

# К ТЕОРИИ ГОМОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ НЕКОГЕРЕНТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

М. С. Вещунов \*

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук  
115191, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 августа 2023 г.,  
после переработки 16 августа 2023 г.  
Принята к публикации 7 сентября 2023 г.

На основе критического анализа традиционной теории гомогенного зарождения выделений новой фазы в твердых растворах показано, что предсказание теории об увеличении свободной энергии зародышеобразования за счет упругой энергии, связанной с различием атомных объемов двух фаз, оказывается неверным для некогерентных частиц. К этому выводу приводит учет равновесных точечных дефектов в исходной фазе, которые могут поглощаться на границе раздела между частицей и матрицей в процессе зарождения некогерентной частицы, что приводит к релаксации упругих напряжений. Соответственно, разработана новая кинетическая модель скорости зарождения некогерентных выделений в пересыщенном твердом растворе легирующих атомов, которая также обобщена для учета избыточных вакансий, образующихся в неравновесных условиях закалочных испытаний.

DOI: 10.31857/S004445102402007X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При превращениях в твердом состоянии, т.е. между двумя твердыми фазами, обычно возникает энергия упругой деформации из-за несоответствия объема и/или формы зародыша новой фазы матрице. Изменения объема и формы зародыша не могут происходить свободно из-за жесткости окружающей матрицы, в результате чего возникают упругие деформации. При этом энергия упругой деформации и поверхностная энергия межфазной границы между зародышем и матрицей вносят положительный вклад в свободную энергию системы и, следовательно, действуют как барьер для зародышеобразования. Величина упругой энергии обычно зависит от таких факторов, как форма зародыша, несоответствие объемов зародыша и матрицы, а также от того, является ли интерфейс между матрицей и зародышем когерентным, полуккогерентным или некогерентным [1–3].

Поверхностная энергия некогерентных границ раздела твердых фаз обычно составляет около

$(0.7 - 1) \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ , тогда как энергия когерентной границы раздела обычно в несколько раз меньше. Поэтому гомогенное зародышеобразование наиболее часто происходит с формированием когерентной границы раздела с относительно малой межфазной энергией.

Однако большая разница в атомных объемах и различие в кристаллических структурах могут приводить к формированию некогерентной границы раздела между зародышем и матрицей. Например, в алюминиевых сплавах с ГЦК-матрицей когерентные включения кремния не наблюдаются [4]. Чистый кремний имеет кубическую структуру алмаза, при этом отсутствуют свидетельства существования низкоэнергетической гранецентрированной кубической модификации. Кроме того, кремний имеет больший атомный объем, чем Al, с коэффициентом объемного несоответствия 0.2, который представляется слишком большим для формирования когерентной границы.

Выделение кремния из пересыщенного твердого раствора Al (1% Si) в виде равноосных частиц, хаотично распределенных внутри зерен, наблюдалось методами рентгеноструктурного анализа, а также методами световой и электронной микроскопии [5, 6]. Аналогичные наблюдения с использованием просвечивающего электронного микроскопа в

\* E-mail: msvesh@gmail.com

сплавах Al–Si при различных тепловых обработках и закалках были представлены в [7].

Современные принципы создания новых сплавов предполагают, что идеальной микроструктурой для достижения сверхвысокой прочности и устойчивости к разрушению в ГЦК-матрице Al являются дисперсоиды новых фаз ультрамелких размеров. Основу такой микроструктуры составляют всего две бинарные системы сплавов: Al–Si и Al–Ge. Поэтому эти сплавы могут служить не только в качестве моделей для научных исследований зарождения некогерентных фаз, но и основой нового класса технических алюминиевых сплавов [8].

В традиционной теории нуклеации для превращений, в которых влияние энергии деформации является существенным (см., например, [1–3]), появление зародыша заданного размера происходит с увеличением свободной энергии Гиббса его образования  $\Delta G_0$  за счет дополнительного вклада упругой энергии. Упругая энергия пропорциональна числу атомов  $x$  в зародыше, так что

$$\Delta G_0(x) = x(-\Delta g_b + \Delta g_{el}) + \Delta G_{surf}, \quad (1)$$

где  $\Delta g_b = kT \ln S_x$  — объемное изменение свободной энергии, приходящееся на один атом, участвующий в образовании зародыша в твердом растворе с пересыщением  $S_x$ ;  $\Delta g_{el}$  — упругая энергия, приходящаяся на атом;  $\Delta G_{surf} = \gamma 4\pi R^2$  — поверхностная энергия зародыша с поверхностным натяжением  $\gamma$ .

Для определения полной энергии деформации, возникающей при формировании в матрице некогерентного сферического зародыша радиуса

$$R_x = \left(3 \frac{\Omega}{4\pi}\right)^{1/3} x^{1/3},$$

может быть использована модель Набарро (см. [3]), дающая

$$\Delta G_{el} = x\Delta g_{el} = 6\mu \left(\frac{3K}{3K+4\mu}\right) \delta^2 V_p, \quad (2)$$

где  $\delta$  — деформация превращения (для простоты принята  $\ll 1$ ) за счет образования сферической частицы  $V_p = x\Omega$ , помещенной в сферическую полость объемом  $V_m = x\Omega_m$ , рассчитываемая с помощью соотношения

$$\frac{V_p}{V_m} = (1 + \delta)^3 \approx 1 + 3\delta;$$

$\Omega$  и  $\Omega_m$  — атомные объемы в частице и матрице, соответственно;  $\mu$  — модуль сдвига матрицы,  $K$  — модуль объемного сжатия частицы. Общая граница

между включением и матрицей при совмещении будет занимать промежуточное положение между исходными поверхностями полости и включением с деформацией несоответствия

$$\varepsilon = \frac{\delta}{1 + 4\mu/3K}.$$

Однако в случае  $3K \gg 4\mu$ , когда вся деформация воспринимается матрицей и, следовательно,  $\varepsilon \approx \delta$ , это уравнение можно упростить:

$$\Delta G_{el} = x\Delta g_{el} \approx 6\mu\delta^2 V_p. \quad (3)$$

Минимизация уравнения (1),

$$\frac{\partial \Delta G_0(x)}{\partial x} = 0,$$

позволяет определить критический размер зародыша,

$$\begin{aligned} x^* &= \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\gamma}{kT \ln S_x - \Delta g_{el}} \right)^3 \Omega^2 = \\ &= \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\gamma}{kT \ln S_x - 6\mu\Omega\delta^2} \right)^3 \Omega^2, \end{aligned} \quad (4)$$

и, соответственно, свободную энергию Гиббса образования критического ядра,

$$\Delta G_0(x^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 \Omega^2}{(kT \ln S_x - 6\mu\Omega\delta^2)^2}, \quad (5)$$

которая показывает, что деформация несоответствия снижает эффективную движущую силу формирования зародышей и увеличивает критическое пересыщение до величины

$$S_x^* = \exp\left(\frac{6\mu\Omega\delta^2}{kT}\right) > 1,$$

см. [1–3].

