды диффузионного распада. Большинство из этих задач может быть решено в рамках развитых представлений.

Харьковский физико-технический институт  
АН УССР

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Д. В. Термодинамические работы. — М.: Гостехиздат, 1960.
2. Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение. — М.: Металлургия, 1966.
3. Sahn J. W. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 166.
4. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974.
5. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. Ч. I. — М.: Мир, 1978.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Физическая кинетика. — М.: Наука, 1979.
7. Volmer M., Weber A. // Zs. phys. Chem. 1926. Bd 119, H. 3—4. S. 277.
8. Becker R., Döring W. // Ann. d. Phys. 1935. Bd 24, H. 8. S. 719.
9. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости // Собрание избранных трудов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1959. — Т. 3. С. 358.
10. Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
11. Френкель Я. И. Статистическая физика. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
12. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. — Л.: Наука, 1972.
13. Слезов В. В., Анцулов С. М. // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 3597.
14. Анцулов С. М., Слезов В. В. // Ibidem. С. 2932.
15. Куни Ф. М. Проблемы кинетики конденсации: Препринт ИТФ-83-79. Киев, 1984.
16. Lorez H., Shewmon P. G. // Acta. Met. 1983. V. 31. P. 1945.
17. Михайлова Ю. В., Максимов Л. А. // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 1368.
18. Ostwald W. // Zs. phys. Chem. 1900. Bd 34. S. 495.
19. Сирота Н. Н. // ДАН СССР. 1943. Т. 40. С. 265.
20. Тодес О. М. Статистические явления в гетерогенных системах. Проблемы кинетики и катализа. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
21. Greenwood J. W. // Acta Met. 1956. V. 4. P. 243.
22. Псарев В. И., Салли И. В. // ФММ. 1957. Т. 5. С. 268.
23. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479.
24. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ФТТ. 1959. Т. 1. С. 1401.
25. Lifshitz J. M., Slezov V. V. // J. Phys. and Chem. Sol. 1961. V. 19. P. 35.
26. Wagner C. // Zs. Electrochem. 1961. Bd 65. H. 7—8. S. 581.
27. Слезов В. В. // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 1187.
28. Spreight M. V. // Acta Met. 1968. V. 16. P. 133.
29. Креуе Н. // Zs. Metallkunde. 1970. Bd 61. S. 108.
30. Слезов В. В., Сагалович В. В. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 1497.
31. Слезов В. В., Сагалович В. В. // Ibidem. С. 2751.
32. Слезов В. В., Сагалович В. В. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». 1976. Т. 12. С. 1719.
33. Slezov V. V., Sagalovich V. V. // J. Phys. and Chem. Sol. 1977. V. 38. P. 943.
34. Слезов В. В., Сагалович В. В. Препринт ХФТИ АН УССР ХФТИ 78-13. — Харьков, 1978.
35. Слезов В. В., Сагалович В. В. // ФММ. 1981. Т. 52. С. 263.
36. Fischmeister A., Grimwall G. // Proc. of the Conference on Sintering and Relative Phenomena/Ed. J. Kuczynski — New York: Plenum Press, 1973. — P. 119.
37. Ardell A. J. // The Mechanisms of Phase Transformation in Crystalline Solids. — J. Inst. Met. 1969. V. 33. P. 111.
38. Greenwood G. W. // Ibidem. P. 103.
39. Heskell R. W. // Trans. AIME. 1965. V. 233. P. 1994.
40. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. — М.: Металлургия, 1974.
41. Чуйстов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. — Киев: Наукова думка, 1975.
42. Мартин Дж., Дэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. — М.: Атомиздат, 1978.
43. Ardell A. J. // Acta Met. 1972. V. 20. P. 61.
44. Gegusin Yu. E., Kaganovskiy Yu. S., Slezov V. V. // J. Phys. and Chem. Sol. 1969. V. 30. P. 1173.
45. Kahlweit M. // Adv. Coll. and Interface Sci. 1975. V. 5. P. 1.
46. Oriani R. A. // Acta Met. 1964. V. 12. P. 1399.

