

О вычислении объемных долей конкурирующих фаз

© Н.В. Алексеечкин

Харьковский физико-технический институт,
310108 Харьков, Украина
E-mail: n.alex@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 30 ноября 1999 г.)

Предложен метод вычисления объемных долей фаз в системе с несколькими одновременно растущими фазами. Получено решение задачи в пространствах размерностей 2 и 3. Рассмотрено приближение независимых фаз, в котором выражения для объемных долей имеют наиболее простой вид. Показана высокая точность этого приближения.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 442).

Кинетика процесса фазового превращения в случае, когда образуется только одна новая фаза, описывается хорошо известным выражением Колмогорова [1] или Джонсона–Мейла–Аврами [2–4]

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t I(t') V(t', t) dt' \right], \quad (1)$$

где $X(t)$ — объемная доля растущей фазы, $I(t)$ — скорость зарождения центров новой фазы, $V(t', t)$ — объем в момент времени t свободно растущего зародыша, появившегося в момент t' ,

$$V(t't) = gR^D(t', t), \quad R(t', t) = \int_{t'}^t u(\tau) d\tau, \quad (2)$$

$u(t)$ — скорость роста зародыша, $R(t', t)$ — его радиус; D — размерность пространства; g — геометрический множитель: $g = 2, \pi, 4\pi/3$ для $D = 1, 2, 3$ соответственно.

Кроме такого типа фазовых превращений, возможны также фазовые превращения, которые происходят путем одновременного роста двух и более различных фаз. Одним из примеров таких процессов является затвердевание переохлажденной жидкости при конкурентном образовании в ней кристаллической и аморфной фаз. Идея о наличии в жидкости "антикристаллических" кластеров наряду с кристаллическими и роли первых в процессе стеклования, по-видимому, впервые была предложена А. Уббелоде [5]. Расчет кинетики затвердевания жидкости при конкурентном образовании в ней двух и более фаз проведен в работах [6,7].

В связи с этим представляет интерес и является актуальной задача о вычислении объемных долей фаз в подобных системах, т.е. обобщении выражения (1) на этот случай. В отличие от однофазного случая здесь возникают специфические трудности, связанные с различием скоростей роста фаз. Для решения этой задачи в данной работе развит геометрико-вероятностный подход. Получены точные выражения (в рамках ограничений модели Колмогорова [1,4]) для объемных долей в пространствах $D = 2, 3$, а также более простые выражения в

приближении независимых фаз (ПНФ). Проведен анализ полученного решения, в результате которого показана высокая точность выражений ПНФ.

1. Случай одной фазы

Описание предлагаемого метода, который может быть назван "методом критических областей", проведем на примере однофазного превращения, т.е. получим выражение (1) иным способом, чем это сделано в [1,2].

Найдем вероятность $dX(t)$ того, что случайно выбранная в системе точка O будет поглощена растущей фазой в интервале времени $[t, t + dt]$. Для этого необходимо и достаточно выполнение двух условий: а) точка O не была поглощена до момента t ; б) в какой-либо момент времени t' ($0 \leq t' \leq t$) появится центр новой фазы, способный поглотить точку O в интервале времени $[t, t + dt]$; такой центр будем называть критическим. Вероятность первого события обозначим как $Q(t)$, вероятность второго — $dP(t)$. Рассмотрим пространственно-временную схему реализации такого процесса, при котором выполняются оба условия.

Обозначим область с центром в точке O и радиусом $R(t', t)$ (критическая область). В момент времени t' граница области движется со скоростью $u(t')$, так что радиус уменьшается от максимального значения $R(0, t)$ до $R(t, t) \equiv 0$. При этом выполнение условия а) означает, что внутри области исключается появление центров новой фазы во всем интервале $0 \leq t' \leq t$. Из этого условия в [1] величина $Q(t)$ вычисляется непосредственно. С другой стороны, для получения $Q(t)$ можно использовать условие б).

