

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования**

**Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева**

На правах рукописи

ПЕТРОВ НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ
КРИСТАЛЛОВ ПРИ ИХ РОСТЕ ИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

01.04.07- Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор

Ю.А.Байков

МОСКВА 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение - - - - -	5
---------------------------	----------

ГЛАВА 1

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕОРИИ РОСТА ДВУХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И РАСПЛАВОВ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ В ПЕРЕХОДНЫХ ОБЛАСТЯХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ

1.1 Кристаллизация одномерных многокомпонентных цепочек и метод функций вероятностей сохранения и распада - - - - -	14
---	----

1.2 Методы кинетических уравнений при описании динамики растущих из различных исходных двухкомпонентных фаз кристаллов в модели Косселя - - - - -	42
---	----

1.3 Флуктуационная теория роста двухкомпонентных кристаллов из металлических расплавов и образование переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций системы расплав-кристалл - - - - -	52
--	----

1.4 Особенности процессов кристаллизации двухкомпонентных 50% металлических расплавов при образовании кристаллических систем с простой кубической решеткой стехиометрического состава - - - - -	64
---	----

1.5 Выводы - - - - -	77
----------------------	----

ГЛАВА 2

СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ ОБЩЕГО ТИПА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

2.1 Существующие режимы процессов кристаллизации металлических расплавов - - - - -	78
--	----

2.2 Схемы переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций системы двухкомпонентный расплав-кристалл в модели Коссея - - - - -	81
2.3 Определения частот присоединения и отрыва мономеров роста в схеме переходной двухфазной зоны модели Коссея для двухкомпонентных металлических систем расплав-кристалл - - - - -	89
2.4 Типы стационарных кинетических уравнений, описывающих структуру переходной двухфазной зоны (ПДЗ), в случае двухкомпонентных кристаллов с простой кубической решеткой - - - - -	94
2.5 Фундаментальная система трансцендентных математических уравнений, описывающая стационарную модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) при наличии ее структуры Коссея - - - - -	100
2.6 Выводы - - - - -	104

ГЛАВА 3

ПРОЦЕСС РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В МОДЕЛИ ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ (ПДЗ) И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

3.1 Системы кинетических стационарных уравнений, описывающих структуру переходной двухфазной зоны с учетом ее «ступенчатой» формы в модели «шероховатой» ступени с изломами кристалла Коссея- - - - -	106
3.2 Определение кинетики кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны - - - - -	112
3.3 Решение системы стационарных кинетических уравнений для полностью разупорядоченной двухкомпонентной металлической фазы в модели переходной двухфазной зоны - - - - -	116

3.4	Исследование решений системы стационарных кинетических уравнений в области температуры разупорядочения двухкомпонентной кристаллической металлической фазы с простой кубической решеткой в приближении Брэгга-Вильямса - - - - -	119
3.5	Особенности кинетики роста двухкомпонентных металлических кристаллов в области температуры разупорядочения в модели переходной двухфазной зоны - - - - -	129
3.6	Выводы - - - - -	135
	Заключение - - - - -	137
	ПРИЛОЖЕНИЕ I - - - - -	140
	ПРИЛОЖЕНИЕ II - - - - -	145
	ПРИЛОЖЕНИЕ III - - - - -	150
	ПРИЛОЖЕНИЕ IV - - - - -	155
	ПРИЛОЖЕНИЕ V - - - - -	160
	Литература - - - - -	165

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: Современное развитие науки и техники в области физики и металлургии вызывает необходимость создания новых металлических материалов с особыми физическими, механическими и химическими свойствами. При создании современных металлических материалов, отвечающих требованиям практического их использования, весьма насущным является изучение физической природы фазовых переходов при образовании кристаллических систем в зависимости от выбранной модели микрокристаллизации. Особое самостоятельное значение имеет развитие теории фазовых переходов и соответствующих им физических эффектов в концентрированных кристаллических фазах, формирующихся из различных исходных маточных сред. Классические их примеры представлены в известных работах [1–12]. Значительное место в науке о фазовых переходах в твердых телах и в связанных с ними термодинамических системах, из которых они образуются, занимают процессы кристаллизации. Образованию регулярных кристаллических систем из различных исходных сред посвящены канонические обзоры и монографии [13–15]. Одна из наиболее удивительных вещей, связанных с ростом кристаллов – различие в кинетиках кристаллизации между металлами и сплавами с одной стороны и неметаллами с другой. В частности, при кристаллизации одно- и многокомпонентных металлических расплавов существенную роль должна играть морфология поверхности раздела двух соприкасающихся фаз системы расплав-кристалл. Еще в середине прошлого века было установлено, что морфология поверхности раздела соприкасающихся физических фаз существенно зависит от температуры кристаллизующихся систем [16,17]. Согласно этим работам, при достижении поверхностью раздела фаз некоторой критической температуры $T_{кр}$ она становится существенно шероховатой (в атомном масштабе).

В настоящее время весьма актуальным является вопрос о дальнейшем более детальном изучении морфологии растущей поверхности раздела фаз металлический расплав-кристалл. Актуальность учета особенностей строения поверхности и ее конечных размеров следует из следующего. В свое время были предприняты попытки по созданию общей теории роста кристаллов, в частности была предложена теория движущейся поверхности раздела фаз Дж. Кана (см. [18–20]). Основная трудность этой теории заключалась в том, что рассмотренная в ней структура поверхности раздела фаз не содержала элементов взаимодействия между частицами этой поверхности, а заменялась эквивалентной ей диффузионной областью. В работе [21] была показана ее неприменимость к случаям кристаллизации металлических одно- и многокомпонентных расплавов, что подтвердилось данными по кинетике роста кристаллов в ряде надежных экспериментов. Учет особенностей взаимодействия атомов или молекул на границе раздела соприкасающихся фаз, связанных с морфологией поверхности раздела, в случае кристаллизации двух- или многокомпонентных расплавов или иных исходных физических сред приводит к кинетическим эффектам, связанным с процессами разупорядочения образующейся кристаллической фазы, т.е. приводит к реализации процессов порядок-беспорядок или ориентировано растущих кристаллических пленок из различных исходных маточных фаз (процессов эпитаксии и эндотаксии) (см. [22, 23]). В работах [24, 25] высказывалась мысль о наличии неких локальных перемещений частиц твердого состояния в области раздела фаз металлический расплав-кристалл в окрестности кинетического равновесия исследуемых одно- и многокомпонентных систем. Эти локальные перемещения, которые иначе можно назвать флуктуациями концентраций частиц твердого состояния, играют существенную роль в процессах микрокристаллизации металлических систем в области малых и конечных переохлаждений ΔT . Проблема изучения подобных флуктуаций и сопутствующих им физических процессов весьма актуальна.

Цель исследования: Целью настоящего исследования является изучение процессов разупорядочения двухкомпонентных металлических кристаллов стехиометрического состава с простой кубической элементарной решеткой, растущих из **50%** двухкомпонентных металлических расплавов, и сопутствующих им особенностей кинетики роста самих кристаллов с учетом зависимости частот присоединения мономеров роста от энергий их связи в первом приближении с ближайшими мономерами роста, образующими изломы на ступени в модели ПДЗ и от температуры границы раздела системы двухкомпонентный расплав-кристалл. Для достижения поставленной цели были сформулированы **следующие задачи:**

1) Описать структуру переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций в случаях зависимости частот присоединения и отрыва мономеров роста в слоях ПДЗ с учетом зависимости от энергии взаимодействия мономеров роста в первом приближении и от температуры (переохлаждение системы **50%** двухкомпонентный расплав-кристалл в кинетическом режиме кристаллизации).

2) Провести термодинамический анализ кристаллизующейся системы расплав-кристалл в бездиффузионном режиме кристаллизации в окрестности температуры разупорядочения.

3) Выяснить особенности процесса разупорядочения кристаллической двухкомпонентной системы в кинетическом режиме кристаллизации в приближении Брэгга-Вильямса.

4) Описать кинетику процесса кристаллизации ПДЗ в области температуры разупорядочения в бездиффузионном режиме кристаллизации.

5) Использовать математический аппарат теории результатов для определения характера обращения в нуль параметра дальнего порядка в окрестности точки разупорядочения в кинетическом режиме кристаллизации.

6) Установить особенности кинетики роста двухкомпонентной кристаллической фазы из **50%** двухкомпонентных металлических расплавов

при достижении температуры разупорядочения двухкомпонентного кристалла.

Разработка проблемы:

В соответствующей тематике исследования научной литературе разработаны флуктуационные механизмы обмена мономерами роста между соприкасающимися массивными двух- и многокомпонентными фазами в модели виртуальной переходной двухфазной зоны. Кроме того существуют статистические теории роста реальных переходных двухфазных областей, в которых происходит обмен реальными частицами между металлическим расплавом и кристаллом. Модель переходной двухфазной зоны (виртуальной ПДЗ в пространстве концентраций мономеров роста) удобна в том отношении, что она позволяет использовать особенности модели кристалла Косселя-Странского для эволюции самой ПДЗ в процессах смены агрегатных состояний мономеров роста в кристаллизующихся системах. Кроме того, модель виртуальной ПДЗ позволяет в оговоренных условиях установить законы процессов разупорядочения двухкомпонентных кристаллов и особенностей кинетики роста кристаллов из соответствующих расплавов. В известных по этой тематике вопросах есть один существенный недостаток – отсутствует зависимость частоты присоединения мономеров роста от структуры виртуальной ПДЗ и температуры кристаллизации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) В приближении Брэгга–Вильямса на процесс разупорядочения двухкомпонентной кристаллической системы в кинетическом (бездиффузионном) режиме кристаллизации топология переходной двухфазной зоны не оказывает влияние на закон стремления параметра дальнего порядка к нулю в окрестности точки разупорядочения.

2) В окрестности точки разупорядочения кристаллической металлической системы в бездиффузионном режиме кристаллизации средняя

скорость кристаллизации переходной двухфазной зоны испытывает угловую особенность, т.е. испытывает скачок на величину, пропорциональную η^2

3) Структуру переходной двухфазной зоны в кинетическом режиме кристаллизации с учетом зависимости частот обмена мономерами роста между соприкасающимися массивными фазами от энергии взаимодействия частиц (мономеров роста) и температуры кристаллизации системы (переохлаждения) можно описать системой кинетических стационарных уравнений.

4) Математическая теория результатов в кинетическом режиме кристаллизации переходной двухфазной зоны позволяет выявить истинный закон стремления параметра дальнего порядка к нулю (классический термодинамический переход Брэгга–Вильямса).

5) Учет зависимости частоты обмена мономерами роста между расплавом и кристаллом в обоих направлениях от структуры и состава виртуальной переходной двухфазной области, а также от температуры кристаллизации сказывается на положении точки разупорядочения кристаллической двухкомпонентной системы. Требуется большее переохлаждение двухкомпонентной металлической системы для реализации процесса разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы. В указанных приближениях разупорядочения Брэгга-Вильямса топология ПДЗ (ее ступенчатая форма) не оказывает влияния на закон разупорядочения.

Научная новизна:

1) Впервые представлены различные варианты кинетических дифференциально-разностных уравнений, описывающих стационарную структуру виртуальной ПДЗ системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл с учетом зависимости обеих частот обмена мономерами роста между соприкасающимися фазами расплава и кристалла от структуры двухкомпонентной ПДЗ и температуры кристаллизующейся системы в кинетическом режиме кристаллизации.

2) На основе выбранного кинетического дифференциально-разностного уравнения впервые получена замкнутая система трансцендентных математических уравнений, описывающая эволюцию двухкомпонентной ПДЗ с учетом зависимости частоты присоединения мономеров роста к кристаллической фазе от структуры ПДЗ и температуры кристаллизации **50%** двухкомпонентного металлического расплава в кинетическом режиме кристаллизации.

3) Впервые применена математическая теория результатов для определения температуры разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы. Показано, что температура разупорядочения значительно меньше температуры кинетического равновесия системы расплав-кристалл.

4) Получены усовершенствованные уравнения для описания кинетики кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов с учетом зависимости обеих частот обмена мономерами роста между двухкомпонентным расплавом и кристаллом от структуры ПДЗ и температуры кристаллизующейся системы в кинетическом режиме кристаллизации.

5) Отмечено, что учет зависимости частоты присоединения мономеров роста к кристаллической двухкомпонентной фазе от структуры ПДЗ и температуры кристаллизации не меняет характер закона разупорядочения двухкомпонентной металлической кристаллической фазы в приближении Брэгга-Вильямса (влияние топологии модели ПДЗ на разупорядочение отсутствует). Однако частицы (мономеры роста в модели ПДЗ в пространстве концентраций), образующие излом на поверхности раздела двух соприкасающихся фаз, получили возможность «выбирать» нужную частицу из хаотического двухкомпонентного расплава. Этим идеальная система приближена к более реальной кристаллизующейся системе двухкомпонентный металлический расплав-кристалл.

6) Впервые представлены константы, характеризующие среднюю скорость кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов в окрестности температуры разупорядочения при учете зависимости частоты присоединения мономеров роста к кристаллу от структуры ПДЗ и температуры кристаллизации.

Научная и практическая значимость:

Полученные в результате проведенных научных исследований данные имеют общий характер и применимы для любых двухкомпонентных металлических кристаллов с простой кубической элементарной ячейкой и стехиометрического состава, растущих из **50%** двухкомпонентных металлических расплавов в бездиффузионном режиме. В этом заключается их научная и практическая значимость. Научная значимость подтверждается тем обстоятельством, что использованная модель микрокристаллизации двухкомпонентных расплавов в модели ПДЗ наиболее близка к реально наблюдаемым на эксперименте процессам обмена частицами между двумя соприкасающимися массивными фазами, находящимися в разных агрегатных состояниях. Полученные результаты исследования процессов разупорядочения двухкомпонентных кристаллов с простой кубической решеткой учитывали возможность выбора частиц из хаотического двухкомпонентного расплава элементами структуры кристаллической фазы. Эти результаты позволяют давать практические рекомендации в ряде отраслей промышленности и техники, которые специализируются выращиванием двухкомпонентных металлических кристаллов с совершенной внутренней упорядоченной структурой в бездиффузионном режиме кристаллизации.

Степень достоверности:

Степень достоверности полученных результатов с усовершенствованной моделью кристаллизации подтверждается адекватными данными, известными из научной литературы с более простыми

моделями обмена частицами (мономерами роста в виртуальной ПДЗ) между соприкасающимися массивными фазами двухкомпонентных систем расплав-кристалл. Это относится как к характеру изменения параметра дальнего порядка по мере приближения к температуре разупорядочения, так и к кинетике эволюции самой ПДЗ в этой области.

Личный вклад:

Автор провел подробное изучение флуктуационной теории нормального роста одно- и двухкомпонентных металлических кристаллов из соответствующих расплавов, что позволило ему получить усовершенствованные уравнения для описания кинетики кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов с учетом зависимости обеих частот обмена мономерами роста между двухкомпонентным расплавом и кристаллом от структуры ПДЗ и температуры кристаллизующейся системы в кинетическом режиме кристаллизации. Внимательно изучив математическую теорию результатов, автор успешно применил ее в настоящей работе для определения температуры разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении полученных научных данных и в подготовке материалов для статей и докладов.

Публикации:

Основные результаты по теме диссертации изложены в **трех** печатных изданиях, включенных в перечень ВАК для защиты кандидатских работ по специальности «Физика конденсированного состояния».

1) Ю.А.Байков, Н.И.Петров «Структура переходной двухфазной зоны при кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов». //Известия высших учебных заведений. Физика, №4, 2014, с.35 – 43.

2) Ю.А.Байков, Н.И.Петров «Особенности разупорядочения при кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны». //Известия высших учебных заведений. Физика, №5, 2014, с.32 – 44.

3) Ю.А.Байков, Н.И.Петров «Изучение явления разупорядочения двухкомпонентных кристаллов, растущих из металлических 50% двухкомпонентных расплавов в области температур ниже точки Кюри». // Вестник МГОУ. Сер. «Физика - Математика», 2014, № 2, с.63 – 65.

Первые две работы переведены на английский язык и опубликованы в других печатных изданиях.

4) Yu.A.Baikov, N.I.Petrov «Structure of the transitive two-phase zone in crystallization of two-component metal melts» //Russian Physics Journal, Vol.57, №4, August, 2014, pp. 459 - 468

5) Yu.A.Baikov, N.I.Petrov «Special features of disordering in crystallization of two-component metal melts in the model of two-phase transitive zone» //Russian Physics Journal, Vol.57, №5, September, 2014, pp. 598 - 614

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях, тезисы которых опубликованы в научных сборниках докладов.

1) Ю.А.Байков, Н.И.Петров «Флуктуационный механизм нормального роста кристаллов» //Труды научной сессии Центра хемотроники стекла им. В.В.Тарасова, посвященной 100-летию со дня рождения профессора Б.Т.Коломийца. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.

2) Ю.А.Байков, Н.И.Петров «Фазовые переходы в конденсированных системах» //Международная научная сессия «Воспоминания об академике Сироте Н.Н.», М, МГУП, 2013.

3) Ю.А.Байков, Н.И.Петров «Исследование процессов разупорядочения в двухкомпонентных кристаллах» //Международная конференция «Физика конденсированных сред и дисперсных систем» //М, 2014.

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и пяти приложений. Полный объем диссертации составляет **180** страниц текста, **16** рисунков. Список литературы содержит **100** наименований.