В данной статье представлен критический анализ традиционной теории зарождения некогерентных зародышей в твердых растворах, основанной на уравнениях (4) и (5). Показано, что учет равновесных точечных дефектов в исходной фазе, которые могут поглощаться на границе раздела между частицей и матрицей в процессе зарождения частиц, приводит к устранению барьера зародышеобразования, связанного с энергией упругой деформации, создаваемой зародышами новой фазы. На этой основе разработана новая модель скорости зарождения некогерентных выделений в рамках теории бинарной гомогенной нуклеации Райса применительно к

бинарной системе пересыщенного твердого раствора и равновесных вакансий. Кинетическая модель также может быть обобщена для учета избыточных вакансий, образующихся в неравновесных условиях (например, при закалке).

## 2. КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТРАДИЦИОННОЙ ТЕОРИИ

Следует отметить, что уравнения (4) и (5) определенно справедливы для когерентных частиц, поскольку вакансии и собственные межузельные элементы могут лишь захватываться (или адсорбироваться) на границе раздела частица-матрица и, таким образом, не изменяют упругую энергию частиц.

Однако для некогерентных частиц, на границе раздела которых с матрицей точечные дефекты поглощаются (или абсорбируются), ситуация может существенно измениться: из-за поглощения вакансий и эмиссии собственных межузлий (с общим числом  $n$ ) граница частицы избыточного объема перемещается наружу, что приводит к одновременно увеличению объема полости (в которую частица помещена),

$$V_m \rightarrow V'_m = (x + n)\Omega_m,$$

радиуса кривизны границы раздела,

$$\begin{aligned} R \rightarrow R' &= \left(3\frac{\Omega_m}{4\pi}\right)^{1/3} (x + n)^{1/3} = \\ &= \left[3\frac{\Omega}{4\pi(1 + \varphi)}\right]^{1/3} (x + n)^{1/3} \end{aligned}$$

и площади ее поверхности

$$S \rightarrow S'.$$

В свою очередь это приводит к уменьшению упругой энергии  $\Delta G_{el}$  за счет уменьшения деформации превращения

$$\delta \rightarrow \delta' = \frac{V_p - V'_m}{3V_p}$$

и увеличению поверхностной энергии  $\Delta G_{surf}$ .

Если предположить, что упругая деформация в матрице вблизи границы раздела мала (что будет самосогласованно подтверждено ниже) и, следовательно, химический потенциал точечных дефектов, находящихся в равновесии с интерфейсом, близок к нулю, то свободная энергия системы равновесных

точечных дефектов в матрице (с нулевым химическим потенциалом) не изменяется в результате их поглощения на границе раздела.

В этом случае уравнение (1) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta G_0(x, n) &= \\ &= -kTx \ln S_x + 4\pi\gamma \left(\frac{3}{4\pi}\Omega_m\right)^{2/3} (x + n)^{2/3} + \\ &+ \frac{2\mu\Omega}{3} \left(\frac{1}{1 + \varphi}\right)^2 x \left(\varphi - \frac{n}{x}\right)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\varphi = \frac{\Omega - \Omega_m}{\Omega_m}.$$

Минимизация (6) по отношению к двум переменным,

$$\frac{\partial \Delta G_0(x, n)}{\partial x} = \frac{\partial \Delta G_0(x, n)}{\partial n} = 0,$$

приводит к новому выражению для размера критического зародыша:

$$\begin{aligned} x^* &= \frac{288\pi\gamma^3\Omega^2}{[4\mu\Omega(1 - q)]^3 q} \approx \\ &\approx \frac{32\pi}{3} \left(\frac{\gamma}{kT \ln S_x}\right)^3 \Omega^2 \left(1 - \frac{3kT}{8\mu\Omega} \ln S_x\right), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$q = \left(1 - \frac{3kT}{2\mu\Omega} \ln S_x\right)^{1/2}$$

или

$$q \approx 1 - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln S_x$$

в первом приближении по малому параметру

$$\frac{3kT}{4\mu\Omega} \ll 1,$$

и, соответственно,

$$\frac{n^*}{x^*} = (\varphi + 1)q - 1 \approx \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega}(1 + \varphi) \ln S_x, \quad (8)$$

тогда как свободная энергия образования критического зародыша рассчитывается как

$$\begin{aligned} \Delta G_0^* &\equiv \Delta G_0(x^*, n^*) = \\ &= \frac{48\pi\gamma^3\Omega^2 [4\mu\Omega(q - 1) + 6kT \ln S_x]}{[4\mu\Omega(1 - q)]^3 q} \approx \\ &\approx \frac{16\pi}{3(kT \ln S_x)^2} \gamma^3\Omega^2 \left[1 + \frac{3}{4} \frac{kT}{\mu\Omega} \left(\frac{1}{1 + \varphi}\right)^2 \ln S_x\right] \approx \\ &\approx \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3\Omega^2}{(kT \ln S_x)^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

что свидетельствует о том, что упругая деформация в матрице практически полностью компенсируется поглощенными точечными дефектами и, следовательно, уравнения (4) и (5) становятся неприменимыми для некогерентных выделений. Поэтому вывод традиционной теории о том, что энергия деформации, создаваемая зародышами новой фазы, является дополнительным барьером для зародышеобразования, неверен и должен быть скорректирован при оценке скорости зародышеобразования некогерентных частиц (как показано ниже).

Интересно заметить, что, как следует из (8), при относительно малой деформации несоответствия негабаритных частиц с

$$0 < \varphi < \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln S_x$$

критический зародыш не поглощает, а испускает вакансии,  $n^* < 0$ ; это происходит потому, что при таких несоответствиях уменьшение поверхностной энергии зародыша за счет эмиссии вакансий преобладает над увеличением энергии упругой деформации. Это дополнительно доказывает важность самосогласованного учета изменений объема и поверхности зародыша вследствие поглощения/эмиссии точечных дефектов.