Критический центр, появляющийся в момент времени t' , должен находиться от точки O на расстоянии $R(t', t)$ в кольце шириной $dR(t', t)$, $dR(t', t) = (\partial R(t', t)/\partial t) dt$. Поэтому вероятность его появления есть

$$dP(t', t) = I(t') dt' \dot{V}(t', t) dt, \quad (3)$$

где $\dot{V}(t', t) \equiv \partial V(t', t)/\partial t$. Вероятность появления критического центра в интервале $0 \leq t' \leq t$ есть

интеграл

$$dP(t) = \left(\int_0^t I(t') \dot{V}(t', t) dt' \right) dt. \quad (4)$$

Таким образом, совместное выполнение условий а) и б) дает следующее равенство для $dX(t)$:

$$dX(t) = Q(t) \left(\int_0^t I(t') \dot{V}(t', t) dt' \right) dt. \quad (5)$$

Легко видеть, что $X(t) = 1 - Q(t)$. Поэтому (5) есть дифференциальное уравнение для $X(t)$, решение которого с начальным условием $X(0) = 0$ — выражение (1). Согласно геометрическому определению вероятности [8], $X(t)$ дает долю превращенного вещества, а $Q(t)$ — долю исходной фазы.

2. Случай нескольких фаз

В случае системы с количеством фаз более одной мы также предполагаем выполнение исходных посылок модели Колмогорова [1,4] для каждой из фаз. Форму зародышей фаз считаем сферической, причем эта форма не меняется в процессе роста зародыша. Последнее допущение представляется естественным, поскольку рост происходит за счет процессов на межфазной границе, а именно путем присоединения вещества из исходной фазы. Следовательно, за время dt граница зародыша фазы i смещается параллельно самой себе на расстояние $\delta r_i = u_i(t)dt$.

Рассмотрим вначале двухфазный случай. Пусть в исходной среде растут две фазы, которые будем обозначать индексами 1 и 2. Скорости зарождения обеих фаз — $I_i(t)$, скорости роста — $u_i(t)$, $i = 1, 2$, причем $u_2(t) > u_1(t)$ для всех t . Найдем вероятность $dX_1(t)$ ($dX_2(t)$) того, что произвольная точка O будет поглощена фазой 1 (2) в промежутке времени $[t, t + dt]$.

Обобщая однофазный случай, определим две области: 1 и 2 с центром в точке O и радиусами $R_1(t', t)$ и $R_2(t', t)$ соответственно (рис. 1)

$$R_i(t', t) = \int_{t'}^t u_i(\tau) d\tau. \quad (6)$$

Кольцо шириной $\Delta R(t', t) = R_2(t', t) - R_1(t', t)$, заключенное между границами областей 1 и 2, будем называть областью $I-2$.

Рассмотрим условия а) и б) по отношению к фазе 1: для того чтобы точка O была поглощена в интервале времени $[t, t + dt]$ фазой 1, необходимо и достаточно, чтобы а) она не была поглощена никакой из фаз до момента t (вероятность этого события — $Q(t)$); б) в какой-либо из моментов времени $t', 0 \leq t' \leq t$ появился критический центр фазы 1.

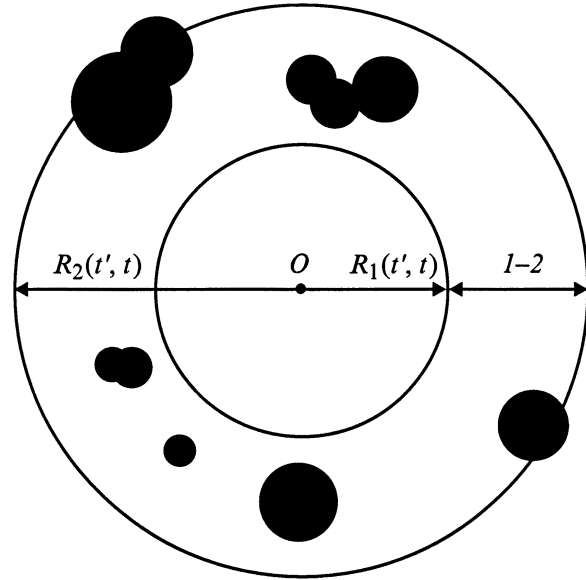


Рис. 1. Критические области в двухфазной задаче. Закрашены зародыши фазы 1 в области $I-2$.