ГЛАВА 1

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕОРИИ РОСТА ДВУХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И РАСПЛАВОВ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ В ПЕРЕХОДНЫХ ОБЛАСТЯХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ

1.1 Кристаллизация одномерных многокомпонентных цепочек и метод функций вероятностей сохранения и распада

Все известные в своем большинстве общепризнанные оригинальные обзоры по росту кристаллов основаны на моделях, которые имеют непосредственное экспериментальное подтверждение. Одни из этих обзоров по теории роста посвящены проблемам кристаллизации из паро-газовых смесей и сопутствующим этому процессу физическим эффектам (см. [26–29]), другие работы посвящены вопросам молекулярной кристаллизации из расплавов и растворов [30–34]. В связи с явлением эпитаксии или ориентированного нарастания кристаллов появились материалы, посвященные вопросам исследования существования одновременно трех фаз (пара, жидкости и кристалла) в рамках единой системы, которая описывается хорошо известными законами классической и квантовой термодинамики (см. [35,36]). Все эти исследования, в основном, можно разделить на следующие категории:

- а.** механизм роста кристаллов по схеме пар-кристалл,
- б.** механизм роста кристаллов по схемам пар-жидкость-кристалл,
- в.** механизм роста кристаллов по схемам: расплав-кристалл, либо раствор-кристалл.

Целью настоящей работы является исследование процессов типа порядок-беспорядок в двухкомпонентных кристаллах при их росте из соответствующих **50%** двухкомпонентных металлических расплавов и соответствующих процессу разупорядочения особенностей кинетики роста кристаллической двухкомпонентной фазы. При этом предполагается, что

рост кристаллов происходит в кинетическом режиме, когда диффузионные процессы как в жидкой фазе (расплаве), так и в кристаллической матрице отсутствуют, т.е. речь идет о бездиффузионном превращении по схеме двухкомпонентный расплав-кристалл. Условия реализации такого режима кристаллизации расплавов хорошо известны и будут сформулированы впоследствии одновременно с условиями существования самой модели роста кристаллов в области малых и конечных переохлаждений системы двухкомпонентный расплав-кристалл. На данной стадии изложения проблемы роста кристаллической двух- или многокомпонентной системы следует остановиться на математических методах описания протекающих процессов на микроуровне, т.е. описать сам процесс микрокристаллизации из паро-газовых смесей или жидких расплавов.

Впервые при рассмотрении процессов порядок-беспорядок в случае кристаллизации из паро-газовых смесей был предложен академиком А.Н.Колмогоровым математический аппарат так называемых функций вероятностей сохранения (см.[27]). Этот математический аппарат основывался на возможностях превращений моделей полубесконечной цепочки частиц – одномерной системы взаимосвязанных элементов, простирающейся из бесконечности и замыкаемой двумя фиксированными частицами определенного сорта α и β , т.е. модель $(\dots\alpha\beta)$. В общем случае это модель многокомпонентной системы, состоящей из « n » сортов структурных элементов $\alpha, \beta = A, B, C \dots n$. В подобной модели процессы микрокристаллизации связывались с вероятностями элементарных актов удлинения цепочки $(\dots\alpha\beta)$ за счет присоединения к частице β новой частицы γ , либо укорочение ее посредством отрыва частицы β от ближайшей частицы α . Вводя для соответствующих процессов частоты присоединения к β частицы γ $\omega_{+\beta\gamma}$ и отрыва частицы β от α $\omega_{-\alpha\beta}$, вероятности элементарных актов удлинения одномерных цепочек $(\dots\alpha\beta)$ и их разложения можно записать в виде:

$$p_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\omega_{+\beta\gamma}}{\omega_{-\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \omega_{+\beta\gamma}}; \quad q_{\alpha\beta} = \frac{\omega_{-\alpha\beta}}{\omega_{-\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \omega_{+\beta\gamma}} \quad \text{соответственно.} \quad (1.1.1)$$

Задача микрокристаллизации состояла в следующем: зная частоты $\omega_{+\beta\gamma}$, $\omega_{-\alpha\beta}$, необходимо найти структуру растущей полубесконечной одномерной цепочки и скорость ее удлинения. Структура рассматриваемых цепей определялась через функции x_{α} , $x_{\alpha\beta}$ и т.д. – вероятности встретить в глубине цепочки частицу сорта α , пару связанных между собой частиц ($\alpha\beta$) и т.д. При этом под функцией, например $x_{\alpha\beta}$ понималась доля «замороженных» пар частиц в глубине цепочки, никогда не разрушающихся при всевозможных флуктуациях ее конца. Вводя N полубесконечных одномерных цепей ($\dots\alpha\beta$), одинаковых по сортам замыкающих их частиц, и анализируя все возможные варианты их роста и распада, в работе [27] вводятся так называемые функции вероятностей сохранения $U_{\alpha\beta}$, которые представляют собой долю среди всех N цепей, которые навечно сохраняют первоначальную структуру с частицей β , навечно присоединенной к частице α . Было показано в цитируемой работе, что величины $U_{\alpha\beta}$ отвечают соотношению

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma} [U_{\beta\gamma} + (1 - U_{\beta\gamma})U_{\alpha\beta}]. \quad (1.1.2)$$

Вероятности в свою очередь навечно сохранить одномерную полубесконечную цепочку ($\dots\alpha\beta$) посредством присоединения к ней навечно частицы сорта γ определялись наборами функций $p_{\alpha\beta\gamma}$, связь которых с величинами $U_{\alpha\beta}$ определялась через следующее соотношение

$$p_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\omega_{+\beta\gamma} U_{\beta\gamma}}{\sum_{\gamma} \omega_{+\beta\gamma} U_{\beta\gamma}} = p_{\beta\gamma}. \quad (1.1.3)$$

Введение функций $p_{\beta\gamma}$ позволяет определить вероятность встретить конфигурацию на конце полубесконечной одномерной цепочки ($\dots\alpha\beta\gamma\delta$)

через соответствующее произведение этих функций $x_{\alpha}p_{\alpha\beta}p_{\beta\gamma}p_{\gamma\delta}$. Скорость удлинения такой цепочки (скорость ее роста) определяется посредством введения функций $x_{1\alpha}$ - доли непрерывного времени, в течение которого на конце растущей цепочки пребывает частица α :

$$V = \sum_{\alpha\beta} x_{1\alpha} \omega_{+\alpha\beta} U_{\alpha\beta}. \quad (1.1.4)$$

Модель многомерных полубесконечных цепочек с флуктуирующими концами может быть использована при описании реальных трехмерных кристаллов с точки зрения их структуры при наличии вакансий в их теле. Под вакансией понимается отсутствие частицы в фиксированной точке в объеме кристалла. При достаточно высоких температурах количество вакансий в объеме твердого тела превышает $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что во многом обуславливает его структуру. «Движение» вакансий внутри многокомпонентного кристалла может привести к перераспределению частиц разных сортов как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении, приводя к изменению внутренней структуры в объеме кристалла. Границы перемещения вакансий лежат в пределах геометрии самого кристалла, в частности в предельном случае вакансия может выйти на поверхность твердого тела, где она может быть заполнена частицей, мигрирующей вдоль заданной поверхности. В работе [26] была описана структура двухкомпонентного кристалла при наличии вакансий в его объеме с использованием модели двухкомпонентных цепочек, расположенных в кристаллическом теле и ограниченных вышеупомянутой вакансией. На рис.1.1 представлена схема вакансионного механизма в модели кристалла Коссея-Странского, когда одна вакансия фиксирует наличие шести одномерных полубесконечных цепочек, сходящихся в одной точке кристаллического тела. Две из шести двухкомпонентных полубесконечных цепочек находятся в вертикальном состоянии, остальные четыре — в горизонтальном. Рассмотрим движение вакансии в теле двухкомпонентного

кристалла в вертикальном направлении, ибо движение ее в горизонтальных направлениях описывается аналогично. Выберем N вертикальных полубесконечных цепочек, оканчивающихся частицами α и β , т.е. состояния $(\dots\alpha\beta)$. В результате акта перемещения вакансии цепочка из состояния $(\dots\alpha\beta)$ может перейти в одно из следующих состояний $(\dots\alpha)$, либо $(\dots\alpha\beta\gamma)$, переход в состояние $(\dots\alpha)$ означает движение вакансии вниз ($down \sim d$), в состояние $(\dots\alpha\beta\gamma)$ соответствует движению вакансии вверх ($up \sim u$) (см.рис. 1.1). Частоту отрыва элемента β от цепочки $(\dots\alpha\beta)$ и частоту присоединения к цепочке $(\dots\alpha\beta)$ элемента γ можно соответственно выразить через больцмановские функции, учитывающие $\epsilon_{\alpha\beta}$ - энергии взаимодействия ближайших соседей, взятых с обратным знаком, и температуру кристалла T , а именно

$$\omega_{d\alpha\beta} = \nu \exp \left[- \frac{\epsilon_{\alpha\beta} + \epsilon_{\lambda^I\beta} + \epsilon_{\mu^I\beta} + \epsilon_{\kappa^I\beta} + \epsilon_{\chi^I\beta}}{T} \right],$$

$$\omega_{u\beta\gamma} = \nu \exp \left[- \frac{\epsilon_{\beta\gamma} + \epsilon_{\lambda\gamma} + \epsilon_{\mu\gamma} + \epsilon_{\kappa\gamma} + \epsilon_{\chi\gamma}}{T} \right],$$

где ν - частотный фактор, характеризующий степень колебаний частиц в кристалле, индексы $\lambda^I, \mu^I, \kappa^I, \chi^I$ - определяют сорта частиц, лежащих в теле кристалла на одной глубине с частицей β , постоянная Больцмана принята за единицу, $\epsilon_{\alpha\beta}$ и т.д. — взятые с обратным знаком энергии связи частиц сортов α и β . Если ввести величины $p_{\alpha\beta\gamma}$ - вероятность присоединения элемента γ к цепочке $(\dots\alpha\beta)$, что означает движение вакансии вверх, $q_{\alpha\beta}$ - вероятность отрыва частицы β от частицы α , т.е. движение вакансии вниз, то их можно выразить через введенные частоты $\omega_{d\alpha\beta}$ и $\omega_{u\beta\gamma}$ в виде:

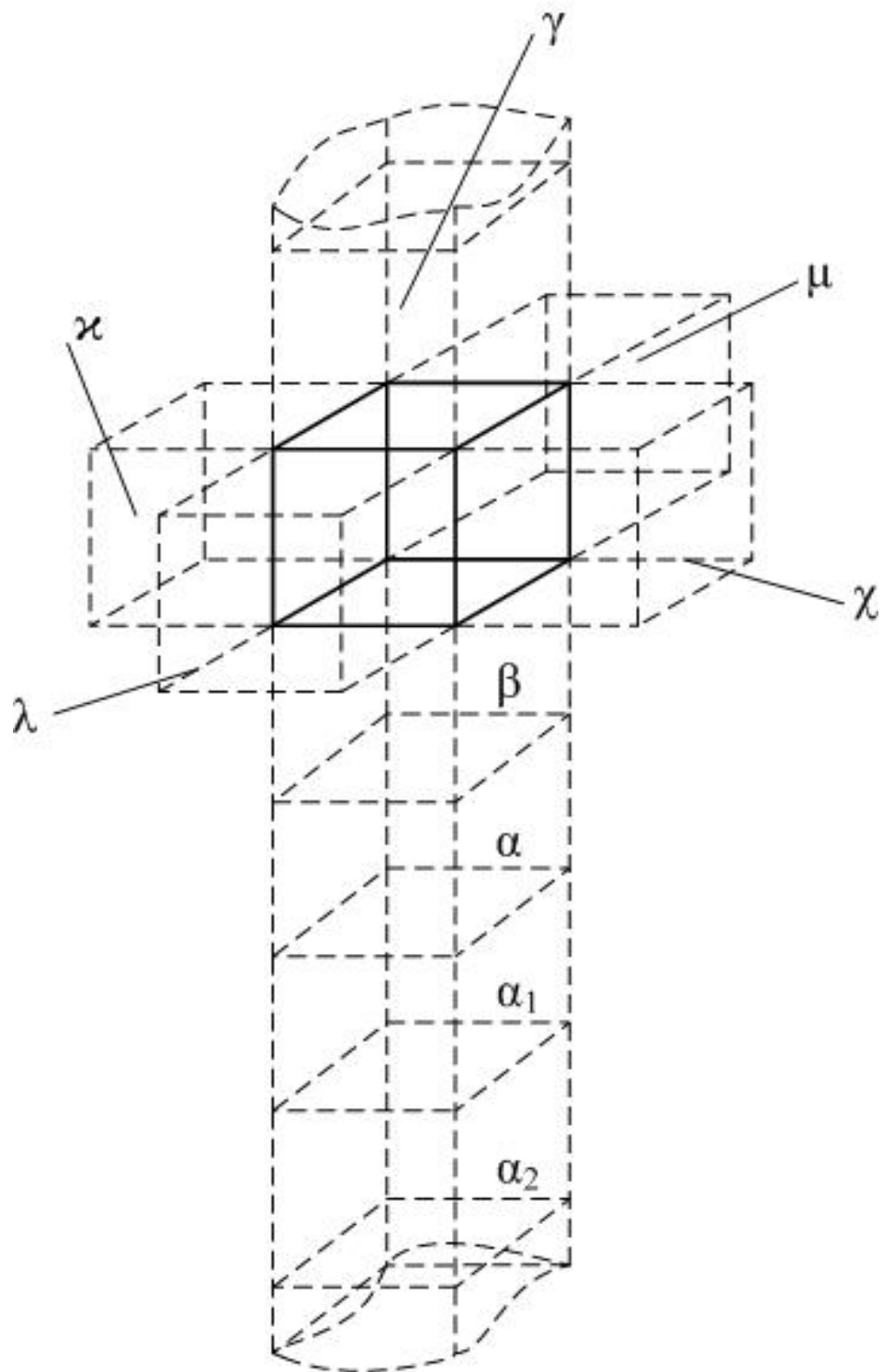


Рис.1.1 Схема расположения вакансий (заштрихованный куб) в модели трехмерного кристалла Коссея-Странского при наличии одномерных полубесконечных цепочек, составленных из связанных частиц кубической формы; $\alpha_2, \alpha_1, \alpha, \beta, \gamma, \kappa, \chi, \lambda, \mu$ - индексы, характеризующие сорта частиц, составляющих полубесконечные цепочки.

$$p_{\alpha\beta\gamma} \equiv p[(\dots \alpha\beta) \rightarrow (\dots \alpha\beta\gamma)] = \frac{\omega_{u\beta\gamma}}{\omega_{d\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \omega_{u\beta\gamma}} \quad (1.1.5)$$

$$q_{\alpha\beta} \equiv q[(\dots \alpha\beta) \rightarrow (\dots \alpha)] = \frac{\omega_{d\alpha\beta}}{\omega_{d\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \omega_{u\beta\gamma}}.$$

Введем еще функции x_{α} , $x_{\alpha\beta}$, аналогичные выше приведенным вероятностям встретить в структуре полубесконечной цепочки $(\dots \alpha\beta)$ частицы $(\alpha\beta)$, либо α , но в данном случае трехмерного кристалла Коссея наличие пар $(\alpha\beta)$ или элемента α на глубине x , где находится вакансия. Эти функции отвечают условиям нормировки

$$\sum_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} = 1, \sum_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1. \quad (1.1.6)$$

Среди N вертикальных полубесконечных цепочек $(\dots \alpha\beta)$ с непрерывно флуктуирующими концами часть из них присоединяет элемент γ , переходя в $(\dots \alpha\beta\gamma)$, другая часть теряет частицу β , переходя в состояние $(\dots \alpha_1\alpha)$ (см.рис.1.1), причем часть цепочек, потерявших элемент β , может вернуться в исходное состояние $(\dots \alpha\beta)$, другие части цепочек будут постоянно терять элемент за элементом, что будет соответствовать непрерывному движению вакансии вниз. Пусть $v_{\alpha\beta}$ - означает долю цепочек, потерявших навсегда элемент β , т.е. долю цепочек окончательно перешедших в состояние $(\dots \alpha_1\alpha)$.