47. Sahn J. W.//*Ibidem*. 1966. V. 14. P. 83.
48. Chakraverty B. K.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1967. V. 28. P. 2401.
49. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С.//УФН. 1978. Т. 125. С. 489.
50. Brailsford A. D., Wynblatt P.//*Acta Met.* 1979. V. 27. P. 489.
51. Слезов В. В., //ФТТ. 1967. Т. 9. С. 3448.
52. Slezov V. V., Shikin V. B.//*Euro Nuclears*. 1965. V. 2. P. 127.
53. Wynblatt P., Gjostein N. A.//*Acta Met.* 1976. V. 24. P. 1165.
54. Слезов В. В., Левин Д. М.//ФТТ. 1970. Т. 12. С. 1748.
55. Ahn T. M., Tien J. K.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1976. V. 37. P. 771.
56. Slezov V. V., Sagalovich V. V., Tanatarov L. V.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1978. V. 39. P. 705.
57. Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А. Движение макроскопических включений в твердых телах. — М.: Металлургия, 1971.
58. Dunning W. J.//*Particle Growth in Suspensions*/Ed. A. I. Smith. — London: Academic Press, 1973. — P. 3.
59. Jain S. C., Hughes A. E.//*J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 1611.
60. Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1967.
61. Slezov V. V.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1968. V. 39. P. 367.
62. Косевич А. М., Саралидзе З. К., Слезов В. В.//ЖЭТФ. 1967. Т. 52. С. 1073.
63. Kirchner H. O. K.//*Met. Trans.* 1971. V. 2. P. 2861.
64. Ardell A. J.//*Acta Met.* 1972. V. 20. P. 601.
65. Слепцов С. Н., Слезов В. В., Сагалович В. В. Препринт ХФТИ АН УССР ХФТИ 82-32. — Харьков. 1982.
66. Kirk D. L., Kahn A. R.//*J. Phys. Ser. D.* 1975. V. 8. P. 2013.
67. Penrose O., Lebowitz J. L.//*J. Stat. Phys.* 1978. V. 19. P. 243.
68. Davies C. K. L., Nash P., Stevens R. N.//*Acta Met.* 1980. V. 28. P. 179.
69. Слезов В. В., Сагалович В. В. Препринт ХФТИ АН УССР ХФТИ 82-41. — Харьков, 1982.
70. Слезов В. В., Сагалович В. В. Препринт ХФТИ АН УССР ХФТИ 82-42. — Харьков, 1982.
71. Слезов В. В., Сагалович В. В. Диффузионный распад твердых растворов. Эксперимент: Обзор — М.: ЦНИИатоминформ, 1984.
72. Bhattacharyya S. K., Russell K. L.//*Met. Trans.* 1972. V. 3. P. 2195.
73. Нечипоренко Е. П., Слезов В. В., Сагалович В. В. и др. // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 1469.
74. Exner H. E., Fischmeister H.//*Zs. Metallkunde*. 1966. Bd 57. S. 187.
75. Alcock C. B., Brown P.//*Mat. Sci.* 1969. V. 3. P. 116.
76. Ardell A. J.//*Acta Met.* 1967. V. 15. P. 1772.
77. Сирота Н. Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. Минск: Наука и техника, 1970.
78. Коллонг Р. Нестехиометрия/Пер. с франц. — М.: Мир, 1974.
79. Проблемы нестехиометрии./ Под ред. А. Рабенау. — М.: Металлургия, 1975.
80. Слепцов С. Н., Слезов В. В., Сагалович В. В. Препринт ХФТИ АН УССР ХФТИ 83-15. — Харьков, 1983.
81. Слезов В. В., Андупов С. М.//ФММ. 1976. Т. 42. С. 781.
82. Портной К. И., Бабич Б. Н. Дисперсно-упрочненные материалы. — М.: Металлургия, 1974.
83. Современные композиционные материалы/Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. — М.: Мир, 1970.
84. Данелия Е. П., Розенберг В. М. Внутренне-окисленные сплавы. — М.: Металлургия, 1978.
85. Ardell A. J., Nicholson R. B.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1966. V. 27. P. 1793.
86. Ardell A. J.//*Acta Met.* 1968. V. 16. P. 511.
87. Ardell A. J.//*Met. Trans.* 1970. V. 1. P. 525.
88. Vedula K. M., Heckel R. W.//*Ibidem*. P. 9.
89. Balliger N. K., Honeycombe R. W. K.//*Met. Sci.* 1980, № 4. P. 121.
90. Foontter P. K., Alcock C. B.//*Met. Trans.* 1972. V. 3. P. 2633.
91. Jain S. C., Arora N. D.//*J. Phys. and Chem. Sol.* 1974. V. 35. P. 1231.
92. Chassagne J. et al.//*Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1977. V. 40. P. 629.
93. Davies H. A., Ancole J. B., Hull J. B.//*Scripta Met.* 1974. V. 8. P. 1179.
94. Davies R. J., Johnston T. L. *Order Alloys*. — Baton Rouge: Claitors Publ. Division, 1970.
95. Heimendane M., Thomas J.//*Met. Trans.* 1964. V. 230. P. 1520.
96. Jones H.//*Mat. Sci. and Eng.* 1969. V. 5. P. 1.
97. Grant N. J.//*Fisika*. 1970. V. 2. P. 16.
98. Gaudig W., Warlimont H.//*Zs. Metallkunde*. 1969. Bd 60. S. 488.
99. Warlimont H., Thomas G.//*Met. Sci. J.* 1970. V. 4, № 3. P. 47.
100. Boyd J. D., Nicholson R. B.//*Acta Met.* 1971. V. 19. P. 1379.
101. Трофимова Л. Н. и др. Препринт ИФМ АН УССР ИФМ 4.82 — Киев, 1982.