Выполнение условия а) означает, что внутри области 1 исключается появление центров фазы 1 во всем интервале $0 \leq t' \leq t$. При этом вне области 1 они могут появляться без всяких ограничений, так как к моменту t не достигнут точки O (рис. 1). Кроме того, внутри области 2 исключается появление центров фазы 2. Выполнение условия б) означает, что в какой-либо из моментов t' на границе области 1 должен появиться центр фазы 1. Вероятность этого события дается выражением (4). Следовательно, для $dX_1(t)$ имеем

$$dX_1(t)/dt = Q(t) \int_0^t I_1(t') \dot{V}_1(t', t) dt'. \quad (7)$$

По отношению к фазе 2 условие а) остается тем же самым. Поэтому рассмотрим только условие б). Если бы в области $I-2$ не было зерен фазы 1, то это условие дало бы для объемной доли фазы 2 уравнение (7) с заменой индекса 1 на 2. Однако наличие здесь зерен фазы 1 приводит к тому, что только часть объема $dV_2(t', t)$ доступна для появления критического центра фазы 2. Поэтому для вероятности его появления имеем следующее выражение:

$$dP_2(t) = \left(\int_0^t I_2(t') \dot{V}_2(t', t) q^{(1)}(t', t) dt' \right) dt, \quad (8)$$

где $q^{(1)}(t', t)$ — вероятность того, что точка на границе области 2, в которой в момент t' появляется критический центр фазы 2, находится в непревращенной области.

Соответственно выражение для объемной доли второй фазы имеет вид

$$dX_2(t)/dt = Q(t) \int_0^t I_2(t') \dot{V}_2(t', t) q^{(1)}(t', t) dt'. \quad (9)$$

Поскольку $Q = 1 - (X_1 + X_2)$, то, интегрируя систему уравнений (9) и (10), получаем для искомых объемных долей

$$Q(t) = \exp \left[- \int_0^t I_1(t') V_1(t', t) dt' - \int_0^t d\tau \right. \\ \left. \times \int_0^\tau dt' I_2(t') \dot{V}_2(t', \tau) q^{(1)}(t', \tau) \right], \quad (10)$$

$$X_1(t) = \int_0^t d\tau Q(\tau) \int_0^\tau dt' I_1(t') \dot{V}_1(t', \tau), \quad (11)$$

$$X_2(t) = \int_0^t d\tau Q(\tau) \int_0^\tau dt' I_2(t') \dot{V}_2(t', \tau) q^{(1)}(t', \tau). \quad (12)$$

Переходя к случаю $n > 2$ фаз, $u_n(t) > u_{n-1}(t) > \dots > u_1(t)$, на рис. 1 добавляем области 3, 4, ..., n радиусами $R_i(t', t)$ (6). Условие а) приводит к тому, что центры фазы i могут появляться только вне области i . Следовательно, в кольце $(i-1) - i$ между границами областей $i-1$ и i имеются зародыши фаз 1, 2, ..., $i-1$ и для появления критического центра фазы i доступна только часть $q^{(i-1)}(t', t)$ объема $dV_i(t', t)$. Таким образом, для объемной доли фазы i имеем

$$dX_i(t)/dt = Q(t) \int_0^t I_i(t') \dot{V}_i(t', t) q^{(i-1)}(t', t) dt', \quad (13)$$

$$i = 1, 2, \dots, n, q^{(0)} \equiv 1.$$

Отсюда для объемной доли непревращенного вещества получаем

$$Q(t) = \exp \left[- \int_0^t I_1(t') V_1(t', t) dt' \right. \\ \left. - \sum_{i=2}^n \int_0^t d\tau \int_0^\tau dt' I_i(t') \dot{V}_i(t', \tau) q^{(i-1)}(t', \tau) \right]. \quad (14)$$