После первой попытки из N цепочек $(\dots \alpha\beta)$ потеряют элемент β $Nq_{\alpha\beta}$ цепочек, но после возвратных флуктуаций число цепочек, перешедших из состояния $(\dots \alpha_1\alpha\beta)$ в состояние $(\dots \alpha_1)$ навсегда, будет равным $N \sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} v_{\alpha_1\alpha}$, где $v_{\alpha_1\alpha}$ - доля цепочек, навсегда потерявших элемент α . С другой стороны, число цепочек, вернувшихся в исходное состояние $(\dots \alpha_1\alpha\beta)$ будет равно $N \sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})$. В результате второго шага число цепочек, потерявших навсегда элемент β , будет равно

$N[\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})]v_{\alpha\beta}$. Если обозначить число цепочек, навсегда потерявших элемент β , через $Nv_{\alpha\beta}$, то можно написать балансное равенство

$$Nv_{\alpha\beta} = N \sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} v_{\alpha_1\alpha} + N[\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})]v_{\alpha\beta}. \quad (1.1.7)$$

В рассматриваемой схеме распада и флуктуаций концов полубесконечных N цепочек ($\dots\alpha_1\alpha\beta$) после первого шага распадается $Nq_{\alpha\beta}$ штук, из них продолжают распад $Nq_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}$ цепочек, а вернется в исходное состояние ($\dots\alpha\beta$) $N \sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})$ штук. В результате второго шага распадается $N[\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})]q_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}$ цепочек, а вернется в исходное состояние $N[\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})]^2$ и т.д. Всего из состояния ($\dots\alpha_1\alpha\beta$) в состояние ($\dots\alpha_1$) перейдут после всех флуктуаций концов окончательно

$$Nq_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}\{1 + \sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha}) + [\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta} (1 - v_{\alpha_1\alpha})]^2 + \dots\}$$

штук цепочек из общего их числа N . Выражение, стоящее в фигурных скобках представляет собой сумму членов бесконечно убывающей геометрической прогрессии. Следовательно, полное число цепочек, навсегда перешедших из состояния ($\dots\alpha_1\alpha\beta$) в состояние ($\dots\alpha_1$) будет равным

$$\frac{Nq_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}}{1 - \sum_{\alpha} q_{\alpha\beta}(1 - v_{\alpha_1\alpha})} \quad (1.1.8)$$

или используя соотношение (1.1.7) это же число можно переписать в виде

$$\frac{Nv_{\alpha\beta}q_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}}{\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}}$$

Доля же цепочек, окончательно потерявших элементы β и α , и перешедших в состояние ($\dots\alpha_1$), по отношению ко всем цепочкам, потерявшим лишь элемент β , т. е. которых $Nv_{\alpha\beta}$, будет очевидно равна

$$Q_{\dots\alpha_1\alpha} = \frac{q_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}}{\sum_{\alpha} q_{\alpha\beta}v_{\alpha_1\alpha}} \quad (1.1.9)$$

Функция $Q_{\dots\alpha_1\alpha}$ есть вероятность того, что первоначальная цепочка $(\dots\alpha\beta)$ окончательно потеряет элементы β и α . При этом имеет место условие нормировки $\sum_{\alpha} Q_{\dots\alpha_1\alpha} = 1$. Из определения величины $Q_{\dots\alpha_1\alpha}$ следует, что вероятность встретить на конце полубесконечной цепочки пару элементов $\alpha_2\alpha_1$ равна $x_{\alpha_2\alpha_1} = x_{\alpha_2} Q_{\dots\alpha_1\alpha}$. Вероятность конфигурации $(\dots\alpha_n\alpha_{n-1})$ есть $x_{\alpha_n\alpha_{n-1}} = x_{\alpha_n} Q_{\dots\alpha_{n-1}\alpha_{n-2}}$. Следовательно $x_{\alpha_1\alpha} = x_{\alpha_1} Q_{\dots\alpha\beta}$, в случае двухкомпонентной системы $\dots\alpha_1\alpha\beta = A,B$.

Используя условие свертки по индексам $x_{\alpha_1} = \sum_{\alpha_2} x_{\alpha_2\alpha_1}$, для величины $x_{\alpha_1\alpha}$ можно записать следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} x_{AA} &= Q_{\dots A\beta}(x_{AA} + x_{AB}), & x_{BB} &= Q_{\dots B\beta}(x_{BA} + x_{BB}), \\ x_{AB} &= Q_{\dots B\beta}(x_{AA} + x_{AB}), & x_{BA} &= Q_{\dots A\beta}(x_{BA} + x_{BB}) \end{aligned} \quad (1.1.10)$$

Условие существования нетривиального решения системы уравнений (1.1.10) приводит к следующему условию распада двухкомпонентной цепочки $Q_{\dots A\beta} + Q_{\dots B\beta} = 1$. Вместе с условием нормировки $\sum_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} = 1$ решение системы (1.1.10) имеет следующий вид:

$$x_{AA} = \frac{Q_{\dots AB}}{2}; \quad x_{AB} = \frac{1-Q_{\dots AB}}{2}; \quad x_{BA} = \frac{Q_{\dots AB}}{2}; \quad x_{BB} = \frac{1-Q_{\dots AB}}{2} \quad (1.1.11)$$

Для определения скорости распада двухкомпонентной цепочки введем рассмотренную выше величину $x_{1\alpha}$ - долю непрерывного времени, в течение которого на конце двухкомпонентной полубесконечной вертикальной цепочки находится элемент α . В таком случае скорость распада цепочки, а следовательно и скорость движения вакансии в теле кристалла вниз может быть записана в виде

$$\mathbf{v} = \sum_{\alpha\beta} x_{1\alpha} \omega_{d\alpha\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta} . \quad (1.1.12)$$

Здесь \mathbf{V} означает число частиц, навсегда потерянных цепочкой в единицу времени. По аналогии с функциями вероятностей $U_{\alpha\beta}$ величины $\mathbf{v}_{\alpha\beta}$ можно назвать функциями вероятностей распада цепочек (... $\alpha\beta$).

Используя величины $x_{1\alpha}$ можно иначе описать структуру двухкомпонентного кристалла, т.е. определить введенные выше функции $x_{\alpha\beta}$ при учете движения вакансий в теле кристалла. Действительно, доля пар ($\alpha\beta$), на конце цепочки, которые распались в процессе движения вакансии вниз, по отношению ко всем распавшимся парам может быть определена в виде:

$$x_{\alpha\beta} = \frac{x_{1\alpha} \omega_{d\alpha\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha\beta} x_{1\alpha} \omega_{d\alpha\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta}} \quad (1.1.13)$$

с условиями нормировки $\sum_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} = 1$, $\sum_{\alpha} x_{1\alpha} = 1$. Если ввести величины $\Theta_{\alpha\beta} \equiv \omega_{d\alpha\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta}$ и $\Psi_{\alpha} = \sum_{\beta} \Theta_{\alpha\beta}$, то после суммирования (1.1.13) по β получаем $\sum_{\beta} x_{\alpha\beta} = \frac{x_{1\alpha} \Psi_{\alpha}}{\sum_{\alpha} x_{1\alpha} \Psi_{\alpha}}$. В случае двухкомпонентной

системы получаем с учетом условий нормировок следующие выражения:

$$x_{AA} + x_{AB} = \frac{x_{1A} \Psi_A}{x_{1A} \Psi_A + x_{1B} \Psi_B}; \quad x_{BA} + x_{BB} = \frac{x_{1B} \Psi_B}{x_{1A} \Psi_A + x_{1B} \Psi_B}.$$

Откуда с учетом (1.1.11) получаем систему уравнений:

$$\frac{x_{1A} \Psi_A}{x_{1A} \Psi_A + x_{1B} \Psi_B} = \frac{1}{2}; \quad x_{1A} + x_{1B} = 1. \quad (1.1.14)$$

решения которой есть доли времени пребывания частичек сортов «A» или «B» на конце одномерной полубесконечной цепочки

$$x_{1A} = \frac{\Psi_B}{\Psi_A + \Psi_B}; \quad x_{1B} = \frac{\Psi_A}{\Psi_A + \Psi_B}.$$

В таком случае выражение для скорости распада полубесконечных цепочек при наличии движения вакансий в теле двухкомпонентного кристалла принимает окончательный вид:

$$v = \sum_{\alpha, \beta} x_{1\alpha} \omega_{d\alpha\beta} v_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} x_{1\alpha} \Psi_{\alpha} = \frac{2\Psi_A \Psi_B}{\Psi_A + \Psi_B}. \quad (1.1.15)$$

Если в единицу времени от цепочек (... $\alpha\beta$) отрывается $\omega_{d\alpha\beta}$ частиц β , давая возможность вакансии непрерывно двигаться вниз, то окончательно или навсегда от цепочки уже в единицу времени отрывается уже $\Psi_{\alpha\beta}$ - частиц. Поэтому функции Ψ_{α} можно определить как функции вероятности окончательного распада.

Выше была рассмотрена модель движения вакансий в вертикальном направлении тела двухкомпонентного кристалла. Аналогичным образом может быть рассмотрена модель движения вакансии в горизонтальном направлении и возникающие при этом структурные свойства кристалла, выявляемые при такого рода движений вакансий, совершенно адекватны. Всякое же сложное перемещение вакансий в теле кристалла и возникающая при этом сложная структура кристалла сводится к суперпозиции рассматриваемых элементарных движений вакансий в вертикальных и горизонтальных направлениях.

Модель трехмерного кристалла Коссея-Странского с единственной ступенью направления [010] со множеством изломов на ней разных высот, определяемых разностями $k_i = l_{i-1} + l_i$, а также схема поверхности кристалла (001), несущей «шероховатую» ступень с изломами, представлены на рис. 1.2 и 1.3 соответственно. Эта модель была использована в работе [30], где впервые был описан процесс разупорядочения двухкомпонентных кристаллов, растущих из соответствующих 50% металлических расплавов при условии образования двухкомпонентных кристаллических систем с простой кубической решеткой. В цитируемой работе, где была использована

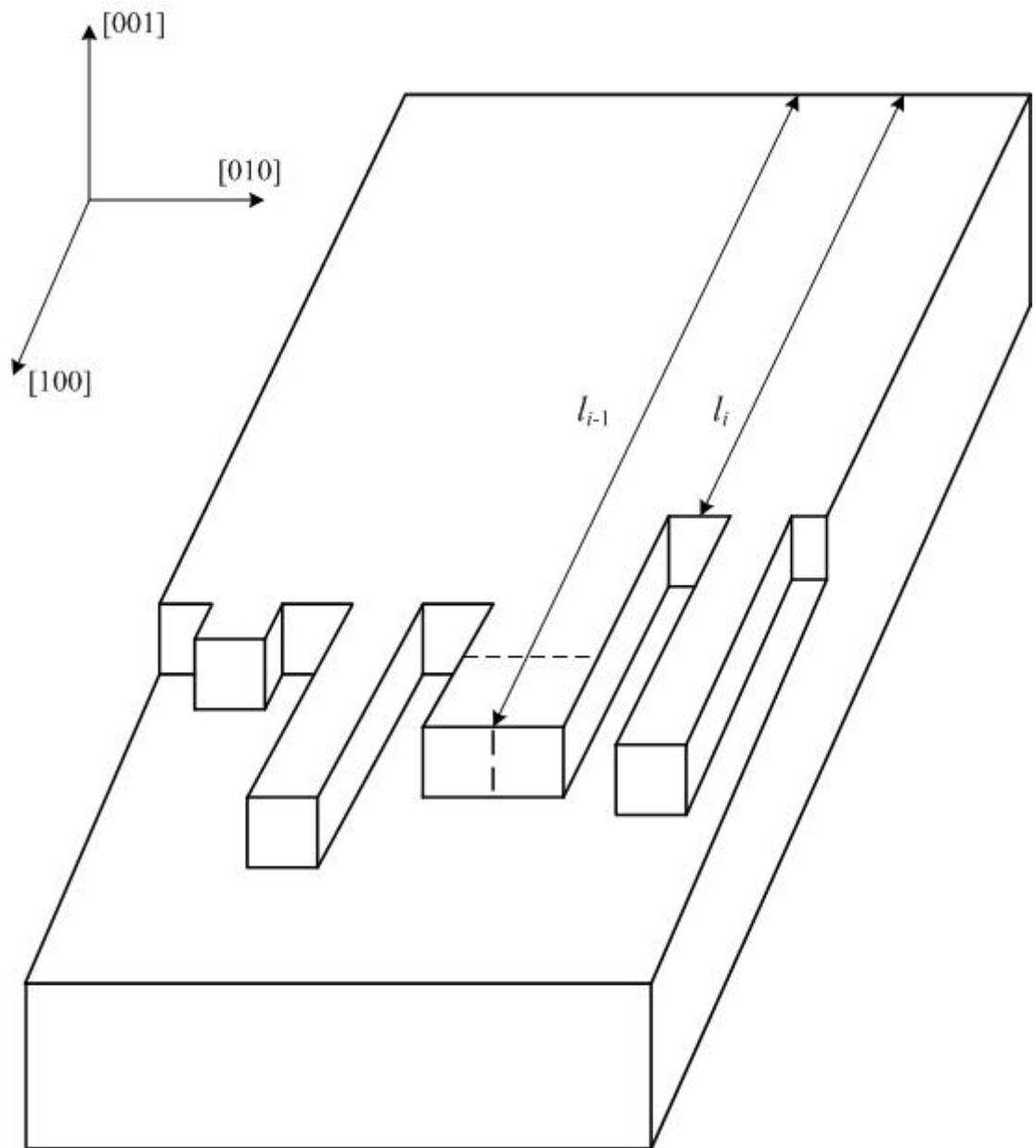


Рис.1.2 Модель поверхности (001) кристалла Косселя с простой кубической решеткой с шероховатой моноатомной толщины ступенью среднего направления $[010]$, содержащей множество изломов. Величины l_{i-1}, l_i означают длины соответствующих столбиков моноатомной толщины, образующих изломы.

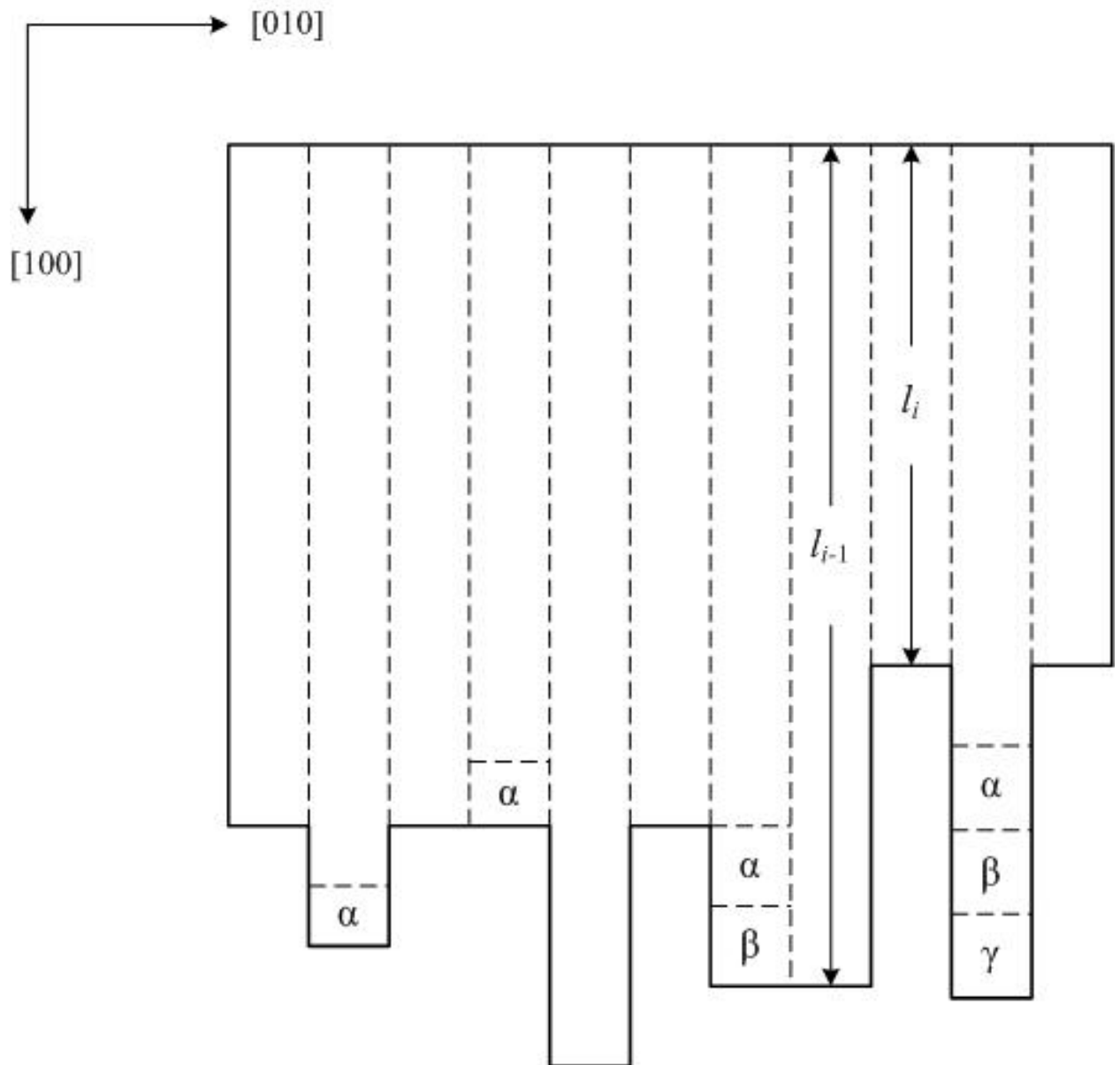


Рис.1.3 Схема ступени со множеством изломов на поверхности (001) кристалла Косселя, содержащей конечное число моноатомной толщины столбиков. Длины l_{i-1}, l_i определяют высоты изломов на ступени; $\alpha, \alpha\beta, \alpha\beta\gamma$ – определяют сорта атомов, замыкающих столбики и образующих изломы «шероховатой» ступени.

модель «шероховатой» ступени с изломами на поверхности кристалла Косселя-Странского, был использован метод кинетических трансцендентных уравнений при описании процессов порядок-беспорядок (в смысле дальнего порядка), сопутствующих кристаллизации двухкомпонентной системы.