В типичных экспериментах с пересыщенными сплавами (см., например, [5–7]) максимальное количество частиц зарождалось при закалке образцов, создающей избыток вакансий в матрице (при уровне пересыщения  $S_v = c_v/c_v^{(0)}$ , где  $c_v$  — безразмерная неравновесная концентрация вакансий, а  $c_v^{(0)}$  — ее равновесное значение), что позволяет существенно ускорить процесс нуклеации. Вообще говоря, также следует учитывать избыток собственных междоузлий в закаленной (неравновесной) матрице (с пересыщением  $S_i = c_i/c_i^{(0)}$ ). Однако при условии  $c_i^{(0)}/c_v^{(0)} \ll 1$  перед закалкой, которое обычно реализуется в металлах (поскольку собственные междоузельные атомы имеют достаточно высокие энтальпии образования по сравнению с вакансиями [10]), быстрая рекомбинация при последующем охлаждении приводит к выживанию только избыточных вакансий.

Влияние избыточных вакансий на барьер нуклеации рассматривался Расселом [11]. Его предсказания, будучи качественно правильными, количественно оказались не совсем адекватными из-за некоторых несоответствий в формулировке его модели, которых можно избежать после некоторой ее модификации. В частности, в свободной энергии образования некогерентной частицы учитывалось из-

менение ее объема за счет поглощения вакансий, но пренебрегалось увеличением площади интерфейса (что делает такой подход несогласованным, как пояснялось выше).

Более адекватный результат можно получить, обобщив представленную выше модель с учетом избыточных вакансий, образующихся в неравновесных (закалочных) условиях, что позволяет скорректировать модель Рассела. Для этого в уравнение (6) следует ввести дополнительный член  $-kTn \ln S_v$ , описывающий изменение свободной энергии  $n$  вакансий вследствие их поглощения на границе раздела,

$$\Delta G_0(x, n) = -kTx \ln S_x - kTn \ln S_v + 4\pi\gamma \left( \frac{3}{4\pi} \Omega_m \right)^{\frac{2}{3}} (x+n)^{\frac{2}{3}} + \frac{2}{3} \mu\Omega \frac{1}{(1+\varphi)^2} x \left( \varphi - \frac{n}{x} \right)^2, \quad (10)$$

минимизация которой по  $x$  и  $n$  в критической точке в первом приближении по параметру  $3kT/4\mu\Omega \ll 1$  дает

$$\frac{n^*}{x^*} = (\varphi + 1)\tilde{q} - 1 \approx \varphi - (\varphi + 1) \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{q} = \left( 1 - \frac{3kT}{2\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^{1/2}$$

и

$$x^* = \frac{288\pi\gamma^3\Omega^2}{[3kT(1+\varphi) \ln S_v + 4\mu\Omega(1-\tilde{q})]^3 \tilde{q}} \approx \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\gamma}{kT} \right)^3 \frac{\Omega^2}{\left[ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right]^3} \times \left( 1 + \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right) \quad (12)$$

Соответственно выражение для свободной энергии образования критического зародыша принимает вид

$$\Delta G_0^* = 48\pi\gamma^3\Omega^2 \times \frac{4\mu\Omega(q-1) + 6kT \ln S_x + 3kT[-2 + (1+\varphi)\tilde{q}]}{[4\mu\Omega(1-\tilde{q}) + 3kT(1+\varphi) \ln S_v]^3 \tilde{q}} \approx \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3\Omega^2}{(kT)^2} \frac{1}{\left[ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right]^3} \times \left\{ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3kT}{2\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \ln S_v + \frac{3}{4} \frac{kT}{\mu\Omega} \left[ \left( \frac{1}{1+\varphi} \right)^2 + \frac{3}{2} \right] \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right\}, \quad (13)$$

с критическим пересыщением  $\ln S_x^* \approx -\varphi \ln S_v$ .

Поэтому результаты расчетов [11] с завышенным барьером нуклеации

$$\Delta G_0^* \approx \frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^2 \left( \ln S_x + \varphi \ln S_v - \frac{9kT(1-\nu)}{8\mu\Omega(1+\nu)} \ln^2 S_v \right)^2},$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона (появившийся из-за ошибочного применения выражения для энергии деформации когерентных частиц к некогерентным частицам), приводили к недооценке влияния избыточных вакансий на барьер нуклеации (наряду с завышением критического пересыщения  $S_x^*$ ) или даже к исчезновению этого эффекта при типичных значениях  $\varphi \approx 0.1$  и  $\ln S_v \approx 5$ , когда

$$\varphi \ln S_v \approx \frac{9kT(1-\nu)}{8\mu\Omega(1+\nu)} \ln^2 S_v.$$

### 3. БИНАРНАЯ НУКЛЕАЦИЯ

Проблема зарождения некогерентных выделений в твердых растворах (наблюдаемых в [5, 6]) является примером гомогенного зародышеобразования в бинарных системах, где зародыши можно рассматривать как сферические частицы новой фазы в исходной твердой фазе, содержащей атомы растворенного вещества и вакансий. Однако классическая теория нуклеации [12–14] развивалась применительно к однокомпонентным системам.

Эта теория была обобщена на кинетику нуклеации в бинарных смесях Райсом [15]. В его теории исходная фаза рассматривается как смесь молекул (мономеров) двух компонентов  $X$  и  $Y$  с молекулярными плотностями  $N_x$  и  $N_y$  (и соответствующими безразмерным концентрациям  $c_x$  и  $c_y$ ), соответственно, вместе с кластерами всех размеров и составов. При этом каждый кластер характеризуется количеством молекул (или мономеров)  $x$  и  $y$  видов  $X$  и  $Y$ , соответственно, которые он включает. Райс показал, что критическая точка неустойчивого равновесия в этом случае соответствует седловой точке  $(x^*, y^*)$  на поверхности свободной энергии  $\Delta G_0(x, y)$ . Он охарактеризовал скорость зарождения значением в критической точке двумерного вектора потока (определенного в фазовом пространстве размеров кластера)  $J(x^*, y^*)$ , ориентированного в направлении наискорейшего спуска поверхности свободной энергии (ось прохода  $x'$ ).