3. Определение функций $q^{(i)}(t', t)$

Для получения функции $q^{(1)}(t', t)$ используем геометрические построения, показанные на рис. 2. Задача заключается в следующем: найти вероятность того, что

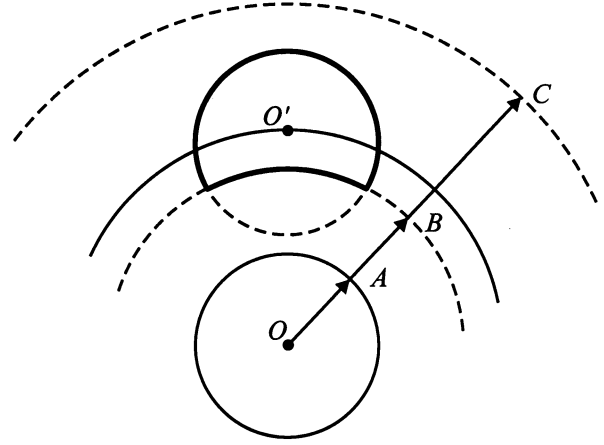


Рис. 2. К определению функции $q^{(1)}(t', t)$. Сплошные линии — границы областей I и II в момент времени t' , штриховые — в момент $t'' < t'$: $|OA| = R_1(t', t)$, $|OB| = R_1(t'', t)$, $|OO'| = R_2(t', t)$, $|OC| = R_2(t'', t)$. Выделена область с объемом $v(t'', t', t)$ (16).

произвольная точка O' , взятая на окружности радиуса $R_2(t', t)$, окажется лежащей в исходной фазе. Это событие должно иметь место при выполнении ранее поставленного условия: точка O до момента времени t также лежит в исходной фазе. Таким образом, для точки O' имеем однофазную задачу, модифицированную дополнительным условием. Обозначим вокруг точки O' область I' радиуса $R_1(t'', t)$, $0 < t'' < t'$. Для того чтобы указанное выше событие имело место, в этой области во всем интервале $0 \leq t'' \leq t'$ исключается появление центров фазы 1. Дополнительное условие уже исключает появление этих центров в области I , т.е. в области радиуса $R_1(t'', t)$ с центром в точке O . Следовательно, мы должны взять часть области I' , лежащую вне области I . Объем этой части обозначим $v(t'', t', t)$ (рис. 2). В трехмерном пространстве, рассматривая пересечение двух шаров с радиусами r_1 и r_2 и расстоянием между центрами h , для объема части второго шара, лежащей вне первого, несложно получить следующее выражение:

$$\Omega(r_1, r_2; h) = \pi \left[\frac{2}{3}(r_2^3 - r_1^3) - \frac{1}{12}h^3 \right. \\ \left. + \frac{1}{2}h(r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{4} \frac{(r_1^2 - r_2^2)^2}{h} \right], \quad (15)$$

где $r_1 > r_2$; $r_1 - r_2 \leq h \leq r_1 + r_2$. По этой формуле находим $v(t'', t', t)$

$$v(t'', t', t) = \Omega[R_1(t'', t), R_1(t'', t); R_2(t', t)]. \quad (16)$$

Теперь, используя результат однофазной задачи (1), находим $q^{(1)}(t', t)$

$$q^{(1)}(t', t) = \exp \left[- \int_0^{t'} I_1(t'') v(t'', t', t) dt'' \right]. \quad (17)$$

Перекрывание областей I и I' имеет место, если выполняется условие $r_1 + r_2 > h$, т.е.