Впервые процессы разупорядочения двухкомпонентных кристаллов с простой кубической решеткой, растущих из паро-газовых смесей, были рассмотрены в работах [37,38]. При этом процессы микрокристаллизации были описаны с помощью модели полубесконечных цепочек (... $\alpha\beta$), удлинение и распад которых описывался методами введенных выше функций вероятностей сохранения. Моделью двухкомпонентных полубесконечных цепочек описывались флуктуации ступеней с изломом, введенными на поверхности кристалла Косселя-Странского. Ступень на поверхности состояла из цепочки частиц (... $\alpha\beta$), простирающихся из бесконечности (в атомном масштабе), и оканчивалась изломом, образованном частицей (см. рис.1.4 и 1.5). Последующее движение излома вдоль ступени на поверхности кристалла связывалось с присоединением частицы γ к цепочке, т.е. ее переход в состояние (... $\alpha\beta\gamma$). При образовании кристаллической фазы из исходной маточной на кинетику кристаллизации оказывает большое влияние коллективное взаимодействие частиц, образующих ступени с изломами в модели кристалла Косселя.

Если двухкомпонентная маточная кристаллизующаяся среда не упорядочена по отношению к распределению частиц « A » и « B » (парогазовая смесь, расплав), а акты присоединения частиц у изломов ступени растущей кристаллической поверхности случайны, то кинетическое значение параметра дальнего порядка η , определяемого в случае простой кубической

системы как $\eta = \frac{W_A - W_B}{W_A + W_B}$, где W_A и W_B - вероятности занять

фиксированный узел элементарной ячейки атомом сорта « A » или « B » соответственно, должно быть меньше равновесного термодинамического.

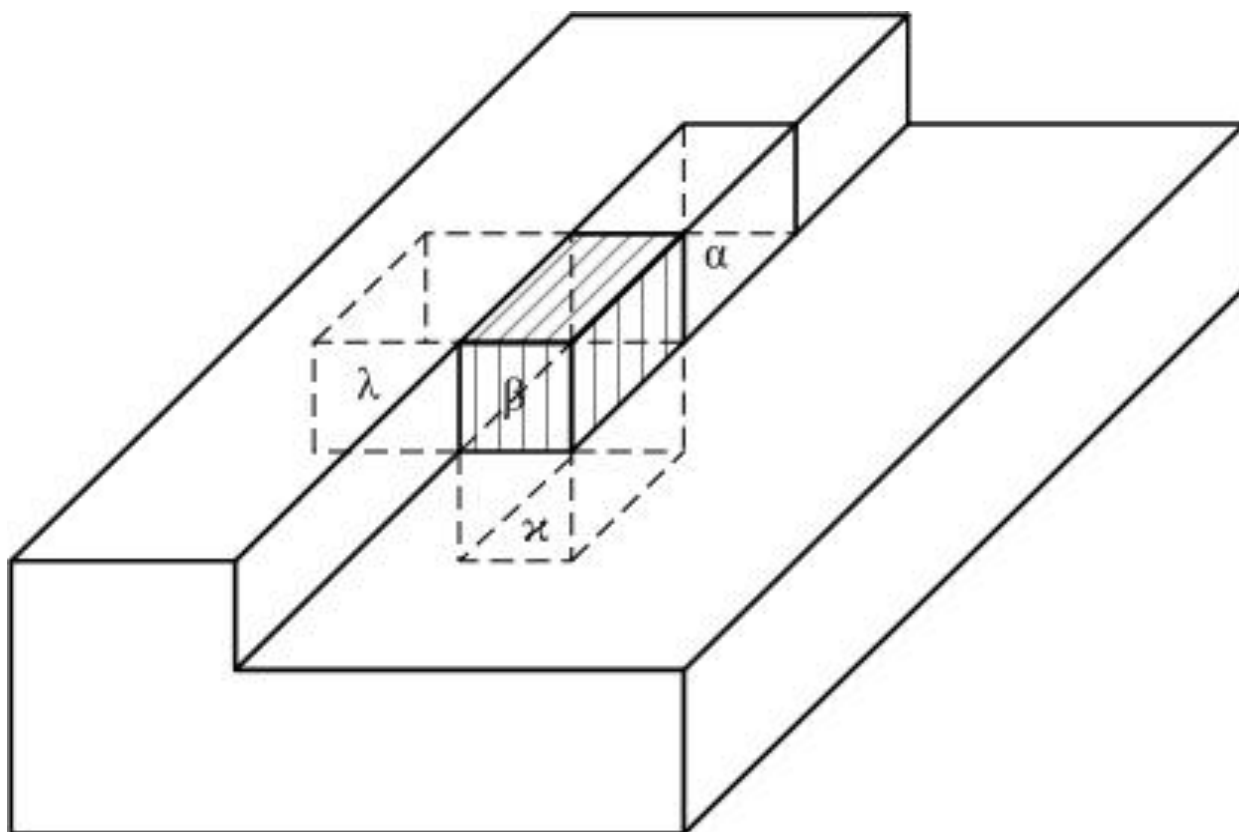


Рис.1.4 Схема присоединения частицы сорта β к излому на ступени поверхности кристалла Коссея; α, λ, κ - индексы, отмечающие сорта ближайших к присоединяемой частиц в трехмерном пространстве.

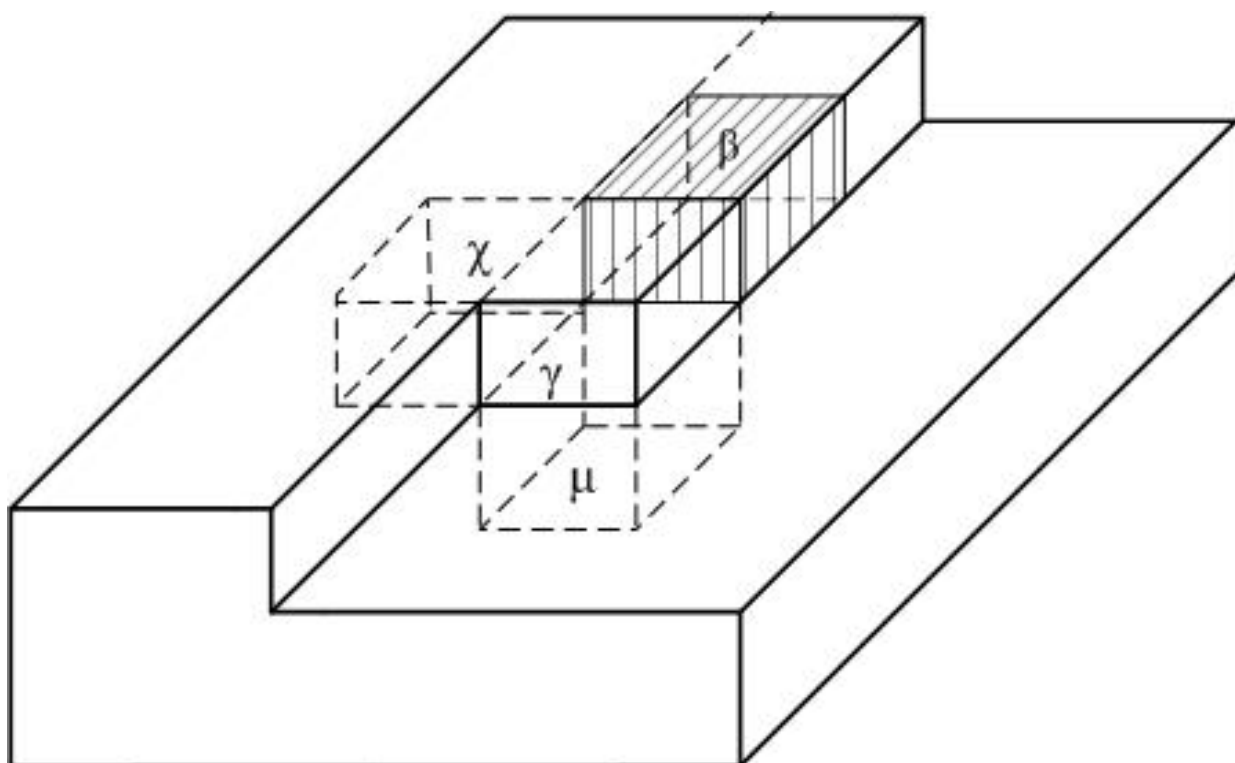


Рис.1.5 Схемы «замуровывания» заштрихованной частицы β частицей сорта γ излома ступени в модели кристалла Коссея; χ, μ - индексы сортов частиц, ближайших к присоединяемой в трехмерном пространстве.

Соответственно кинетическое значение энтропии больше равновесного при данной температуре кристаллизации. Когда поток частиц в кристаллическую фазу велик по сравнению с обратным потоком, кристалл должен получаться вообще неупорядоченным. С другой стороны, если частицы «*A*» и «*B*» образуют упорядочивающийся сплав с температурой Кюри T_c и если $T < T_c$, то при достаточно медленной кристаллизации параметр дальнего порядка будет близок к равновесному значению, т.е. $\eta \sim 1$. Следовательно, в зависимости от степени отклонения от равновесия упорядоченность кристалла меняется от нуля до единицы. Каждая новая частица β , присоединившаяся к излому, сохраняется или не сохраняется в нем навечно зависит от состава частиц, образующих излом α, λ, μ (см. рис.1.4), а также от того какого сорта частица γ следует в излом после нее (рис.1.5). В свою очередь вероятность сохранения этой новой частицы зависит, помимо ее ближайшего окружения, от вероятности сохранения закрывающей ее следующей частицы и т.д. Следовательно, вероятность заполнения данного узла решетки определяется всей ее структурой, сформированной к данному моменту кристаллизации, т.е. коллективным корреляционным взаимодействием. На этом основании естественно ожидать существование определенного отклонения от равновесия, при котором будет происходить процесс порядок-беспорядок в образующемся двухкомпонентном кристалле, т.е. должен иметь место своеобразный кинетический фазовый переход, в котором роль температуры в случае парогазовой исходной маточной фазы играет перенасыщение, характеризующий отклонение от равновесия. Приближенная теория подобных процессов описана в работах [37,38], где предполагалось, что частоты присоединения частиц из маточной парогазовой двухкомпонентной фазы к излому на ступени кристалла Косселя были постоянными,

независимыми ни от структуры излома, ни от сорта присоединяемой частицы, а также в работе [28], когда подобные ограничения отсутствовали.

В условиях использования аппарата функций вероятностей сохранения для двухкомпонентных полубесконечных цепочек $(\dots \alpha\beta)$, $(\dots \alpha\beta\gamma)$, а также модели растущей кристаллической поверхности Косселя-Странского применительно к простой кубической решетке, состоящей из двух взаимопроникающих эквивалентных подрешеток, с чередующимися изломами, в цитированных работах были введены новые величины $X_{\alpha}^{(i)}$ - вероятности встретить частицу сорта α в узле i -ой подрешетки ($i = 1, 2; \alpha = A, B$) согласно формулам:

$$X_A^{(1)} = \frac{1}{2}(1 + \eta); X_A^{(2)} = \frac{1}{2}(1 - \eta); \quad (1.1.16)$$

$$X_B^{(1)} = \frac{1}{2}(1 - \eta); X_B^{(2)} = \frac{1}{2}(1 + \eta).$$

Если характеризовать излом на поверхности кристалла Косселя-Странского набором индексов $(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}\gamma_{\mu}^{\chi})$, $(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa})$ (см. рис.1.4 и 1.5), то частоты присоединения частицы γ к цепочке $(\dots \alpha\beta)$ или отрыва частицы β от данной цепочки в приближении взаимодействий ближайших соседей можно представить в виде $\omega_{+}(\beta\gamma_{\lambda}^{\kappa}); \omega_{-}(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}); \omega_{+}(\beta\gamma_{\mu}^{\chi})$. Следовательно, в условиях модели кристалла Косселя введенные ранее вероятности присоединения частицы к излому или отрыва частицы от излома на ступени можно представить в виде:

$$p(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}\gamma_{\mu}^{\chi}) = \frac{\omega_{+}(\beta\gamma_{\mu}^{\chi})}{\omega_{-}(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}) + \sum_{\gamma} \omega_{+}(\beta\gamma_{\mu}^{\chi})} \quad (1.1.17)$$

$$q(\alpha\beta_{\lambda\mu}^{\kappa\chi}) = \frac{\omega_{-}(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa})}{\omega_{-}(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}) + \sum_{\gamma} \omega_{+}(\beta\gamma_{\mu}^{\chi})}$$

В таком случае, соответствующие средние вероятности, полученные усреднением по составам частиц, образующих изломы на ступени поверхности кристалла, можно записать в виде:

$$\langle p_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} \rangle = \sum_{\kappa, \lambda, \chi, \mu} p(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}\gamma_{\mu}^{\chi}) X_{\kappa}^{(1)} X_{\lambda}^{(1)} X_{\chi}^{(2)} X_{\mu}^{(2)} \quad (1.1.18)$$

$$\langle q_{\alpha\beta}^{(1)} \rangle = \sum_{\kappa, \lambda, \chi, \mu} q(\alpha\beta_{\lambda\mu}^{\kappa\chi}) X_{\kappa}^{(1)} X_{\lambda}^{(1)} X_{\chi}^{(2)} X_{\mu}^{(2)}$$

В работах [37,38] была исследована следующая модель микрокристаллизации с использованием одного излома на ступени поверхности кристалла Коссея для случая двухкомпонентной системы и простой кубической решетки (см. рис.1.4 и 1.5)

$$\omega_{-}(\alpha\beta_{\lambda}^{\kappa}) = \nu \exp \left[- \frac{\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\kappa\beta} + \varepsilon_{\lambda\beta}}{T} \right], \text{ где } \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB};$$

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA} = m\varepsilon_{AA}; m \neq 1$$

$$\omega_{+}(\alpha\beta\gamma_{\mu}^{\chi}) = \omega_{+} = \text{Const}, \quad \text{что свидетельствовало об}$$

эквивалентности сортов частиц с энергетической точки зрения и обеих подрешеток элементарных кристаллических ячеек в теле кристалла. После введения связанных с функциями вероятностей сохранения

$U_{\beta\gamma}^{(i)}$ ($\beta, \gamma = A, B; i = 1, 2$ – номера подрешеток) функций

$$\Phi_A^{(1)} = \sum_{\gamma} U_{A\gamma}^{(1)}, \quad \Phi_B^{(1)} = \sum_{\gamma} U_{B\gamma}^{(1)},$$

была получена следующая система трансцендентных уравнений:

$$\begin{cases} \Phi_A^{(1)} [1 - (S_{AB}^{(1)} + \Phi_A^{(1)})^{-1}] = \frac{\Phi_B^{(1)}}{S_{AA}^{(1)} + \Phi_B^{(1)}} \\ \Phi_B^{(1)} [1 - (S_{BA}^{(1)} + \Phi_B^{(1)})^{-1}] = \frac{\Phi_A^{(1)}}{S_{BB}^{(1)} + \Phi_A^{(1)}}, \end{cases} \quad (1.1.19)$$

$$\text{где } S_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{\langle q_{\alpha\beta}^{(1)} \rangle}{\langle p_{\alpha\beta}^{(1)} \rangle}$$

Здесь коэффициенты $S_{\alpha\beta}^{(1)}$, функции $\Phi_\alpha^{(1)}$ и параметр дальнего порядка η предполагались зависящими от параметров $R \equiv \frac{v}{\omega_+}$ и $q = \exp(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T})$.

Средняя скорость микрокристаллизации, т.е. движения излома вдоль ступени

на поверхности кристалла выражалась в виде $V = \frac{\omega_+ \Phi_A^{(1)} \Phi_B^{(1)}}{X_A^{(1)} \Phi_B^{(1)} + X_B^{(1)} \Phi_A^{(1)}}$.

Анализ системы уравнений (1.1.19), а также скорости кристаллизации V привел к следующим результатам: критическая температура поверхности кристалла Коссея, при которой наступает полное разупорядочение двухкомпонентного кристалла ($\eta = 0$) T_k , связанная с параметром

$q_k = \exp(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_k})$, при следующих значениях параметров $R = 10^4$ и

$R = 10^6$, $m = 2$ определяется из следующих значений критического

параметра $q_k = 0,12$ и $q_k = 0,035$ соответственно. Сам параметр

дальнего порядка η стремится непрерывным образом к нулю по закону

$\eta = \sqrt{T - T_k}$ по мере приближения температуры кристаллизации к T_k со

стороны больших значений. Средняя скорость кристаллизации $V(q, R)$

испытывает в точке полного разупорядочения q_k угловую особенность, т.е.