Соответственно, в выражении Райса для скорости нуклеации

$$\dot{N} = J(x^*, y^*) \approx -f_0(x^*, y^*) \frac{\beta_x^* \beta_y^* (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{\beta_y^* + \beta_x^* \operatorname{tg}^2 \theta} \times D'_{11} \left( \frac{1}{D_{12}^2 - D_{11}D_{22}} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

где  $f_0(x, y)$  — равновесная функция распределения по размерам,

$$f_0(x, y) = F \exp \left[ -\frac{\Delta G_0(x, y)}{kT} \right], \quad (15)$$

$F$  — предэкспоненциальный фактор, обсуждаемый ниже в разд. 3.1;  $\theta$  — угол между исходной осью  $x$  и осью прохода  $x'$ ;  $\beta_i^* = \beta_i(x^*, y^*) = 4\pi D_i c_i R^* \Omega^{-1}$ ,  $i = x, y$ , — скорости поступления мономеров  $X$  и  $Y$  в критический кластер  $(x^*, y^*)$  радиуса  $R^*$ ;

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, y)}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x^*, y^*}$$

— элементы матрицы  $\mathbf{D} = (D_{ij})$ , определитель которой отрицателен (в соответствии со свойствами седловой точки, см. [16]),

$$\det \mathbf{D} = D_{11}D_{22} - D_{12}^2 < 0;$$

$$D'_{11} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta G_0(x', y')}{\partial x'^2} \Big|_{x^*, y^*} = D_{11} \cos^2 \theta + D_{22} \sin^2 \theta + 2D_{12} \sin \theta \cos \theta, \quad (16)$$

— вторая производная  $\Delta G_0$  в направлении  $x'$  ортогональной системы координат  $(x', y')$ , полученной поворотом исходной системы координат  $(x, y)$  на угол  $\theta$ ; эта производная должна быть отрицательной,  $D'_{11} < 0$ , чтобы обеспечить максимум свободной энергии в критической точке в направлении оси  $x'$ .

Теория Райса была модифицирована Лангером [17] (с последующим рассмотрением Штауфером [18]), который скорректировал ориентацию вектора потока в направлении неустойчивой моды в седловой точке (новая ось прохода  $x'$ ). Модифицированное значение  $\theta$  было в явном виде рассчитано в [18] и позже уточнено в [19] как

$$\operatorname{tg} \theta = \begin{cases} s + (r + s^2)^{1/2}, & D_{21} < 0, \\ s - (r + s^2)^{1/2}, & D_{21} > 0, \end{cases} \quad (17)$$

где

$$r = \frac{\beta_y^*}{\beta_x^*}, \quad s = \frac{d_a - r d_b}{2}, \\ d_a = -\frac{D_{11}}{D_{12}}, \quad d_b = -\frac{D_{22}}{D_{12}}.$$

### 3.1. Предэкспоненциальный фактор равновесной функции распределения

В теории Райса при условии, что число кластеров  $N_{xy}$  мало по сравнению с числом одиночных молекул (мономеров)  $X$  и  $Y$  в исходной фазе,  $N_{xy} \ll N_x, N_y$ , предэкспоненциальный множитель  $F$  функции равновесного распределения по размерам в уравнении (15) принимает вид

$$F = N_x + N_y. \quad (18)$$

При этом в трех различных случаях, исследованных Райсом [6], предполагалось, что в исходной фазе отсутствует инертный газ-носитель. Применительно к решеточному газу (с плотностью узлов  $N_0$ ) это предположение соответствует полному заполнению узлов решетки мономерами, т. е.

$$N_x + N_y = N_0.$$

Этот подход является обобщением модели Френкеля [20], характеризующей распределение кластеров по размерам в однокомпонентных сплавах.

Корректность такого подхода применительно к газам в инертной атмосфере (при  $N_x + N_y \ll N_0$ , где  $N_0$  — общая плотность молекул газовой смеси, включая инертный газ) широко критиковалась в литературе. В частности, Лоте и Паунд [21] предположили, что при разработке теории нуклеации для однокомпонентных систем не были учтены степени свободы, соответствующие трансляциям кластеров. Это привело их к тому, что предэкспоненциальный множитель оказался пропорциональным общей плотности молекул газа (или узлов решетки в случае решеточного газа)  $N_0$ , а не молекул пара (примеси), т. е. к большому расхождению с предыдущими результатами. Аналогичный вывод применительно к решеточному газу был сделан в большом количестве последующих работ, приведенных (и поддержанных) в работе [22].

Это разногласие («трансляционный парадокс») обсуждалось Райсом и Кацем [23], которые исследовали статистическую сумму системы с учетом перестановок мономеров между кластерами и показали, что поправка Лоте и Паунда к теории нуклеации в итоге не возникает (для однокомпонентных систем). Однако в их последующей работе [24], где были подтверждены основные качественные выводы работы [23], был найден поправочный коэффициент, составивший несколько порядков (однако гораздо меньший, чем поправка Лоте и Паунда). Вероятно, по этой причине Кац пренебрег своими предыдущими результатами [23] и модифицировал модель

Френкеля в соответствии с поправкой Лоте и Паунда в своих последующих работах (например, в работах [25, 26]).

Таким образом, противоречие между различными подходами не было разрешено до конца и требовало дальнейшего анализа. Такой анализ был проведен для однокомпонентных систем в недавней работе автора [27] в рамках термодинамического подхода [28] с учетом взаимодействия мономеров с кластерами (рассматриваемого в статистическом подходе [23, 24]), которое не принималось во внимание в модели Лоте и Паунда [21, 22]). Обобщение этого рассмотрения на бинарные системы представлено в Приложении А, где справедливость уравнения (18) обоснована применительно к твердым растворам.

### 3.2. Скорость нуклеации

При применении теории Райса к зарождению некогерентных частиц индекс  $x$  будет присвоен атомам растворенного вещества, а индекс  $y$  — вакансиям в матрице. Результаты расчетов элементов матрицы  $\mathbf{D} = (D_{ij})$  и других параметров уравнения (14) представлены в Приложении В, где предполагается, что  $D_v c_v^{(0)} \geq D_x c_x$ , учитывая, что в большинстве металлов коэффициент самодиффузии  $D_s$  определяется вакансионным механизмом и таким образом,  $D_s \approx D_v c_v^{(0)}$  [10], и что  $D_x \approx D_s$  для Si в Al [29], тогда как типичная концентрация Si в Al в экспериментах [5–7] составляла несколько процентов,  $c_x \ll 1$ . В случае равновесных вакансий в матрице (для которых  $c_v^{(0)} \ll c_x$ ) скорость зарождения некогерентных частиц (количество в единице объема в единицу времени) принимает вид

$$\dot{N} \approx 4\pi D_x c_x^2 \frac{\gamma}{kT} \left( \frac{kT}{4\mu\Omega} \right)^{1/2} \ln^{-1/2} S_x \times \exp \left( -\frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S_x} \right). \quad (19)$$