$$R_1(t'', t) + R_1(t'', t') > R_2(t', t), \quad (18)$$

и начинается с момента времени t'_c , определяемого уравнением

$$R_1(0, t) + R_1(0, t'_c) = R_2(t'_c, t). \quad (19)$$

В промежутке времени $0 < t' < t'_c$, пока радиус $R_1(0, t')$ достаточно мал, эти области не перекрываются. При $t' > t'_c$ области перекрываются в промежутке времени $0 < t'' < t''_c$, а затем перекрывание исчезает, так как границы областей движутся со скоростью $u_1(t'')$, т.е. радиусы $R_1(t'', t')$ и $R_1(t'', t)$ уменьшаются с данной скоростью. Момент времени t''_c находим из уравнения

$$R_1(t''_c, t) + R_1(t''_c, t') = R_2(t', t). \quad (20)$$

Для постоянных скоростей роста u_k условие (19) имеет вид

$$u_1 t + u_1 t'_c = u_2(t - t'_c), \quad (21)$$

откуда

$$t'_c = t \frac{u_2 - u_1}{u_2 + u_1} \equiv t \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad \alpha \equiv \frac{u_1}{u_2}. \quad (22)$$

В предельном случае $u_1 \ll u_2$ или $\alpha \ll 1$, $t'_c \approx t$. Поэтому почти во всем интервале $0 < t' < t$ перекрывание отсутствует и $v(t'', t', t) = V_1(t'', t')$.

При этом $q^{(1)}$ становится функцией только t' , и выражение (10) упрощается

$$Q(t) = \exp \left[- \int_0^t I_1(t') V_1(t', t) dt' - \int_0^t I_2(t') V_2(t', t) q^{(1)}(t') dt' \right]. \quad (23)$$

Аналогично вычисляются функции $q^{(i)}(t', t)$ для $i > 1$. Так, $q^{(2)}(t', t)$ есть доля непревращенного вещества на расстоянии $R_3(t', t)$ от точки O . Поскольку в области 2–3 присутствуют зародыши первой и второй фаз, то для вычисления этой функции используем результат (10) двухфазной задачи с учетом описанной выше корреляции с точкой O

$$q^{(2)}(t', t) = \exp \left[\int_0^{t'} I_1(t'') v_1(t'', t', t) dt'' - \int_0^{t'} d\tau \int_0^\tau dt'' I_2(t'') \frac{\partial v_2(t'', \tau, t)}{\partial \tau} q^{(1)}(t'', \tau) \right], \quad (24)$$

где

$$v_1(t'', t', t) = \Omega [R_1(t'', t), R_1(t'', t'); R_3(t', t)], \\ v_2(t'', t', t) = \Omega [R_2(t'', t), R_2(t'', t'); R_3(t', t)]. \quad (25)$$

4. Приближение независимых фаз

Как видно, вычисление функций $q^{(i)}(t', t)$ является весьма громоздкой процедурой. Поэтому желательно получить приближенные, но более простые выражения для объемных долей. Рассмотрим наиболее простое из возможных приближений. Пренебрежем наличием фаз между границами областей $(i - 1)$ и i , т.е. положим $q^{(i-1)} = 1$, $i = 2, \dots, n$. Тогда выражения для объемных долей становятся идентичными

$$dX_i^0(t)/dt = Q^0(t) \int_0^t I_i(t') \dot{V}_i(t', t) dt', \quad i = 1, \dots, n, \quad (26)$$

откуда получаем

$$Q^0(t) = \exp \left[- \sum_{i=1}^n \int_0^t I_i(t') V_i(t', t) dt' \right], \quad (27)$$

$$X_i^0(t) = \int_0^t d\tau Q^0(\tau) \int_0^\tau dt' I_i(t') \dot{V}_i(t', \tau). \quad (28)$$

В случае постоянных скоростей зарождения и роста интегралы легко вычисляются

$$Q^0(t) = \exp \left[- \left(\sum_{i=1}^n k_i \right) t^{D+1} \right], \quad (29)$$

$$X_i^0(t) = \frac{k_i}{\sum_{i=1}^n k_i} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\sum_{i=1}^n k_i \right) t^{D+1} \right] \right\}, \quad (30)$$

где $k_i \equiv (g/(D + 1)) I_i u_i^D$.