скачок на величину, пропорциональную η^2 . Это можно записать в виде:

$$V(q, R) = \begin{cases} \omega_+ \Phi(\eta = 0, q_k), & \text{при } q < q_k \\ \omega_+ \Phi(\eta = 0, q_k) [1 + Const \eta^2], & \text{при } q \geq q_k \end{cases}. \quad (1.1.20)$$

здесь **Const** - некоторая постоянная, зависящая от значений функции

$$\Phi(\eta = 0, q_k) = \Phi_A^{(1)}(\eta = 0, q_k) = \Phi_B^{(1)}(\eta = 0, q_k).$$

Иллюстрации ожидаемого процесса разупорядочения двухкомпонентного кристалла в данной модели [37,38] в случае его роста из парогазовой смеси представлены на рис.1.6 а, б, в. Из этих рисунков видно, что процесс разупорядочения при температурах $T < T_c$, т.е. при значениях параметра $q < q_c = \exp(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_c})$, происходит в полном соответствии с

термодинамическим законом Брэгга-Вильямса $\eta \sim \sqrt{T - T_k}$. Следовательно, кинетический процесс разупорядочения двухкомпонентного кристалла в данной модели микрокристаллизации обладает свойством фазового перехода II-рода, на этом основании данный эффект авторами работ [37,38] был назван кинетическим фазовым переходом. Величина представленного параметра $q_e = \exp(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_e})$, где T_e - температура кинетического равновесия пар-

кристалл, определялась из условия $V(q_e, R) = 0$. Когда $q_c < q_e$ упорядоченная фаза может не появиться вовсе, хотя кристалл образуется в области ее устойчивости. Для случая кристаллизации из исходной двухкомпонентной парогазовой смеси процесс разупорядочения кристалла наступает при некотором критическом пересыщении этой смеси. Пересыщение парогазовой смеси и температура кристаллизации находятся в обратной зависимости друг от друга: чем больше пересыщение, тем меньше температура поверхности кристалла. Рассмотренная здесь модель изолированного излома слишком проста. При реальной кристаллизации цепи (движение излома вдоль ступени на поверхности кристалла Косселя) имеет место коллективное взаимодействие между частицами из маточной среды и

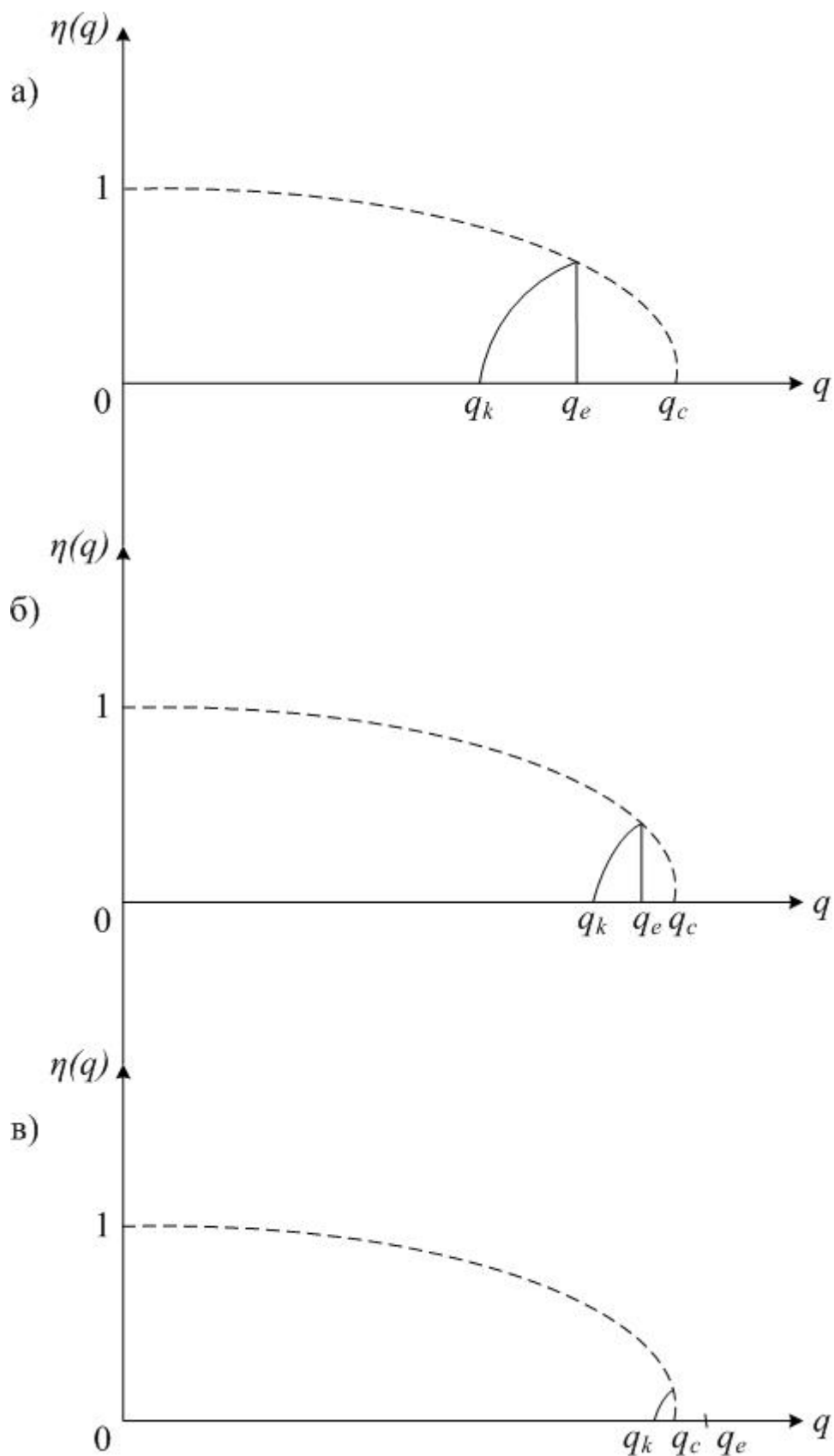


Рис.1.6 Равновесные (штриховые) и кинетические (сплошные) линии, показывающие зависимости параметра дальнего порядка от температуры для трех случаев: а) $q_k < q_e < q_c$; б) $q_k < q_e \leq q_c$; в) $q_k < q_c < q_e$.

растущего кристалла, т.е. играет роль отбор изломом частиц, попадающих на него, именно коллективное взаимодействие ведет к кинетическим эффектам.

В работе [40] представлены результаты моделирования на ЭВМ роста трехмерного двухкомпонентного кристалла из соответствующей парогазовой маточной фазы в схеме послойного роста поверхности кристалла Косселя, содержащей ряды-ступени с изломом при условии, что каждый слой состоял из **49** рядов, содержащих **99** частиц, а весь кристалл имел **32** слоя, т.е. весь кристалл состоял из **$1,5 \times 10^5$** частиц двух сортов «**A**» и «**B**». При этом частоты присоединения к излому частиц из маточной фазы принимались постоянными, а частицы отрыва элементов от излома флуктуирующей ступени-ряда и энергии связей частиц в теле кристалла принимались адекватными работам [37,38] при **$m = 2$** . Результаты моделирования на ЭВМ при значениях параметра **$R = \frac{v}{\omega_+} = 10^4; 10^6$** дали следующие оценки

критических параметров **$q_k = 0,1385$** и **$q_k = 0,0460$** соответственно.

На рис.1.7 представлены графические зависимости скорости движения излома вдоль ступени на поверхности кристалла Косселя и изменения параметра дальнего порядка кристаллизующейся системы от температуры кристаллизации **T** (от параметра **$q = \exp(-\frac{\epsilon_{AA}}{T})$**). Скорость движения излома вдоль ступени **$V(q, R)$** в области значений **$q \sim q_e = \exp(-\frac{\epsilon_{AA}}{T_e})$** , где **$T_e$** - температура кинетического равновесия системы парогазовая смесь-кристалл и где **$\eta \sim 1$** , меняется слабо и увеличивается с уменьшением параметра **q** почти линейно. По мере приближения к **q_k** (температуре разупорядочения **T_k**) рост кристалла замедляется, а при **$q = q_k$** функция **$V(q_k, R)$** имеет угловую особенность. Причина этого заключается в том, что уменьшение дальнего порядка **η** в области **$q \sim q_k$** ведет к росту химического потенциала кристалла, что снижает температуру. При обращении параметра

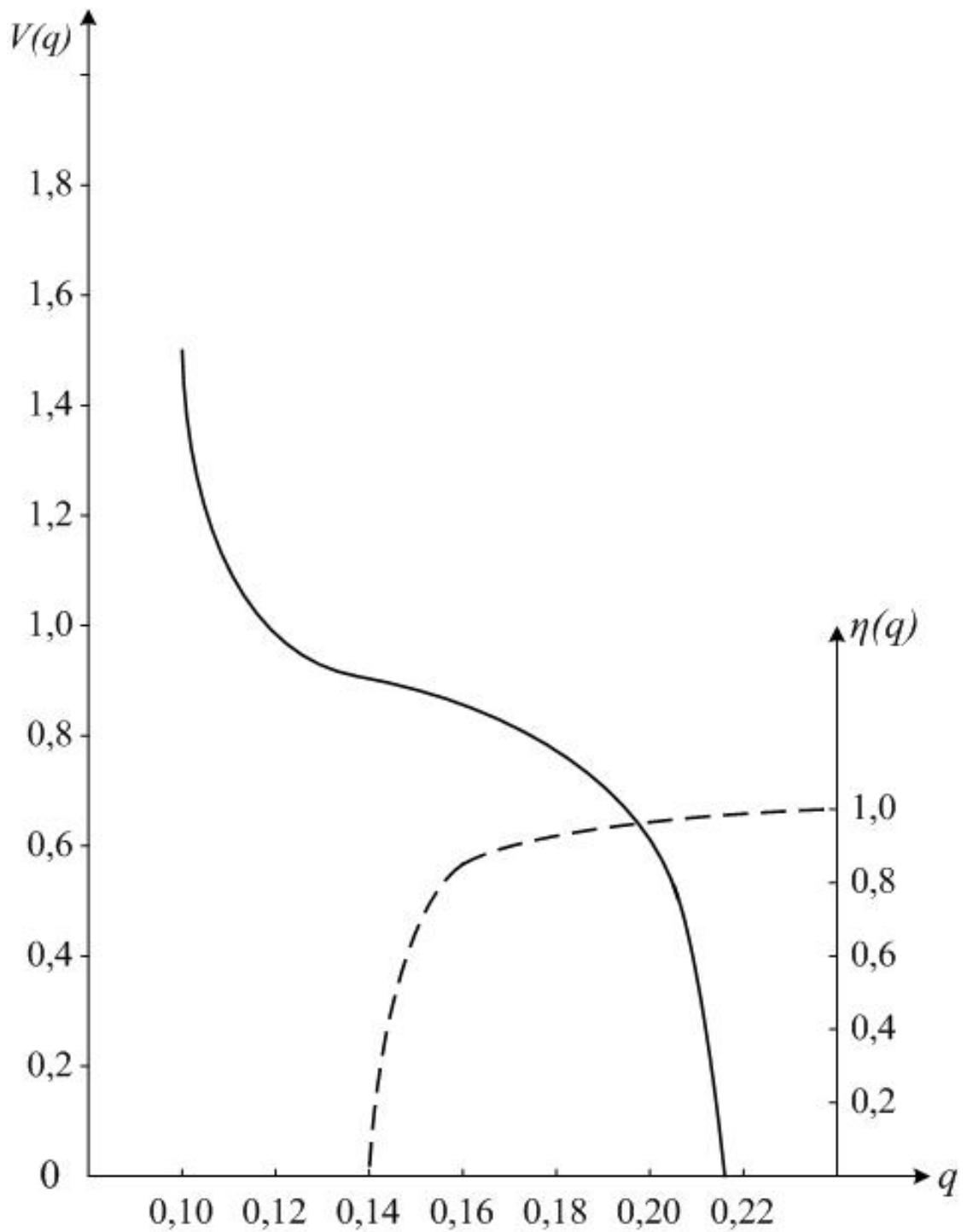


Рис.1.7 Зависимости параметра дальнего порядка $\eta(q)$ и скорости движения излома вдоль ступени $V(R, q)$ в модели трехмерного кристалла Коссея от температуры поверхности двухкомпонентного кристалла через величину $q = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T}\right)$ при значении параметра $R = 10^4$.

дальнего порядка в нуль, т.е. при $q < q_k$, структура кристалла меняется слабо, поэтому зависимость в этой области возвращается к почти линейному ходу.

В работе [28] рассмотрен случай учета отбора флуктуирующим изломом на ступени поверхности кристалла Коссея частиц из двухкомпонентной парогазовой смеси путем рассмотрения зависимости частот присоединения частиц к излому на ступени от его структуры в трехмерном случае $(\alpha\beta_\lambda^\kappa)$ и температуры кристаллической поверхности. Кроме того, были установлены различия в энергиях связей частиц разных сортов двухкомпонентной системы при их присоединении к излому и отрыва от кристаллической матрицы, были учтены также различия в частотных факторах колеблющихся частиц в разных агрегатных состояниях. Таким образом, частоты присоединения частиц к излому и частоты отрыва имели вид:

$$\omega_+(\beta\gamma_\mu^\chi) = \nu_+ \exp \left[- \frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^+ + \varepsilon_{\chi\gamma}^+ + \varepsilon_{\mu\gamma}^+}{T} \right], \quad (1.1.21)$$

$$\omega_-(\alpha\beta_\lambda^\kappa) = \nu_- \exp \left[- \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^- + \varepsilon_{\kappa\beta}^- + \varepsilon_{\lambda\beta}^-}{T} \right].$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta}^+$ и т.д. – взятые с обратным знаком энергии взаимодействия ближайших частиц (α, β) , принадлежащих различным агрегатным состояниям (фазам), $\varepsilon_{\alpha\beta}^-$ и т.д. те же энергии, но при условии принадлежности частиц (α, β) и т.д. кристаллической фазе, ν_+ и ν_- – частоты колебаний частиц около положений равновесия в парогазовой смеси и кристалле соответственно. В цитированной работе был рассмотрен следующий случай соотношений между введенными энергиями связей в приближении ближайших соседей:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{AB}^+ &= n\varepsilon_{AA}^+(n \neq 1); \varepsilon_{BA}^+ = \varepsilon_{AB}^+ = n\varepsilon_{BB}^+ = n\varepsilon_{AA}^+; \\
\varepsilon_{AB}^- &= m_0\varepsilon_{AB}^+(m_0 \neq 1); \varepsilon_{AA}^- = n_0\varepsilon_{AA}^+(n_0 \neq 1); \quad (1.1.22) \\
\varepsilon_{AA}^+ &= \varepsilon_{AB}^-; \varepsilon_{AB}^+ = \varepsilon_{AA}^-.
\end{aligned}$$

Из соотношений (1.1.22) следует вывод о равноправии частиц «*A*» и «*B*» и о равенстве их концентраций в парогазовой среде и кристалле, что свидетельствует о бездиффузионном процессе кристаллизации. В работе [28] были использованы элементы рассмотренной выше динамики процессов обмена частицами между соприкасающимися фазами в модели двухкомпонентных полубесконечных цепочек, т.е. использованы формулы (1.1.15) – (1.1.18), а также формулы типа (1.1.3), с помощью которых при отсутствии перемещений частиц вдоль ступени были введены следующие уравнения для описания возникающей структуры ступени на поверхности кристалла Косселя:

$$\sum_{\alpha,\beta} X_{\alpha}^{(1)} X_{\beta}^{(2)} p_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = X_{\gamma}^{(1)}; \sum_{\alpha,\beta} X_{\alpha}^{(2)} X_{\beta}^{(1)} p_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = X_{\gamma}^{(2)}. \quad (1.1.23)$$

После введения функций вероятностей сохранения, определяемых формулами:

$$t_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{\Psi_{\alpha\beta}^{(1)}}{\langle q_{\alpha\beta}^{(1)} \rangle + \Psi_{\alpha\beta}^{(1)}}, \quad (1.1.24)$$

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{\gamma} p_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} t_{\beta\gamma}^{(2)}; \Psi_{\alpha}^{(1)} = \sum_{\beta} \Psi_{\alpha\beta}^{(1)},$$

скорость роста ступени вдоль поверхности кристалла Косселя описывалась для двухкомпонентной системы уравнениями:

$$V = \frac{\Psi_A^{(1)} \Psi_B^{(1)}}{X_A^{(1)} \Psi_B^{(1)} + X_B^{(1)} \Psi_A^{(1)}}; \quad (1.1.25)$$

$$\Psi_\alpha^{(1)} = \sum_{\beta, \kappa, \lambda} \omega_+ (\alpha \beta_\lambda^\kappa) t_{\alpha\beta}^{(1)} X_\kappa^{(2)} X_\lambda^{(2)}.$$

Согласно методике, рассмотренной в работах [37,38], при следующих значениях параметров $n_0 = 2$, $n = 2$, $m_0 n_0 = 1$, $R = 10^{-3}$ была получена следующая оценка для величины $q_k = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_k}\right) = 10^{-2}$, определяющей температуру разупорядочения T_k в рассматриваемых условиях. При этом указывается, что параметр дальнего порядка обращается в нуль непрерывным образом по мере понижения температуры согласно закону Брэгга-Вильямса, т.е. $\eta = \sqrt{T - T_k}$, а средняя скорость кристаллизации в точке разупорядочения испытывает скачок на величину, пропорциональную η^2 , т.е. кинетика роста ступени следует закону:

$$V = \begin{cases} V_0, & \text{при } q < q_k \\ V_0 \left[1 + \eta^2 \left(\frac{A}{V_0} - \left(\frac{A}{V_0} \right)^2 \right) \right], & \text{при } q \geq q_k \end{cases} \quad (1.1.26)$$

где $V_0 = \frac{\nu_+ q^3}{4} (1 + 3q + 3q^2 + q^3) t_{AA}(0),$

$$A = \frac{\nu_+}{4} [-2q^3(1 - q - q^2 + q^3) + q^3(1 + q)^2 a_1 + q^4(1 + q)^2 a_2]$$

Здесь a_1 и a_2 - константы, фигурирующие в разложении функций $t_{AA}^{(1)}(0)$, $t_{AB}^{(1)}(0)$ по малому параметру η в окрестностях температуры разупорядочения: $t_{AA}^{(1)} \approx t_{AA}^{(1)}(0) + a_1 \eta$; $t_{AB}^{(1)} \approx t_{AB}^{(1)}(0) + a_2 \eta$; $t_{AA}^{(1)}(0)$, $t_{AB}^{(1)}(0)$ значения функций $t_{AA}^{(1)}(\eta, q)$, $t_{AB}^{(1)}(\eta, q)$ при $\eta = 0$.