Для закаливаемых образцов с избытком вакансий в матрице в Приложении В получено более об-

щее выражение

$$\dot{N} \approx \frac{\gamma}{kT} \left( \frac{kT}{4\mu\Omega} \right)^{1/2} \times \frac{4\pi D_x c_x (c_x + c_v)}{\left[ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right]^{1/2}} \times \exp \left\{ - \frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^3 \left[ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right]^2} \right\}. \quad (20)$$

Из этого уравнения можно сделать вывод, что избыток вакансий в закаливаемых образцах не только снижает барьер нуклеации, но и увеличивает предэкспоненциальный фактор за счет увеличения диффузии растворенных атомов  $D_x \propto c_v$  в материалах с вакансионным механизмом диффузии.

Как отмечается в [1], экспериментальное измерение скорости нуклеации при осаждении в твердых растворах чрезвычайно сложно, поскольку измерения удается проводить только в очень ограниченном диапазоне условий экспериментов. Дополнительная трудность связана с расчетом реального числа образующихся частиц, поскольку одновременно может происходить укрупнение частиц за счет их слияния. Поэтому главная цель состоит в том, чтобы найти термодинамическую движущую силу для образования зародышей. При этом, поскольку процесс образования зародышей наиболее чувствителен к величине движущей силы, нет необходимости знать с высокой точностью многие другие (кинетические) факторы в общем выражении для скорости нуклеации. Поэтому ключевой проблемой теории нуклеации в твердых растворах, ввиду множества связанных с ней неопределенностей, является качественно правильное понимание лежащих в ее основе механизмов и их согласованность с экспериментальными наблюдениями. В связи с этим полученные уравнения (19) и (20) для скорости нуклеации могут быть использованы для правильной интерпретации имеющихся и новых наблюдений.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критически проанализирована традиционная теория гомогенного зарождения некогерентных выделений в твердых растворах [1–3]. Показано, что предсказание теории об увеличении свободной энергии зародышеобразования за счет упругой энергии,

связанной с различием атомных объемов двух фаз, оказывается неверным для некогерентных выделений. Это связано с тем, что учет равновесных точечных дефектов в исходной фазе, которые могут поглощаться на некогерентной границе раздела между частицей и матрицей в процессе зарождения частицы, приводит к релаксации возникающего зародыша внутри матрицы и исчезновению вклада энергии упругой деформации в барьер нуклеации, а также к восстановлению величины критического пересыщения  $S_x^* \approx 1$  (завышенной в традиционной теории).

На основании этого в рамках теории Райса бинарной гомогенной нуклеации разработана кинетическая модель скорости зарождения некогерентных выделений в пересыщенном однокомпонентном твердом растворе при учете равновесных вакансий в матрице (в качестве второго компонента).

Модель обобщена для учета избыточных вакансий, образующихся в неравновесных условиях закалочных испытаний в разбавленных сплавах (например, Al–Si). Показано, что избыток вакансий в закаливаемых образцах снижает барьер нуклеации, смещает критическое пересыщение до значения

$$S_x^* \approx -\varphi \ln S_v$$

(которое может существенно отличаться от оценок упрощенной термодинамической модели [11]) и увеличивает предэкспоненциальный кинетический фактор в выражении для скорости нуклеации.

**Благодарности.** Автор благодарит В. И. Тарасова (ИБРАЭ РАН) за критическое прочтение рукописи и ценные замечания.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ А. РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО ФАКТОРА РАВНОВЕСНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ

Хотя подход Лоте и Паунда [21] правильно выявил ограничения более ранних работ (в которых не учитывалось присутствие инертного газа-носителя), в нем сохранился главный недостаток этих работ, рассматривающих систему мономеров и кластеров как идеальную газовую смесь.

Действительно, такое рассмотрение справедливо только в случае статистики Больцмана (которой подчиняется идеальный газ), когда все частицы распределяются по различным термодинамическим состояниям независимо друг от друга [28]. Для кластеров конечных размеров их взаимодействием

с мономерами (описываемым в статистическом подходе [23, 24] перестановками мономеров между кластерами) нельзя пренебрегать, поскольку кластеры, в отличие от мономеров, не могут рассматриваться как точечные частицы.

В соответствии с общей термодинамикой аддитивность термодинамических величин, таких как свободная энергия или энтропия, сохраняется лишь до тех пор, пока взаимодействие между различными частями системы незначительно, как в случае идеальных газовых смесей, для которых, например, энтропия смеси равна сумме энтропий каждого из газов. Поэтому для неидеальной смеси нескольких веществ (например, мономеров и кластеров) энтропия уже не равна сумме энтропий каждого из веществ [28].

Для нахождения избыточной энтропии смеси мономеров и кластеров обозначим через  $\Phi_0(P, T, N_x, N_y)$  свободную энергию Гиббса идеального твердого раствора в кристаллической матрице (с плотностью узлов решетки  $N_0$ ) мономеров  $X$  и  $Y$  (с плотностью молекул  $N_x$  и  $N_y$ , соответственно), химические потенциалы которых равны

$$\mu_i(P, T, c_i) = \psi_i(P, T) + kT \ln c_i, \quad i = x, y,$$

$$c_i = N_i/N_0 \ll 1.$$

Обозначим через  $\alpha_{xy}$  небольшое изменение свободной энергии при добавлении в систему одного сферического кластера  $X_x Y_y$  (зародыша новой фазы), состоящего из  $(x, y)$  мономеров. В термодинамическом подходе кластеры рассматриваются как «макроскопические» подсистемы (или «тела») с  $n_x, n_y \gg 1$ , распределенные во «внешней среде» (в твердом растворе).

С учетом взаимодействия кластеров с мономерами,

$$X_x Y_y \pm X = X_{x \pm 1} Y_y,$$

$$X_x Y_y \pm Y = X_x Y_{y \pm 1},$$

эту величину следует искать как функцию  $N_x$  и  $N_y$ , т. е.

$$\alpha_{xy} = \alpha_{xy}(P, T, N_x, N_y).$$

Благодаря тому, что

$$N_{xy} \ll N_x, N_y,$$

где  $N_{xy}$  — количество (в единице объема) кластеров размера  $(x, y)$ , взаимодействием между класте-

рами можно пренебречь, и, таким образом, свободная энергия принимает вид

$$\Phi = N_x \mu_x + N_y \mu_y + N_{xy} \alpha_{xy}(P, T, N_x, N_y) + kT \ln(N_{xy}!), \quad (21)$$

где член поступательной энтропии

$$kT \ln(N_{xy}!) \approx kT N_{xy} \ln \frac{N_{xy}}{e}$$

учитывает, что все (сферические) кластеры одного размера  $(x, y)$  идентичны и, будучи макроскопическими телами, равномерно распределены во внешней среде (представляемой решеточным газом).