В этом приближении все фазы равноправны, несмотря на различие скоростей роста. Уравнение (26) для объемной доли фазы i имеет такой же вид, как в однофазном случае, а выражение (27) для доли непревращенного вещества распадается на произведение аналогичных величин $Q_i^0 = \exp(-Y_i(t))$ для каждой фазы в соответствующей однофазной задаче ($Y_i(t)$ — интеграл в (27)). В силу этих причин данное приближение может быть названо "приближением независимых фаз".

Далее задача заключается в том, чтобы выяснить, насколько велика погрешность, даваемая этим приближением. Предварительно установим некоторые неравенства. Если вычислять функции $q^{(i)}(t', t)$ в ПНФ и заменить в них $v_j(t'', t', t)$ на $V_j(t'', t')$, то они будут иметь следующий вид:

$$q^{(i)}(t') = \exp \left[- \sum_{j=1}^i \int_0^{t'} I_j(t'') V_j(t'', t') dt'' \right]. \quad (31)$$

Значения объемных долей, вычисленные по формулам (14) и (13), обозначим $Q^{\text{ex}}(t)$ и $X_i^{\text{ex}}(t)$, а значения

объемных долей, вычисленные по тем же формулам, но с функциями (31) вместо точных — $Q^{\text{ap}}(t)$ и $X_i^{\text{ap}}(t)$

$$Q^{\text{ap}}(t) = Q^0(t) \exp \left[\sum_{i=2}^n \int_0^t I_i(t') V_i(t', t) (1 - q^{(i-1)}(t')) \right]. \quad (32)$$

Тогда имеют место следующие неравенства:

$$Q^0(t) < Q^{\text{ex}}(t) < Q^{\text{ap}}(t), \quad (33)$$

$$X_1^0(t) < X_1^{\text{ex}}(t) < X_1^{\text{ap}}(t). \quad (34)$$

Для проведения оценок будем считать скорости зарождения и роста постоянными. Рассмотрим вначале двухфазный случай. Выражение (32) в этом случае имеет вид

$$Q^{\text{ap}}(t) = \exp \left[-(k_1 + k_2)t^{D+1} + \varphi^{(1)}(t) \right], \quad (35)$$

где

$$\varphi^{(1)}(t) = (D+1)k_2 \int_0^t (t-t')^D [1 - \exp(-k_1 t'^{D+1})] dt'.$$

Функция $\varphi^{(1)}(t)$ определяет отличие $Q^{\text{ap}}(t)$ от $Q^0(t)$. Ее разложение в ряд по t имеет вид

$$\varphi^{(1)}(t) = \frac{k_1 k_2}{A} t^{2(D+1)} - \frac{k_1^2 k_2}{B} t^{3(D+1)} + O(t^{4(D+1)}), \quad (36)$$

где $A = 20$ и 70 , $B = 168$ и 990 для $D = 2$ и 3 соответственно.

Для разности $\Delta Q(t) = Q^{\text{ap}}(t) - Q^0(t)$ имеем

$$\Delta Q(t) = \exp \left(-(k_1 + k_2)t^{D+1} \right) \left[\exp \left(\varphi^{(1)}(t) \right) - 1 \right]. \quad (37)$$

Заметим, что $\Delta Q(t) < \exp(-k_1 t^{D+1})$ в силу того, что $\varphi^{(1)}(t) < k_2 t^{D+1}$. Отсюда следует, что $\Delta Q(t)$ стремится к нулю при больших t . Кроме того, $\Delta Q(0) = 0$. Следовательно, функция $\Delta Q(t)$ не монотонна, она имеет максимум. Для оценки значения функции в максимуме ΔQ_{max} заменим ее на более простую $\Delta Q(\xi)$, ограничившись двумя членами разложения (36)

$$\Delta Q(\xi) = (a\xi^2 - b\xi^3) \exp(-\xi), \quad \xi = (k_1 + k_2)t^{D+1}, \quad (38)$$