Из сравнения результатов по оценке параметров q_k , связанных с температурой разупорядочения двухкомпонентных кристаллических систем

с простой кубической симметрией T_k в модели кристалла Косселя с одним изломом на ступени и полученных в работах [28] и [37,38], следует что в случае процессов микрокристаллизации из двухкомпонентных парогазовых фаз кинетический фазовый переход при наличии избирательной способности излома наступает при меньших температурах, а следовательно при больших пересыщениях парогазовой смеси. Очевидно требуются большие парциальные давления компонент в исходной фазе, чтобы хаос парогазовой двухкомпонентной смеси был передан кристаллической двухкомпонентной фазе. Что же касается характера поведения самого параметра дальнего порядка в окрестности температуры разупорядочения T_k , то он сохраняется в обоих случаях и следует термодинамическому закону Брэгга-Вильямса. Это же относится и к кинетической стороне процессов микрокристаллизации, исследованных в работах [28] и [37,38]. С качественной стороны способность кристаллизующейся системы избирательно подходить к выбору попадающей на излом частицы не влияет на характер кинетики роста твердой фазы – в точке разупорядочения средняя скорость кристаллизации испытывает скачок, пропорциональный η^2 .

Рассмотренное выше коллективное взаимодействие частиц в моделях трехмерного кристалла Косселя-Странского показало, что оно определяет не только структуру, но и состав кристалла. Как видно из рис.1.7 при достаточно низких температурах (большие отклонения от температуры равновесия T_e) скорость роста кристаллической фазы заметно быстро возрастает, что означает беспорядочное присоединение хаотически расположенных частиц парогазовой двухкомпонентной смеси к кристаллу. Вследствие этого коэффициенты распределения компонент, определяемые как отношение концентраций их в кристаллической и парогазовой фазах, должны обращаться в единицу. Такая ситуация означает переход к бездиффузионной кристаллизации. Процессы бездиффузионной

кристаллизации возможны как в случае роста из парогазовых смесей, так и из двух- или многокомпонентных расплавов. Условия бездиффузионной кристаллизации из различных исходных маточных фаз выводят на первый план кинетические режимы роста кристаллической фазы, которые доминируют в формировании и последующем развитии структуры и состава одно-, двух- и многокомпонентных систем. Это в равной степени относится как к моделям кристаллизующихся послойно поверхностей кристалла Косселя-Странского с одним или множеством изломов на ступени, так и иным рассматриваемым ниже моделям роста и эволюции кристаллических твердых фаз. Бездиффузионная кристаллизация может привести к реализации кинетических фазовых переходов типа порядок-беспорядок.

1.2 Методы кинетических уравнений при описании динамики растущих из различных исходных двухкомпонентных фаз кристаллов в модели Косселя

В конце предыдущего раздела было отмечено, что реализация бездиффузионной кристаллизации при определенных условиях может привести к образованию неупорядоченных кристаллических структур, являющихся следствием процессов порядок-беспорядок.

Пусть имеется двухкомпонентная двухфазная система, состоящая из компонентов «**A**» и «**B**» и двух конденсированных фаз α и β . Процесс роста кристаллической новой фазы α из исходной β сопровождается перераспределением компонентов сплава. Если перенос вещества из фазы в фазу осуществляется за счет диффузии, то в случае движения плоской границы фаз с постоянной скоростью V распределение концентрации $C(x)$ компоненты «**B**» в стационарном режиме описывается соотношением (см. [41]) при превращениях $\alpha \rightarrow \beta$:

$$C(x) = \begin{cases} C, & \text{при } x < 0 \text{ } (\alpha - \text{фаза}) \\ C + c \left[\frac{1-g}{g} \right] \exp\left(-\frac{Vx}{D}\right), & \text{при } x > 0 \text{ } (\beta - \text{фаза}) \end{cases} \quad (1.2.1)$$

Здесь x – расстояние от границы фаз, C – концентрация компоненты «В» в β - фазе вдали от границы, g – коэффициент распределения компоненты «В», равный отношению концентраций по обе стороны от границы $g = \frac{C(-0)}{C(0)}$, D – коэффициент диффузии в β - фазе. Если ввести $T_\beta(C)$, $T_\alpha(C)$ – линии, характеризующие диаграмму равновесия β – и α – – фаз в переменных температура (T) – концентрация (C), тогда описываемый соотношением (1.2.1) стационарный процесс $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения может реализоваться при $T < T_\alpha(C)$, а обратный процесс $\alpha \rightarrow \beta$ имеет место при $T > T_\beta(C)$. Если величина $\frac{D}{V}$, имеющая размерность длины, становится соизмеримой с межатомным расстоянием a в α - фазе, то очевидно имеет место бездиффузионное превращение.

Термодинамический анализ, представленный работе [42], указывает на возможность бездиффузионного $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения в условиях когда термодинамический потенциал α - фазы того же состава C , что и исходная β - фаза, меньше термодинамического потенциала β - фазы. Следовательно, если $T_0(C)$ – температура, при которой указанные потенциалы равны, $\beta \rightarrow \alpha$ – превращение возможно при температурах $T < T_0(C)$. С другой стороны любой кинетический анализ условий бездиффузионного превращения должен включать характеристики диффузионной подвижности атомов в α и β - фазах (коэффициенты диффузии). Ясно, что процесс роста α - фазы будет бездиффузионным, если будут коэффициенты диффузии в обеих фазах порядка нуля. В работах [43,44] при рассмотрении $\beta \rightarrow \alpha$ –

превращения кинетический анализ основывается на двух предположениях: (I) при температурах ниже $T_0(C)$ исходная β - фаза превращается в α - фазу того же состава, (II) после подобного бездиффузионного превращения происходит перераспределение компонент «A» и «B» между фазами α и β . Если скорость процесса (I) значительно больше скорости процесса (II), то перераспределение не успевает происходить, в α - фазе фиксируется состав исходной β - фазы, т.е. реализуется бездиффузионное превращение $\beta \rightarrow \alpha$. Таким образом, под бездиффузионным можно понимать такой процесс, в ходе которого не успевает происходить существенная (в атомном масштабе) перестановка атомов.

Если ввести характерное время τ_n , определяющее прямой $\beta \rightarrow \alpha$ и обратный $\alpha \rightarrow \beta$ микроскопические переходы атомов в обеих фазах, а также характерное время диффузионного скачка в фазах $\tau_D = \frac{a^2}{D}$, то случай бездиффузионного процесса будет реализован при условии $\tau_n \ll \tau_D$. В противоположном случае $\tau_n \gg \tau_D$ в процессе фазовых превращений происходит многократный обмен атомами своих мест, т.е. имеет место диффузионное превращение. Переход от одного течения фазовых превращений к другому должен иметь место при $\tau_n \approx \tau_D$ [45]. В рамках этой схемы микрокристаллизации переход от диффузионного режима к бездиффузионному описывает процессы типа порядок-беспорядок с соответствующими кинетическими особенностями.

Если τ_n записать в виде $\tau_n = \frac{l}{V}$, где l - характерный геометрический параметр кристаллизующейся системы, то условием реализации бездиффузионного превращения будет $\frac{D}{V} \ll \frac{a^2}{l}$. Если параметр l соизмерим с величиной межатомного расстояния « a », то при

бездиффузионном росте должно выполняться условие $\frac{D}{V} \ll a$, и, следовательно, в таком случае нельзя описывать процесс фазового превращения на основе континуального диффузионного уравнения. Такое описание может быть дано на базе роста новой фазы из исходной за счет случайных блужданий или флуктуаций, т.е. на первое место выдвигается чисто кинетический подход описания процессов микрокристаллизации. Кинетическое описание процессов роста новой фазы в стационарном режиме должно быть реализовано с помощью соответствующих стационарных уравнений кинетики.

Впервые метод стационарных зацепляющихся кинетических уравнений был описан в работе [46] для описания структуры флуктуирующих цепей полимеров, растущих из исходных маточных фаз. Позднее этот метод был использован в работах [30,47] при исследовании процессов кристаллизации из 50% металлических двухкомпонентных расплавов и при создании теории переходов порядок-беспорядок в растущих из некристаллических маточных фаз двухкомпонентных кристаллов. Кроме того, методы кинетических уравнений были использованы в работах [35,48] для описания моделей подрешеток при росте двухкомпонентных кристаллов и происходящих в них процессах типа порядок-беспорядок из соответствующих растворов и расплавов. В работе [49] метод кинетических уравнений был использован для описания анизотропии движения ступени на поверхности кристалла Косселя. В работе [50] с помощью метода стационарных кинетических уравнений описывались рост и структура многокомпонентных кристаллов, растущих из многокомпонентных расплавов. Результаты, полученные при анализе стационарных кинетических уравнений, записанных как для диффузионных, так и бездиффузионных режимов кристаллизации применительно при изучении переходов типа порядок-беспорядок, сравнивались с результатами моделирования процессов роста на ЭВМ, полученных методом Монте-Карло.

В применении к модели кристаллической поверхности Косселя-Странского, методы кинетических стационарных уравнений предпочтительно применять для описания стационарной структуры флуктуирующей ступени, содержащей множество изломов разной высоты (см. рис.1.2 и 1.3), а также для изучения возможных кинетических эффектов типа порядок-беспорядок. Например, в работе [47] при рассмотрении процессов микрокристаллизации из двухкомпонентных некристаллических маточных сред (парогазовая смесь или расплав) для кристаллов с простой кубической решеткой было использовано следующее кинетическое уравнение:

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i)}{dt} = & \sum_{K_2=-\infty}^{+\infty} [\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_1-1, K_2)X_{\alpha}^{(j)}(K_1-1, K_2) + \\
 & + \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_2, K_1+1)X_{\alpha}^{(j)}(K_2, K_1+1)] + \\
 & + \sum_{\gamma, K_1=-\infty}^{+\infty} [\omega_{-\beta\gamma}^{(jk)}(K_1+1, K_2)X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_1+1, K_2) + \\
 & + \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_2, K_1-1) + \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_2, K_1-1)X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_2, K_1-1)] - \\
 & - \sum_{\gamma, K_2=-\infty}^{+\infty} [\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_1, K_2)X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_1, K_2) + \\
 & + \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_2, K_1)X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_2, K_1)] - \\
 & - \sum_{K_2=-\infty}^{+\infty} [\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_1, K_2)X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_1, K_2) + \\
 & + \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_2, K_1)X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_2, K_1)].
 \end{aligned}
 \tag{1.2.2}$$

Здесь $X_{\alpha}^{(j)}(K_1, K_2)$, $X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_1, K_2)$, $X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_1, K_2)$ - вероятности найти столбик, оканчивающийся частицей α подрешетки j парой $\alpha\beta$ или тройкой $\alpha\beta\gamma$ при условии нахождения этого столбика в конфигурации,

характеризуемой высотой излома на ступени K_1 слева и K_2 справа от него соответственно, в модели ступени поверхности Косселя-Странского (см. рис.1.2 и 1.3); $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_1, K_2)$, $\omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_1, K_2)$ и им подобные величины представляют собой частоты присоединения частицы β подрешетки k к частице α подрешетки j и частоты отрыва частицы γ подрешетки j от частицы β подрешетки k в аналогичной конфигурации с изломами на ступени, описанной выше, соответственно. Функция $X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_1)$ означает вероятность найти столбик, оканчивающийся частицей α подрешетки j и частицей β у излома высоты K_1 слева или справа безразлично.

Кинетическое уравнение (1.2.2) записано в кинетическом режиме кристаллизации, когда диффузионные процессы в соприкасающихся фазах отсутствуют, т.е. имеет место бездиффузионный рост кристаллической двухкомпонентной матрицы кубической симметрии, состоящей из двух эквивалентных подрешеток с чередующимися узлами ($\alpha, \beta, \gamma = A, B$; $j, k = 1, 2$).

Соответствующий анализ в указанных условиях процессов микрокристаллизации двухкомпонентной системы, описываемых кинетическими уравнениями (1.2.2), показал, что коллективное взаимодействие частиц у изломов ступени поверхности кристалла Косселя-Странского приводит к разупорядочению образующейся двухкомпонентной кристаллической фазы, причем параметр дальнего порядка непрерывным образом стремится к нулю по закону $\eta \approx \sqrt{T - T_k}$ при обязательном условии независимости частоты присоединения частиц у изломов ни от сорта частиц, ни от конфигурации изломов, ни от температуры поверхности раздела маточная исходная фаза – кристалл. При значениях параметра $R = \frac{\omega_+}{\nu}$, где ν - частотный фактор колебаний внутри кристаллической фазы, 10^{-4} и 10^{-6} были получены следующие оценки для параметра

$q_k = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_k}\right)$, связанного с температурой разупорядочения T_k ,

$q_k = 0,16$ и $q_k = 0,04$ соответственно. При этом скорость кристаллизации ступени со множеством изломов на поверхности кристалла Коссея-Странского испытывает в точке разупорядочения скачок на величину, пропорциональную квадрату параметра дальнего порядка η^2 , т.е. кинетика и в этом случае следует закону, описываемому формулой (1.1.20).

Из сравнения значений параметров q_k , связанных с температурой разупорядочения T_k и полученных в разных моделях кристалла Коссея-Странского при схожих соотношениях частот присоединения частиц к излому и частотных факторов их колебаний в кристалле, следует, что увеличения числа мест обмена частицами между соприкасающимися фазами (числа изломов на ступени) благоприятствует процессу образования неупорядоченных двухкомпонентных кристаллических структур. Следовательно, с увеличением числа мест роста кристаллический процесс разупорядочения происходит при более высоких температурах, а значит при меньших значениях пересыщения исходной двухкомпонентной парогазовой смеси.

В работе [30] с помощью метода кинетических уравнений типа (1.2.2) был рассмотрен случай кристаллизации двухкомпонентных кристаллов с простой кубической решеткой из расплава **50%** сплавов при наличии реализации процессов порядок-беспорядок. При условии постоянства частоты присоединения частиц из **50%** двухкомпонентного расплава к изломам на ступени поверхности кристалла Коссея-Странского $\omega_+ = \text{Const}$ была определена средняя скорость кристаллизации через движение шероховатой ступени с изломами разных высот и знаков (см. рис.1.2 и 1.3) посредством выражения:

$$V = 2\omega_+ - \sum_{K_1, K_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{\alpha\beta} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_1, K_2) X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_1, K_2). \quad (1.2.3)$$

При рассмотрении процессов микрокристаллизации двухкомпонентных расплавов вводились ограничения на величины энергий связей частиц в приближении ближайших соседей в виде соотношений:

$$\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}, \quad \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA} = m\varepsilon_{AA} \quad (m = 2).$$

Поскольку плотность двухкомпонентных расплавов значительно больше соответствующих плотностей парогазовых смесей, то и частоты их попадания значительно выше на изломы ступеней поверхности. Поэтому параметр $R^{-1} = \frac{\nu}{\omega_+}$,

характеризующий процесс микрокристаллизации, принимался равным 10^2 , значительно меньшим со значением, принятым в работах [37,38]. Принимая

во внимание, что скорость кинетического равновесия при температуре T_e обращается в нуль, где T_e - точка, при которой кристалл не растет, отвечает условию $T_e < T_c$ (T_c - температура упорядочения Кюри), были получены

$$\text{следующие оценки для параметров } q_e = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_e}\right) = 0,46,$$

$$q_k = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_k}\right) = 0,43, \text{ связанных с температурами } T_e \text{ и } T_k -$$

температурой разупорядочения. При этом параметр дальнего порядка стремился к нулю непрерывным образом согласно закону $\sqrt{T - T_k}$, а средняя скорость кристаллизации в точке разупорядочения T_k испытывала скачок (угловую особенность), пропорциональный η^2 .