Это принципиально отличается от распределения нового идеального газа  $Z$  (с плотностью молекул  $N_z \ll N \approx N_0$ ) в существующей смеси решеточных газов, который становится составной частью «среды» и преобразует конфигурационную энтропию

$$kT \ln \frac{N!}{N_0! N_x! N_y!} \approx -kT \left[ N_0 \ln \frac{N_0}{N} + N_x \ln \frac{N_x}{N} + N_y \ln \frac{N_y}{N} \right]$$

(которая входит в  $\Phi$  через члены химических потенциалов) в

$$kT \ln \frac{(N + N_z)!}{N_0! N_x! N_y! N_z!}.$$

Следовательно, дополнительный энтропийный член в уравнении (21) будет иметь вид  $kT N_z \ln(N_z/N)$  (вместо  $kT N_z \ln(N_z/e)$ ) с одновременным обращением в нуль члена взаимодействия  $N_z \alpha_z$ .

Тогда уравнение (21) можно представить в виде [28]

$$\Phi = N_x \mu_x + N_y \mu_y + kT N_{xy} \ln \left[ \frac{N_{xy}}{e} \exp \left( \frac{\alpha_{xy}}{kT} \right) \right]. \quad (22)$$

Поскольку  $\Phi$  должна быть однородной функцией первого порядка по  $N_x$ ,  $N_y$  и  $N_{xy}$  [28], член

$$\exp \left[ \frac{\alpha_{xy}(P, T, N_x, N_y)}{kT} \right]$$

в аргументе логарифма следует искать в самом общем виде,

$$\frac{f_{xy}(P, T)}{N_x + \beta N_y}.$$

Учитывая, что после переопределения  $x \leftrightarrow y$  свободная энергия не должна измениться, можно заключить, что  $\beta = 1$ . Соответственно, получаем

$$\Phi = N_x \mu_x + N_y \mu_y + kT N_{xy} \ln \left[ \frac{N_{xy}}{e(N_x + N_y)} f_{xy}(P, T) \right], \quad (23)$$

или, вводя новую функцию

$$\psi_{xy}(P, T) = kT \ln f_{xy}(P, T),$$

получаем

$$\Phi = N_x \mu_x + N_y \mu_y + N_{xy} \psi_{xy}(P, T) + kT N_{xy} \ln \left[ \frac{N_{xy}}{e(N_x + N_y)} \right]. \quad (24)$$

Сравнение уравнений (24) и (21) показывает, что

$$N_{xy} \alpha_{xy}(P, T, N_x, N_y) = N_{xy} \psi_{xy}(P, T) - kT N_{xy} \ln(N_x + N_y). \quad (25)$$

Следовательно, поскольку первый член в уравнении (25),  $N_{xy} \psi_{xy}(P, T)$ , не зависит от количества мономеров, величина  $\psi_{xy}(P, T)$  является стандартной свободной энергией кластера, а второй член уравнения (25),  $kT N_{xy} \ln(N_x + N_y)$ , описывает избыточную энтропию смеси.

Это приводит к следующим выражениям для химических потенциалов «растворителей»:

$$\mu'_x = \frac{\partial \Phi}{\partial N_x} = \mu_x - kT c_{xy} \approx \mu_x, \quad (26)$$

$$\mu'_y = \frac{\partial \Phi}{\partial N_y} = \mu_y - kT c_{xy} \approx \mu_y, \quad (27)$$

где

$$c_{xy} \approx \frac{N_{xy}}{(N_x + N_y)} \ll 1,$$

и «растворенного вещества»

$$\mu_{xy} = \frac{\partial \Phi}{\partial N_{xy}} = kT \ln c_{xy} + \psi_{xy}. \quad (28)$$

Следовательно, из условия равновесия химической реакции  $xX + yY = X_x Y_y$ ,

$$x\mu_x + y\mu_y = \mu_{xy}, \quad (29)$$

закон действующих масс можно представить в виде

$$c_{xy} \approx \frac{N_{xy}}{N_x + N_y} = K_{xy}(T), \quad (30)$$

с константой равновесия

$$K_{xy}(T) = \exp \left( -\frac{\Delta G_0(x, y)}{kT} \right), \quad (31)$$

где

$$\Delta G_0(x, y) = \psi_{xy} - x\mu_x - y\mu_y$$

— свободная энергия Гиббса образования кластера.

Если концентрации других кластеров также малы, их вклады в полную свободную энергию системы линейны; поэтому равновесная функция распределения по размерам имеет вид

$$f_0(x, y) = (N_x + N_y) \exp \left( -\frac{\Delta G_0(x, y)}{kT} \right), \quad (32)$$

который получается, как уже говорилось выше, в термодинамическом пределе для «макроскопических» кластеров с  $x, y \gg 1$ . По этой причине замечание [26] о том, что это выражение в применении к кластерам размером (1, 0) должно было бы совпадать с количеством мономеров  $N_x$ , не является корректным.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ

Первая и вторая производные свободной энергии (10) рассчитываются как

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_0(x, n)}{\partial n} = & -kT \ln S_v + \frac{8}{3} \pi \gamma \left( \frac{3}{4\pi} \Omega_m \right)^{\frac{2}{3}} x^{-\frac{1}{3}} \left( 1 + \frac{n}{x} \right)^{-\frac{1}{3}} - \\ & - \frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \left( \varphi - \frac{n}{x} \right), \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_0(x, n)}{\partial x} = & -kT \ln S_x + \frac{8}{3} \pi \gamma \left( \frac{3}{4\pi} \Omega_m \right)^{\frac{2}{3}} x^{-\frac{2}{3}} \left( 1 + \frac{n}{x} \right)^{-\frac{1}{3}} + \\ & + \frac{2\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \left[ \varphi^2 - \left( \frac{n}{x} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, n)}{\partial n^2} = & -\frac{8}{9} \pi \gamma \left( \frac{3}{4\pi} \frac{\Omega}{1+\varphi} \right)^{\frac{2}{3}} x^{-\frac{4}{3}} \left( 1 + \frac{n}{x} \right)^{-\frac{4}{3}} + \\ & + \frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \frac{1}{x}, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, n)}{\partial x^2} = & \\ = -\frac{8}{9} \pi \gamma \left( \frac{3}{4\pi} \frac{\Omega}{1+\varphi} \right)^{\frac{2}{3}} x^{-\frac{4}{3}} \left( 1 + \frac{n}{x} \right)^{-\frac{4}{3}} + & \\ + \frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \frac{1}{x} \left( \frac{n}{x} \right)^2, & \quad (36) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, n)}{\partial n \partial x} = & \\ = -\frac{8}{9} \pi \gamma \left( \frac{3}{4\pi} \frac{\Omega}{1+\varphi} \right)^{\frac{2}{3}} x^{-\frac{4}{3}} \left( 1 + \frac{n}{x} \right)^{-\frac{4}{3}} - & \\ - \frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \frac{1}{x} \frac{n}{x}. & \quad (37) \end{aligned}$$

Соответственно, элементы

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, y)}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x^*, y^*}$$

матрицы  $\mathbf{D}$ , рассчитанные в первом приближении по малому параметру

$$\frac{3kT}{4\mu\Omega} \sim 10^{-2} \ll 1$$

с использованием (11), принимают вид

$$\begin{aligned} D_{11} = \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, n)}{\partial x^2} \Big|_{x^*, n^*} \approx & \\ \approx \frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \frac{1}{x^*} \left[ \left( \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 - \right. & \\ \left. - \frac{kT}{4\mu\Omega} (1+\varphi)^{\frac{4}{3}} \left( \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3kT}{8\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right) \right], & \quad (38) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{22} = \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, n)}{\partial n^2} \Big|_{x^*, n^*} \approx & \\ \approx \frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \frac{1}{x^*} \left( 1 - \frac{kT}{4\mu\Omega} \ln S_x \right), & \quad (39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{12} = \frac{\partial^2 \Delta G_0(x, n)}{\partial n \partial x} \Big|_{x^*, n^*} \approx & \\ \approx -\frac{4\mu\Omega}{3} \frac{1}{(1+\varphi)^2} \frac{1}{x^*} \left[ \left( \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right) + \right. & \\ \left. + \frac{kT}{4\mu\Omega} (1+\varphi)^{\frac{4}{3}} (\ln S_x + \varphi \ln S_v) \right], & \quad (40) \end{aligned}$$

и поэтому детерминант матрицы

$$\begin{aligned} \det \mathbf{D} = D_{11} D_{22} - D_{12}^2 \approx & \\ \approx - \left( \frac{1}{x^*} \frac{4\mu\Omega}{3} \right)^2 \left( \frac{1}{1+\varphi} \right)^{\frac{8}{3}} \frac{kT}{4\mu\Omega} \times & \\ \times \left( \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3kT}{8\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right), & \quad (41) \end{aligned}$$

является отрицательным выше критического пересыщения,

$$\ln S_x > \ln S_x^* \approx -\varphi \ln S_v,$$

и тем самым подтверждает, что  $(x^*, y^*)$  является седловой точкой. Это приводит к выражению

$$\begin{aligned} (-\det \mathbf{D})^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{x^*} \frac{4\mu\Omega}{3} \left( \frac{1}{1+\varphi} \right)^{\frac{4}{3}} \times & \\ \times \left[ \frac{kT}{4\mu\Omega} \left( \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3kT}{8\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. & \quad (42) \end{aligned}$$

Для простоты далее будут анализироваться только относительно большие значения

$$|\varphi| \gg \left| \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right| \sim 0.01,$$

учитывая, что для Si ( $\Omega = a_{Si}^3/8$  и  $a_{Si} = 0.5431$  нм) в Al ( $\Omega_m = a_{Al}^3/4$  и  $a_{Al} = 0.4049$  нм)  $\varphi \approx 0.2$ ; для Ge ( $\Omega = a_{Ge}^3/8$  и  $a_{Ge} = 0.5658$  нм) в Al  $\varphi \approx 0.41$ ; и отрицательное значение  $\varphi \approx -0.1$  для некогерентной фазы CuAl<sub>2</sub> в Al. В этих случаях

$$\begin{aligned} \left| \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right| \gg & \\ \gg \frac{kT}{4\mu\Omega} (1+\varphi)^{\frac{4}{3}} (\ln S_x + \varphi \ln S_v) \sim 0.01, & \end{aligned}$$

и, следовательно, уравнение (40) можно упростить:

$$D_{12} \approx -\frac{4\mu\Omega}{3} \left( \frac{1}{1+\varphi} \right)^2 \frac{1}{x^*} \left( \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right). \quad (43)$$

В рассматриваемом случае

$$\frac{\beta_x^*}{\beta_v^*} = \frac{D_x c_x}{D_v c_v} \ll 1,$$

и из (17) получаем

$$\operatorname{tg} \theta \approx \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v},$$

если  $D_{21} < 0$ , или

$$\varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln S_x > 0,$$

и

$$\operatorname{tg} \theta \approx - \left| \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right|,$$

если  $D_{21} > 0$ , или

$$\varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln S_x < 0,$$

или в общем виде

$$\operatorname{tg} \theta \approx \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \ll 1, \quad (44)$$

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta} \approx \frac{1}{1 + \left( \varphi - \frac{3kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2} \approx 1, \quad (45)$$

и, таким образом, принимая во внимание, что  $\beta_x^* \ll \beta_v^*$ , получим

$$\frac{\beta_x^* \beta_v^* (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{\beta_v^* + \beta_x^* \operatorname{tg}^2 \theta} \approx \beta_x^* (1 + \operatorname{tg}^2 \theta). \quad (46)$$

Подставляя (44)–(46) в (16), получаем выражение

$$D'_{11} \approx -\frac{1}{3} \left( \frac{1}{1 + \varphi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{x^*} kT \times \\ \times \left( \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right), \quad (47)$$

которое отрицательно выше критического пересыщения,

$$\ln S_x > \ln S_x^* \approx -\varphi \ln S_v,$$

и, таким образом, обеспечивает максимум свободной энергии в критической точке в направлении оси  $x'$  (и положительный знак правой части уравнения (14)).