где $a = X_1^0 X_2^0 / A$, $b = (X_1^0)^2 X_2^0 / B$, а $X_i^0 = k_i / (k_1 + k_2)$ — объемные доли фаз в ПНФ в конечном состоянии ($t = \infty$). Максимальные значения коэффициентов a и b следующие: $\max(a) = 1/4A$, $\max(b) = 4/27B$. Это малые величины уже в пространстве $D = 2$. Обоснованием замены $\Delta Q(t)$ на $\Delta Q(\xi)$ является малость коэффициентов a и b . Таким образом, $\max(\Delta Q(\xi)) < 4ae^{-2} < e^{-2}/A$, и для ΔQ_{max} имеем следующую оценку:

$$\Delta Q_{\text{max}} < \varepsilon = e^{-2}/A, \quad (39)$$

$\varepsilon \approx 7 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ для $D = 2$ и 3 соответственно.

Вычислим также поправку к объемной доле первой фазы, полученной в ПНФ, в конечном состоянии

$$X_1^{\text{ap}} = (D+1)k_1 \int_0^\infty t^D \exp \left[-(k_1 + k_2)t^{D+1} + \frac{k_1 k_2}{A} t^{2(D+1)} - \frac{k_1^2 k_2}{B} t^{3(D+1)} \right] dt. \quad (40)$$

После замены $\xi = (k_1 + k_2)t^{D+1}$ имеем

$$X_1^{\text{ap}} = X_1^0 \int_0^\infty e^{-\xi + a\xi^2 - b\xi^3} d\xi. \quad (41)$$

Ввиду малости коэффициентов a и b , этот интеграл можно заменить на следующий:

$$X_1^{\text{ap}} = X_1^0 \int_0^\infty e^{-\xi} (1 + a\xi^2 - b\xi^3) d\xi = X_1^0 (1 + \delta), \quad (42)$$

где $\delta = 2a - 6b$. Для δ имеем оценку $\delta < 2a \leq 1/2A$.

Полученные оценки ξ , $\delta \ll 1$ вместе с неравенствами (33), (34) показывают, что точные значения объемных долей в двухфазной системе практически не отличаются от вычисленных в ПНФ.

Переходя к случаю n фаз, легко по индукции написать выражение для $Q^{\text{ap}}(t)$

$$Q^{\text{ap}}(t) = \exp \left[- \left(\sum_{i=1}^n k_i \right) t^{(D+1)} + \varphi^{(n-1)}(t) \right], \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \varphi^{(n-1)}(t) = (D+1) \int_0^t (t-t')^D & \left\{ k_2 \left[1 - e^{-k_1 t'^{D+1}} \right] \right. \\ & + k_3 \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t'^{D+1}} \right] + \dots \\ & \left. + k_n \left[1 - e^{-\left(\sum_{i=1}^{n-1} k_i \right) t'^{D+1}} \right] \right\} dt'. \end{aligned} \quad (44)$$

Разложение $\varphi^{(n-1)}(t)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi^{(n-1)}(t) & = \frac{k_1 k_2 + (k_1 + k_2) k_3 + \dots + (k_1 + \dots + k_{n-1}) k_n}{A} t^{2(D+1)} \\ & - \frac{k_1^2 k_2 + (k_1 + k_2)^2 k_3 + \dots + (k_1 + \dots + k_{n-1})^2 k_n}{B} t^{3(D+1)} \\ & + O(t^{4(D+1)}). \end{aligned} \quad (45)$$

Повторяя описанную выше процедуру оценок для данного случая, делаем замену переменной

$\xi = (k_1 + k_2 + \dots + k_n)t^{D+1}$. Соответственно коэффициенты a и b теперь имеют следующий вид:

$$a = f_A(X_1^0, \dots, X_n^0)/A, \quad b = f_B(X_1^0, \dots, X_n^0)/B,$$

$$f_A = X_1^0 X_2^0 + (X_1^0 + X_2^0)X_3^0 + \dots + (X_1^0 + \dots + X_{n-1}^0)X_n^0,$$

$$f_B = (X_1^0)^2 X_2^0$$

$$+ (X_1^0 + X_2^0)^2 X_3^0 + \dots + (X_1^0 + \dots + X_{n-1}^0)^2 X_n^0. \quad (46)$$

Несложно получить, что $\max(f_A(X_1^0, \dots, X_n^0)) = (n-1)/2n < 1/2$, следовательно, $a < 1/2A$ и имеют место приведенные выше оценки с ε и δ в 2 раза большими, чем в двухфазном случае.