Кроме того в работе [30] были отмечены необходимые условия для реализации процессов кинетических эффектов порядок-беспорядок в случае двухкомпонентных кристаллов, растущих из расплавов 50% сплавов. Из общих соображений относительно этого эффекта очевидно, что температура

полного разупорядочения T_k и минимальная температура переохлаждения расплава $\min T_m$ должны удовлетворять условиям

$$\min T_m < T_k < T_c. \quad (1.2.4)$$

Прежде всего необходимо установить условия термодинамики для образования «шероховатых» ступеней с изломами на поверхности совершенных кристаллов при пренебрежении влияния побочных источников этих ступеней. Согласно известным работам [16,17] образование неровностей, подобных подобным ступеням обусловлено достижением поверхностью раздела фаз кристалл-расплав некоторой критической температуры T_{cr} , при превышении которой эти шероховатости возникают. Развивая эти идеи, авторы работы [21] применительно для системы расплав-кристалл ввели

некоторую функцию $f(T_e) = \frac{Const}{T_e}$, где **Const** - некоторая постоянная

величина, зависящая от физических свойств расплава и от ориентации соответствующей поверхности роста. Согласно авторам публикации [21] те

поверхности растущий кристалл для которых $f(T_e) < 2$, являются шероховатыми со множеством ступеней с изломами, кристаллические грани

для которых $f(T_e) > 2$ являются атомарно-гладкими. Значение функции

$f(T_e) = 2$ соответствует переходу от атомарно-гладких поверхностей к шероховатым, а в случае роста из расплавов 50% сплавов, характеризуемого

функцией $f(T_m) = \frac{Const}{T_m}$, где T_m - температуры поверхности раздела фаз

расплав-кристалл, существует некоторая критическая температура T_{cr} , при достижении которой поверхность роста становится существенно

шероховатой, а функция $f(T_m)$ достигает критического значения

$f(T_{cr}) = \frac{Const}{T_{cr}} = \delta$. Критическая температура T_{cr} авторов работы [21]

совпадает с критической температурой появления шероховатых ступеней с изломами авторов [16,17]. Здесь имеется ввиду, что для совершенных кристаллов с атомарно-гладкими гранями при температурах $T_m < T_{cr}$ на растущих поверхностях нет никаких шероховатостей. Допуская, что $T_{cr} < T_e$, получаем соотношение $f(T_{cr}) > f(T_e) \equiv \gamma$, где « γ » аналогично величине « δ » зависит от типа расплава и ориентации соответствующей поверхности роста. В таком случае интервал температур расплава T_m , внутри которого кристаллические поверхности, растущие из 50% двухкомпонентных жидких фаз, будут иметь шероховатые ступени с изломами есть:

$$T_{cr} = \frac{\gamma}{\delta} T_e < T_m < T_e, \text{ где } \gamma < \delta. \quad (1.2.5)$$

Следовательно, если кинетический эффект разупорядочения имеет место в двухкомпонентном кристалле, вышеупомянутая температура разупорядочения T_k должна находиться внутри этого интервала. Между величинами $q_e = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_e}\right)$ и $q_{cr} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_{cr}}\right)$ существует соотношение $q_{cr} = \exp\left[-\frac{\gamma}{\delta} \frac{\varepsilon_{AA}}{T_e}\right] = q_e^{\frac{\gamma}{\delta}}$.

При $\delta = 2$ для следующих значений $\gamma = 1,2; 1,8; 1,9$ получаем соответствующие оценки критического параметра $q_{cr} = 0,25; 0,42; 0,43$. Таким образом, для двухкомпонентной системы расплав 50% сплав-кристалл в температурном интервале $T_{cr} \leq T_m \leq T_e$ будут наблюдаться шероховатые ступени с изломами на растущих кристаллических гранях. В температурном интервале $T_k < T_m \leq T_e$ предполагается рост двухкомпонентных кристаллов с определенной степенью упорядоченности, в температурном интервале

$T_{cr} \leq T_m \leq T_k$ ожидается образование полностью разупорядоченной кристаллической двухкомпонентной фазы. Следует заметить, что температура равновесного упорядоченного кристалла T_c (температура Кюри) должна быть либо выше температуры кинетического равновесия T_e , либо близка к ней, т.е. $T_c \leq T_e$, то есть условие (1.2.4) должно сохраняться, иначе реализация процесса разупорядочения (кинетического фазового перехода) невозможна.

1.3 Флуктуационная теория роста двухкомпонентных кристаллов из металлических расплавов и образование переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций системы расплав-кристалл

Создание статистической теории процессов кристаллизации с учетом особенностей избранной физической схемы, лежащей в основе атомных процессов роста кристаллов, весьма актуальная проблема. Впервые попытки описать кристаллизацию или разложение твердых тел с помощью статистических методов теории вероятностей в различных исходных фазах были в работах [27,46]. Процессы перехода частиц из одного агрегатного состояния в другое связаны с моделью самих кристаллизующихся одно-, двух- или многокомпонентных систем. При этом существенную роль играет выбор модели граничной области, разделяющей две соприкасающиеся фазы. В этой связи заслуживает внимания идея о наличии неких локальных перемещений частиц твердого состояния в области раздела фаз металлический расплав-кристалл в окрестности кинетического равновесия исследуемой кристаллизующейся системы, высказанная в работах [24,25]. Эти локальные перемещения, которые иначе можно назвать флуктуациями концентраций частиц твердого состояния, лежат в основе описания процессов микрокристаллизация металлических одно-, двух- или

многокомпонентных систем в области малых или конечных переохлаждений и могут быть описаны методами теории случайных процессов.

Задача выбора механизма микрокристаллизации системы двухкомпонентный расплав-кристалл при условии, что он носит случайный характер, неразрывно связана с другой важной проблемой – процессом разупорядочения при определенных условиях кинетики и термодинамики формирующихся двухкомпонентных кристаллов. Проблемы, связанные с разупорядочением двухкомпонентных кристаллических систем в случае их кристаллизации из соответствующих двухкомпонентных металлических расплавов, взаимосвязаны не только с кинетическими и термодинамическими вопросами, но и с чисто технологическими моментами получения качественных кристаллических структур. Определение условий, при которых может образовываться разупорядоченная система, состоящая из частиц двух сортов «*A*» и «*B*», связано с выявлением технологических наиболее оптимальных условий, при соблюдении которых возможно получение двухкомпонентных кристаллических веществ с наиболее совершенной упорядоченной структурой. В работах [24,25] отмечалось, что в случае кристаллизации из расплавов металлических твердых тел необходимо учитывать наличие не просто шероховатых поверхностей раздела фаз расплав-кристалл, а существование некоей двухфазной переходной области, состоящей из нескольких моноатомной толщины слоев и простирающейся вглубь расплава на значительные в атомном масштабе расстояния. В данной переходной области, как показывают исследования (см. [24,50]), все частицы находятся в двух возможных агрегатных состояниях – расплаве и кристалле. Поэтому имеет смысл в случае исследования процессов кристаллизации из расплавов твердых металлических тел говорить о присутствии подобной переходной области, развитие и рост которой во времени связано с образованием самой кристаллической фазы. Вышеупомянутые флуктуации концентраций частиц твердого состояния применительно к моноатомной

толщины слоям переходной двухфазной зоны существуют в окрестности температуры кинетического равновесия системы расплав-кристалл, а потому носят спонтанный тепловой равновесного типа характер. Механизм подобных спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций частиц твердого состояния может быть применен не только для однокомпонентных, но и для двух- и многокомпонентных металлических систем. Учитывая, что процессы кристаллизации связаны в случае двухкомпонентных расплавов с явлением разупорядочения кристаллов, можно говорить о роли механизма вышеупомянутых спонтанных флуктуаций концентраций частиц твердого состояния в кинетическом фазовом переходе при наличии переходной двухфазной области.

Изучение механизмов данных флуктуаций концентраций частиц твердого состояния в монослоях переходной зоны во времени, влияние их на распределение компонент (в случае двухкомпонентных систем) по агрегатным состояниям в слоях переходной области, возникновение при определенных условиях термодинамики системы расплав-кристалл разупорядоченной кристаллической двухкомпонентной фазы, ее влияние на кинетику процессов роста в области малых и конечных переохлаждений системы расплав-кристалл было подробно рассмотрено в работах [51–63]. Различные модели переходной двухфазной зоны (ПДЗ) должны отвечать следующим обязательным требованиям в случае системы расплав-кристалл:

- 1) находиться на стыке двух соприкасающихся массивных фаз – жидкой и кристаллической;
- 2) иметь конечную протяженность – состоять из конечного числа моноатомной толщины слоев;
- 3) во всех слоях ПДЗ частицы (или их аналоги – мономеры роста в пространстве концентраций) должны находиться либо в жидком (расплав), либо в кристаллическом (кристалл) состояниях;
- 4) с ростом номера монослоя ПДЗ (по мере приближения от кристаллической фазы к жидкой – расплаву) средняя концентрация частиц

твердого состояния (мономеров роста в пространстве концентраций) должна убывать и обратиться в нуль в области исчезновения переходной двухфазной зоны.

Первая попытка модели переходной двухфазной зоны для случая однокомпонентной двухфазной системы расплав-кристалл была представлена в работе [51]. Суть этой модели состояла в следующем. Если конечную область, состоящую из n_0 моноатомной толщины слоев, характеризовать величинами концентраций частиц (мономеров роста) твердого состояния $c_1^i = \frac{m_1^i}{N}$, и жидкого состояния $c_2^i = \frac{m_2^i}{N}$, где m_1^i и m_2^i - число частиц в монослое « i » ($i = 1, \dots, n_0$) кристаллической и жидкой фаз соответственно, $N = m_1 + m_2$, то в пространстве концентраций данную переходную двухфазную область или зону, удовлетворяющую первым трем выше сформулированным требованиям, можно изобразить в виде рис.1.8. На этом рисунке по оси абсцисс отложены номера моноатомной толщины слоев, в которых заштрихованная часть определяет величину c_1^i , а незаштрихованная соответственно c_2^i , при этом $c_1^i + c_2^i = 1$ в каждом из « n_0 » монослоев. Слева от переходной двухфазной зоны находится кристаллическая фаза ($c_1 = 1$), справа – расплав ($c_2 = 1$). Как видно из рис.1.8, величины концентраций частиц твердого состояния (мономеров роста) в каждом монослое переходной зоны свободны от каких-либо предварительных количественных ограничений $0 \leq c_1^i \leq 1$. В цитированной работе [51] было выполнено условие 4), накладываемое на модель ПДЗ.

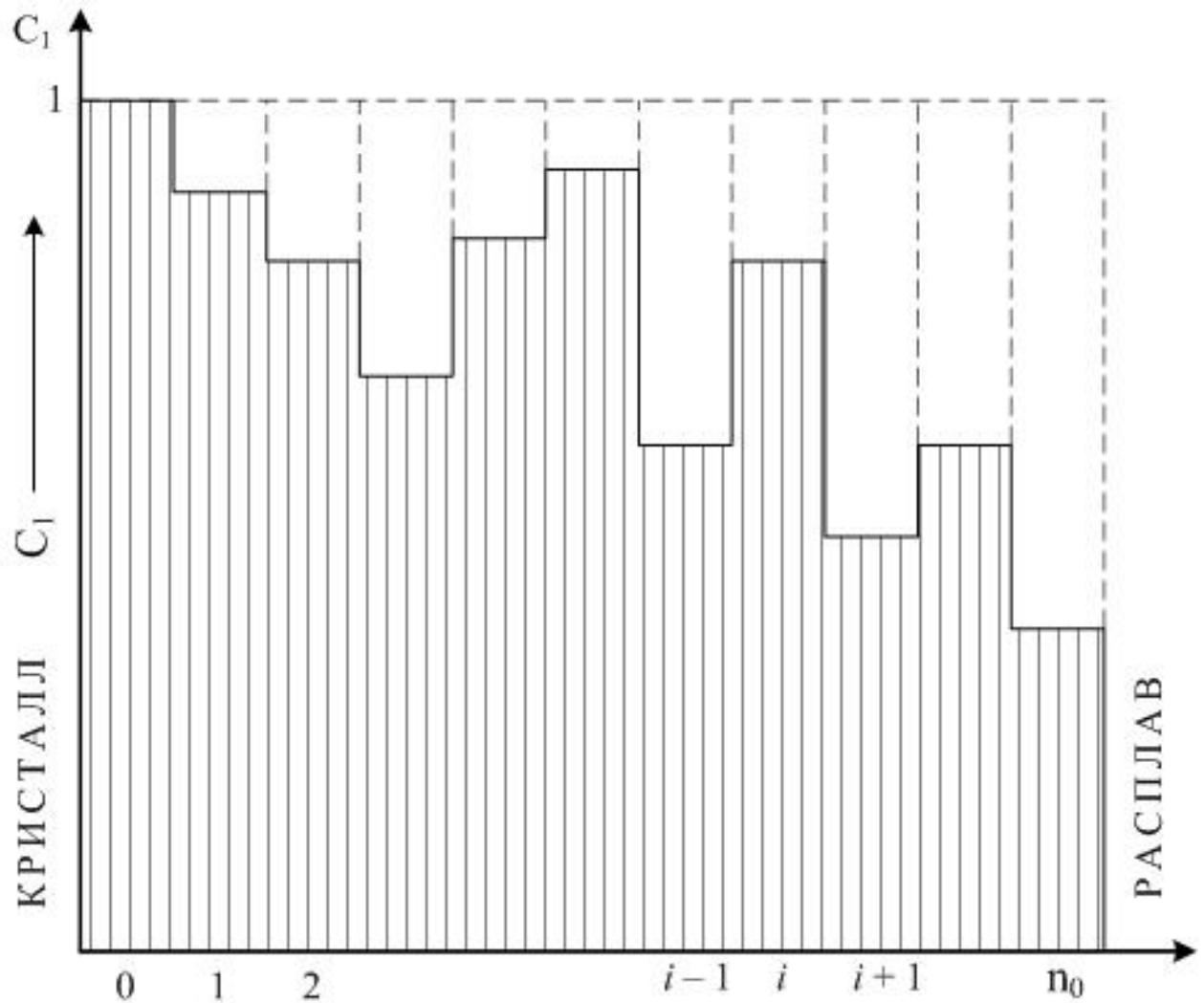


Рис.1.8 Физическая схема переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций, состоящей из n_0 моноатомной толщины слоев для однокомпонентной системы расплав-кристалл и образованной спонтанными флуктуациями с «неограниченным» спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния.

В данной модели спонтанная равновесного типа флуктуация концентраций частиц твердого состояния (мономеров роста) в каждом монослое переходной двухфазной зоны означает перемещение данной концентрации во времени (в течение определенного отрезка времени, постоянного для всех слоев) самопроизвольным образом в окрестности температуры кинетического равновесия (температуры плавления) системы расплав-кристалл. Данные флуктуации, в результате которых концентрации частиц твердого состояния в каждом слое могут либо увеличиваться, либо уменьшаться по величине по сравнению с дофлуктуационным периодом, наиболее характерны для случаев кристаллизации металлических систем из соответствующих расплавов. Эта модель может быть в равной степени применена для ПДЗ и в случае двух- или многокомпонентных систем расплав-кристалл.

В работах [52–63] были рассмотрены разные варианты моделей переходных двухфазных зон (ПДЗ) для случаев действия флуктуационных механизмов концентраций частиц твердого состояния с «неограниченным» (когда выполнены первые три требования сформулированного выше условия образования ПДЗ) спектром изменения данных концентраций и ограниченным спектром их изменений (выполнены все четыре требования образования ПДЗ) как при кристаллизации одно-, так и двухкомпонентных металлических расплавов.

На рис.1.9 представлены схемы ПДЗ системы двухкомпонентный расплав-кристалл, образованной действием флуктуационного механизма с ограниченным спектром изменения средних концентраций мономеров роста твердого состояния во всех монослоях толщины слоев переходной двухфазной зоны. Под мономером роста в виртуальной модели ПДЗ в пространстве концентраций понимается величина, являющаяся аналогом частицы в реальной переходной области расплав-кристалл и обозначаемая как αN^{-1} , где α - параметр, отмечающий сорт мономера роста ($\alpha = A, B$ для двухкомпонентной системы), N - полное количество частиц обоих сортов и

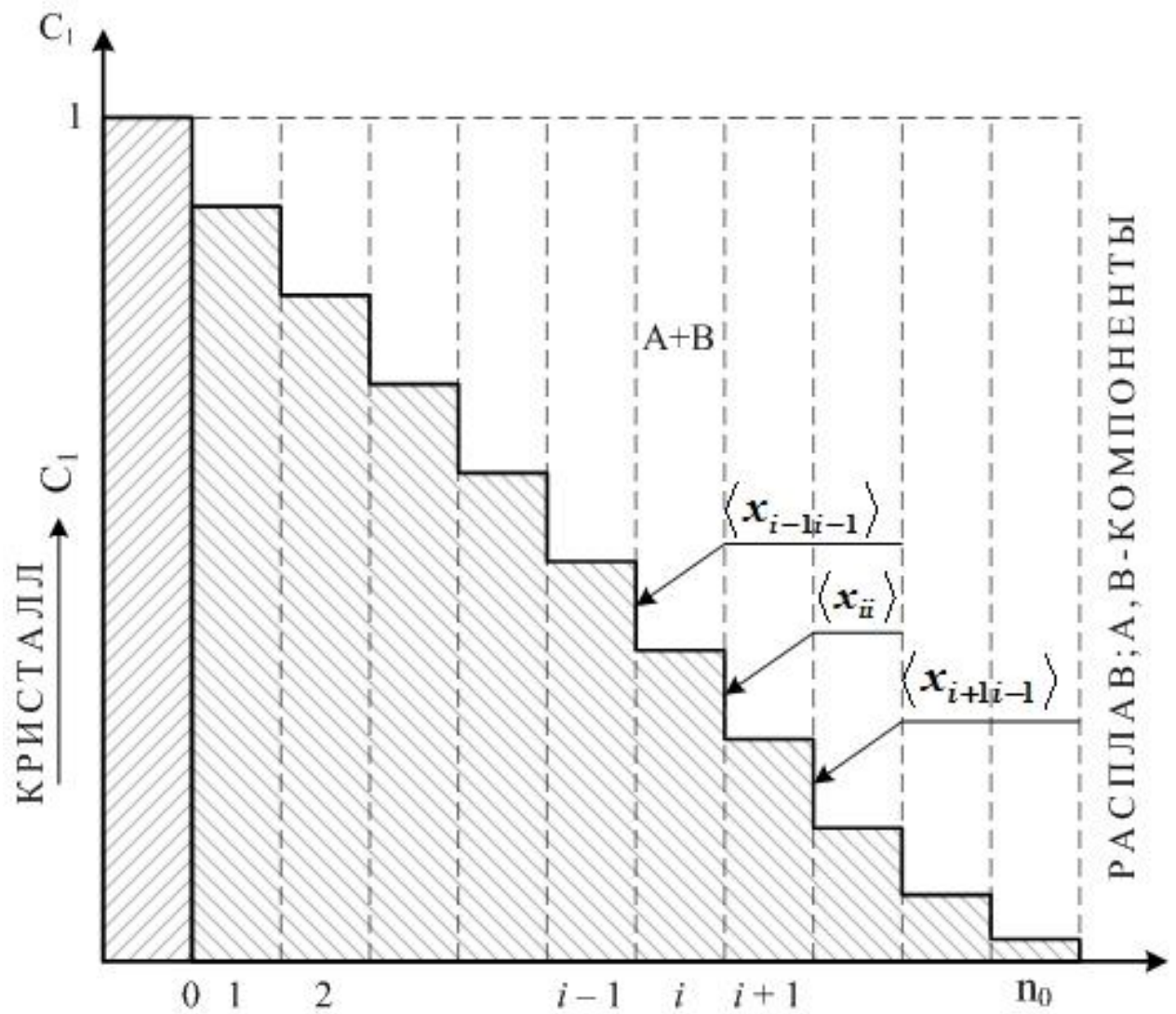


Рис.1.9 Физическая схема переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций, состоящей из n_0 монослойных слоев для двухкомпонентной системы $(A + B)$ расплав-кристалл и образованной спонтанными флуктуациями с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния.