С учетом (46) и соотношения

$$R^* = \left[ \frac{3\Omega}{4\pi(1 + \varphi)} \right]^{1/3} (x^* + n^*)^{1/3} \approx \\ \approx \left( 1 - \frac{kT}{4\mu\Omega} \ln \frac{S_x}{S_v} \right) \frac{2\gamma\Omega/(kT)}{\ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2} \approx \\ \approx \frac{2\gamma\Omega/(kT)}{\ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2},$$

уравнение (14) принимает вид

$$\dot{N} \approx \frac{\gamma}{kT} \left( \frac{kT}{4\mu\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \frac{4\pi D_x c_x (c_x + c_v)}{\left[ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^3 \left[ \ln S_x + \varphi \ln S_v + \frac{3}{8} \frac{kT}{\mu\Omega} \left( \ln \frac{S_x}{S_v} \right)^2 \right]^2} \right\}.$$

Учитывая, что обычно можно пренебречь  $c_v^{(0)}$  по сравнению  $c_x$ , в отсутствие избыточных вакансий это уравнение сводится к виду

$$\dot{N} \approx 4\pi D_x c_x^2 \frac{\gamma}{kT} \left( \frac{kT}{4\mu\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \ln^{-\frac{1}{2}} S_x \times \\ \times \exp \left( - \frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S_x} \right).$$

Следует отметить, что приведенное выше выражение для объема полости  $V_m = (x + n)\Omega_m$ , используемое в уравнениях (6) и (10), применимо только в случае  $\Omega/\Omega_m \leq 2$ , что соответствует  $\varphi \leq 1$ , а в случае  $2 < \Omega/\Omega_m \leq 3$  и  $\varphi \leq 2$  правильным выражением является

$$V_m = (2x + n)\Omega_m.$$

Поэтому деформацию превращения  $\delta(x, n)$  следует пересчитывать из выражения

$$\frac{V_p - V_m}{V_p} = 1 - \frac{(2x + n)\Omega_m}{x\Omega} = \\ = \left( \varphi - 1 - \frac{n}{x} \right) \frac{1}{1 + \varphi} = \left( \tilde{\varphi} - \frac{n}{x} \right) \frac{1}{2 + \tilde{\varphi}} = \\ = (1 + \delta)^3 \approx 1 + 3\delta,$$

где

$$\tilde{\varphi} = \varphi - 1 < 1.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. R.W. Balluffi, S.M. Allen, and W.C. Carter, *Kinetics of Materials*, John Wiley and Sons (2005).
2. R.E. Smallman and A.H.W. Ngan, *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, 7th ed. Elsevier (2007).
3. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford (1975).

4. D. Turnbull, H.S. Rosenbaum, and H.N. Treafis, *Kinetics of Clustering in Some Aluminium Alloys*, Acta Metallurgica **8**, 277 (1960).
5. H.S. Rosenbaum and D. Turnbull, *On the Precipitation of Silicon out of a Supersaturated Aluminum-Silicon Solid Solution*, Acta Metallurgica **6**, 653 (1958).
6. H.S. Rosenbaum and D. Turnbull, *Metallographic Investigation of Precipitation of Silicon from Aluminum*, Acta Metallurgica **7**, 664 (1959).
7. E. Ozawa and H. Kimura, *Excess Vacancies and the Nucleation of Precipitates in Aluminum-Silicon Alloys*, Acta Metallurgica **18**, 995 (1970).
8. E. Hornbogen and E. A. Starke Jr., *Theory Assisted Design of High Strength Low Alloy Aluminum*, Acta Metallurgica et Materialia **41**, 1 (1993).
9. F.R.N. Nabarro, *The Influence of Elastic Strain on the Shape of Particles Segregating in an Alloy*, Proc. Phys. Soc. **52**, 90 (1940).
10. H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer Series in Solid State Science, Vol. 155, Springer (2007).
11. K.C. Russel, *The Role of Excess Vacancies in Precipitation*, Scripta Metallurgica **3**, 313 (1969).
12. M. Volmer and A. Weber, *Keimbildung in Übersättigten Gebilden*, Z. Phys. Chem. **119**, 277 (1926).
13. R. Becker and W. Doering, *Kinetische Behandlung der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen*, Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
14. Ja.B. Zeldovich, *On the Theory of New Phase Formation: Cavitation*, Acta Physicochim. URSS **18**, 1 (1943).
15. H. Reiss, *The kinetics of Phase Transitions in Binary Systems*, J. Chem. Phys. **18**, 840 (1950).
16. A. Katok and B. Hasselblatt, *Introduction to the Modern Theory of Dynamical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
17. J.S. Langer, *Statistical Theory of the Decay of Metastable States*, Annals of Physics **54**, 258 (1969).
18. D. Stauffer, *Kinetic Theory of Two-Component, Nucleation and Condensation*, J. Aerosol Sci. **7**, 319 (1976).
19. L.M. Berezhkovskii and V.Yu. Zitserman, *Direction of the Nucleation Current through the Saddle Point in the Binary Nucleation Theory and the Saddle Point Avoidance*, J. Chem. Phys. **102**, 3331 (1995).
20. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд. АН СССР (1945).
21. J. Lothe and G.M. Pound, *Reconsiderations of Nucleation Theory*, J. Chem. Phys. **36**, 2080 (1962).
22. D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth Heinemann, Oxford, Boston (2000).
23. H. Reiss and J.L. Katz, *Resolution of the Translation — Rotation Paradox in the Theory of Irreversible Condensation*, J. Chem. Phys. **46**, 2496 (1967).
24. H. Reiss, J.L. Katz, and E.R. Cohen, *Translation–Rotation Paradox in the Theory of Nucleation*, J. Chem. Phys. **48**, 5553 (1968).
25. J.L. Katz and H. Wiedersich, *Nucleation of Voids in Materials Supersaturated with Vacancies and Interstitials*, J. Chem. Phys. **55**, 1414 (1971).
26. J.L. Katz, *Homogeneous Nucleation Theory and Experiment: A Survey*, Pure and Appl. Chem., **64**, 1661 (1992).
27. M.S. Veshchunov, *On the Theory of Void Nucleation in Irradiated Crystals*, J. Nucl. Mater. **571**, 154021 (2022).
28. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theoretical Physics, Vol. 5: Statistical Physics*, Pergamon Press (1980).
29. S.-I. Fujikawa, K.-I. Hirano, and Y. Fukushima, *Diffusion of Silicon in Aluminium*, Metallurgical Transactions A **9**, 1811 (1978).