Таким образом, и в системе со сколь угодно большим количеством фаз отличие выражений ПНФ от точных можно считать пренебрежимо малым.

Возвращаясь к случаю произвольной временной зависимости скоростей зарождения и роста, отметим следующий факт. Разложение функции $Y_i(t) = \int_0^t I_i(t')V_i(t', t)dt'$ в ряд по t начинается с t^{D+1} , в то время как разложение функции $\tilde{Y}_i(t) = \int_0^t I_i(t')V_i(t', t)[1 - q^{i-1}(t')]dt'$ начинается с $t^{2(D+1)}$. Поэтому данный случай принципиально не отличается от рассмотренного.

5. Обсуждение результатов

Основными результатами данной работы являются выражения для объемных долей конкурирующих фаз, а также обоснование использования ПНФ. Кроме того, предложенный геометрико-вероятностный метод сам по себе может быть полезен для решения других задач, связанных с вычислением объемных долей.

Заметим, что данную задачу можно также решать любым из двух известных подходов: Колмогорова [1] либо Джонсона–Мейла [2]. Последний является наиболее наглядным, так как имеет дело непосредственно с зародышами фаз. Поэтому представляет интерес посмотреть на решение (10)–(14) с точки зрения этого подхода.

Ключевыми в подходе Джонсона–Мейла являются два допущения: 1) зародыши могут прорасти друг в друга, не меняя своей формы, и 2) новые центры могут появляться во всем объеме системы, в том числе в уже превращенной области (фиктивные центры). Важным является тот факт, что в однофазном случае эти допущения, существенно упрощая решение задачи, не искажают картины реального процесса и выражение (1) является точным. В случае же двух конкурирующих фаз ($u_2 > u_1$) допущение 2) искажает реальную картину: фиктивные зародыши быстрорастущей фазы, находящиеся внутри медленнорастущей, со временем выходят в непревращенную область и вносят вклад в прирост реального объема. Выражения ПНФ не учитывают этот эффект и потому дают завышенное значение объемной

доли быстрорастущей фазы. В то же время выражения (10)–(14) учитывают этот эффект: множитель $q^{(i-1)}(t', t)$ компенсирует вклад в объемную долю фазы i от фиктивных центров. Эти выражения могут быть получены и в подходе Джонсона–Мейла, переформулированном на языке теории вероятностей. Однако это выходит за рамки данного сообщения.

Проведенный анализ решения показывает, что влияние фиктивных центров является пренебрежимо малым. Причина заключается в том, что данный эффект "не может" проявиться. На малых временах это очевидно. На больших временах влиянию фиктивных зародышей препятствует исчерпание непревращенного объема. Поэтому выражения ПНФ являются практически точными в рамках ограничений модели.

Список литературы

- [1] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [2] W.A. Johnson, R.F. Mehl. Trans. AIME **135**, 416 (1939).
- [3] M. Avrami. J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1936); **8**, 212 (1939); **9**, 177 (1941).
- [4] В.З. Беленький. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Наука, М. (1980).
- [5] А. Уббеллоде. Плавление и кристаллическая структура. Мир, М. (1969).
- [6] Н.В. Алексеечкин, А.С. Бакай, Н.П. Лазарев. ФНТ **21**, 5, 565 (1995).
- [7] Н.В. Алексеечкин, А.С. Бакай, С. Abromeit. Металлофизика и новейшие технологии **20**, 6, 15 (1998).
- [8] Б.В. Гнеденко. Курс теории вероятностей. Физматгиз, М. (1961).