обоих агрегатных состояний в каждом из i монослоев виртуальной ПДЗ ($i = 1, 2 \dots, n_0$). Величины $\langle x_{ii} \rangle$ означают усредненные значения концентраций мономеров роста твердого состояния в моноатомной толщины слое « i » в момент дискретного времени $t_i = t_0 + i\tau$ (t_0 - начальный момент времени, τ - длительность одной спонтанной тепловой равновесного типа флуктуации концентраций мономеров роста твердого состояния, постоянная для всех монослоев ПДЗ). Соответственно $\langle x_{i-1i-1} \rangle, \langle x_{i+1i-1} \rangle$ - средние значения концентраций мономеров роста твердого состояния в слоях $(i-1)$ и $(i+1)$ ПДЗ в дофлуктационный момент времени $t_{i-1} = t_0 + (i-1)\tau$. Заштрихованная часть $i, i-1, i+1$ - слоев переходной зоны двухфазной области означает величины $\langle x_{ii} \rangle, \langle x_{i-1i-1} \rangle, \langle x_{i+1i-1} \rangle$ и т.д. Незаштрихованная часть каждого слоя i ($i = 1, 2 \dots, n_0$) ПДЗ отмечает концентрацию мономеров роста, находящихся в двухкомпонентном расплаве. Общее число мономеров роста обоих агрегатных состояний в каждом из i -слоев ($i = 1, 2 \dots, n_0$) равно N .

Модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в пространстве концентраций в случае кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов при образовании кристаллической двухкомпонентной матрицы с простой кубической решеткой и стехиометрического состава позволяет одновременно с рассмотрением классических особенностей роста кристаллов изучить процессы типа порядок-беспорядок. На рис.1.10 показана схема ПДЗ в случае двухкомпонентной системы расплав-кристалл, где в моноатомной толщины слоях твердой фазы указаны мономеры роста, отличающиеся по составу $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}, \gamma N^{-1}$ и т.д. ($\alpha, \beta, \gamma = A, B$) и составляющие величины средних концентраций мономеров роста, например в смежных слоях $(i-1), i, (i+1)$. Сама схема ПДЗ, представленная на рис.1.10 и образованная механизмом спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций

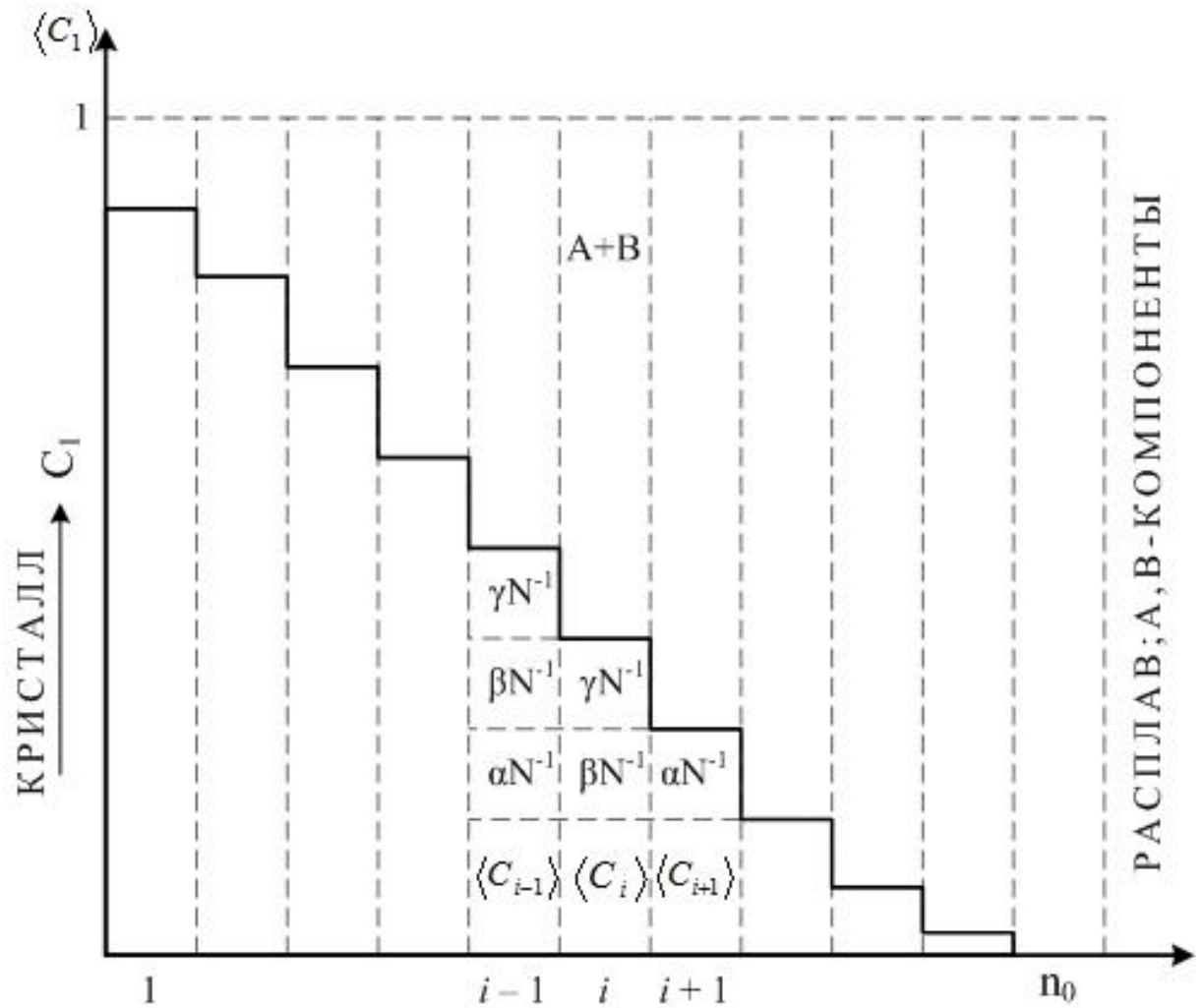


Рис.1.10 Физическая схема условных столбиков моноатомной толщины, составляющих двухкомпонентную переходную зону системы расплав-кристалл и замыкаемых мономерами роста различных сортов, в конфигурациях с изломами определенной высоты. Случай действия спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния.

мономеров роста твердого состояния в слоях переходной области ограниченного спектра, напоминают модель поверхности кристалла Косселя-Странского, несущей ступень со множеством изломов на ней, вообще говоря, разной величины. Акты хаотического обмена мономерами роста разного состава у изломов на ступени ПДЗ между двухкомпонентным расплавом и кристаллической двухкомпонентной фазой с учетом состава мономеров роста, образующих изломы, представляют собой аналог коллективного взаимодействия частиц разных сортов на поверхности кристалла Косселя, ведущего при соблюдении определенных условий к разупорядоченной кристаллической фазе. Таким образом, в модели ПДЗ для двухкомпонентной системы **50%** металлический расплав-кристалл представляется возможность связать механизм спонтанных флуктуаций концентраций мономеров роста в слоях переходной двухфазной области с процессами типа порядок-беспорядок в области температур ниже температуры критического равновесия системы расплав-кристалл и температуры упорядочения Кюри T_c .

Результаты действий различных флуктуационных механизмов концентраций мономеров роста в пространстве концентраций на процессы образования различных моделей переходных одно- и двухкомпонентных двухфазных зон в случае кристаллизации **50%** металлических сплавов из соответствующих расплавов и на процессы разупорядочения двухкомпонентных кристаллов стехиометрического состава с простой кубической решеткой представлены в работах [64–69]. В работах [65,67,69–73] впервые было показано влияние топологической формы границы раздела двухкомпонентный расплав-кристалл, образованной под влиянием механизма спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций мономеров роста в слоях ПДЗ с ограниченным спектром их изменения, на сопутствующий росту кристаллической фазы процесс разупорядочения двухкомпонентного кристалла стехиометрического состава

с простой кубической решеткой. Ступенчатая форма ПДЗ, представленная на рис.1.9 и сохраняемая в области малых ($\sim 1K$) и конечных ($\sim 20K$) переохлаждений системы **50%** металлический двухкомпонентный расплав-кристалл, оказала влияние на характер обращения параметра дальнего порядка η непрерывным образом в нуль в окрестностях температуры разупорядочения T_k по закону $\eta \sim (T - T_k)^{\frac{5}{2}}$ (см.рис.1.11). Вид кинетических кривых разупорядочения $\eta(q)$ в зависимости от параметра $q = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T}\right)$, представленных на этом рисунке при разных соотношениях параметров $q_k = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_k}\right)$, $q_e = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_e}\right)$, $q_c = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T_c}\right)$, где T_k, T_e, T_c - температуры разупорядочения, кинетического равновесия и Кюри соответственно, свидетельствует о существенном отклонении процесса разупорядочения в двухкомпонентных кристаллах с простой кубической решеткой от термодинамического фазового перехода порядок-беспорядок в приближении Брэгга-Вильямса, когда $\eta \sim \sqrt{T - T_k}$ (см.рис.1.6). При этом оказалось, что средняя скорость кристаллизации в подобной модели ПДЗ в точке разупорядочения q_k $V(q_k)$ испытывает угловую особенность, и именно производная пятого порядка $\frac{\partial^5 V}{\partial q^5} \big|_{q_k}$ испытывает в точке q_k скачок на некоторую конечную величину.

Необходимо отметить, что стационарные структуры двухкомпонентной переходной двухфазной зоны, образованной за счет спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста в слоях переходной области, описывались методами кинетических уравнений типа (1.2.2) с функциями структуры, введенными в разделе 1.2, где все

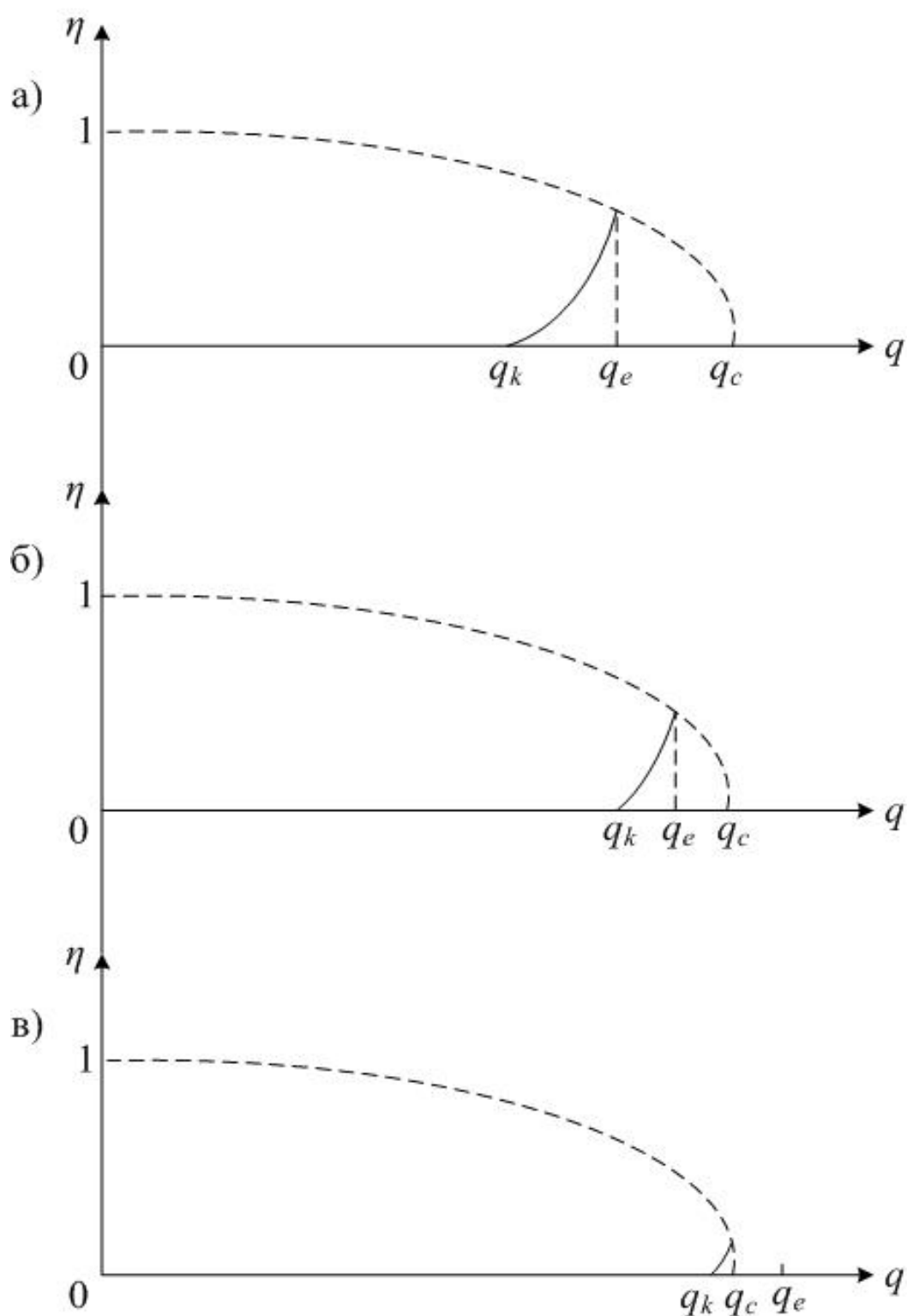


Рис.1.11 Зависимости параметра дальнего порядка $\eta(q)$ от параметра $q = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{AA}}{T}\right)$ в случае влияния топологической формы переходной двухфазной зоны на процесс разупорядочения, когда а) $q_k < q_e < q_c$; б) $q_k < q_e \leq q_c$; в) $q_k < q_c < q_e$. Штриховые линии отмечают термодинамическое упорядочение, сплошные линии определяют кинетическое разупорядочение.

структурные функции неявным образом зависели от параметра дальнего порядка. В работах [64–66] было показано, что в случае ограничения разложения всех структурных функций, введенных в разделе 1.2, в окрестности температуры разупорядочения, когда ($\eta \ll 1$), с точностью до третьей степени малого параметра η^3 (так называемое квази-приближение Брэгга-Вильямса) закон обращений в нуль параметра дальнего порядка есть $\eta \sim \sqrt{T - T_k}$, как и в случае термодинамического перехода порядок-беспорядок Брэгга-Вильямса (см.рис.1.6). Следовательно, в квази-приближении Брэгга-Вильямса топологическая «ступенчатая» форма переходной граничной области в пространстве концентраций системы двухкомпонентный расплав-кристалл не оказывает влияния на характер процесса разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической решеткой в случае ее роста из 50% металлических расплавов.

1.4 Особенности процессов кристаллизации двухкомпонентных 50% металлических расплавов при образовании кристаллических систем с простой кубической решеткой стехиометрического состава

Процессы кристаллизации двухкомпонентных расплавов с образованием кристаллов простой кубической симметрии квази-стехиометрического состава, когда в каждой из двух подрешеток, составляющих регулярную кубическую решетку, число мест (узлов), предназначенных для частиц сорта «А», приблизительно равно числу частиц этого сорта, с привлечением флуктуационной теории в модели ПДЗ подробно описаны в работе [67]. Если рассматривать процесс кристаллизации двухкомпонентных расплавов с произвольной концентрацией компонент, то формализм теории спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций

концентраций частиц (мономеров роста в модели ПДЗ пространства концентраций) можно использовать, если ввести коэффициенты распределения компонент по агрегатным состояниям для каждого i -го монослоя ($i = 1, 2, \dots, n_0$) в отдельности согласно формулам $k_{\alpha}^i = \frac{c_{\alpha 1}^i}{c_{\alpha 2}^i}$ ($\alpha = A, B$). Здесь $c_{\alpha 1}^i$ - концентрации мономеров роста α - сорта в твердой фазе для i -го монослоя ПДЗ, $c_{\alpha 2}^i$ - концентрация мономеров роста того же сорта в расплаве в i -монослое. Условия нормировок $\sum_{\alpha} c_{\alpha m}^i = c_m^i$, $\sum_m c_{\alpha m}^i = c_{\alpha}^i$, $\sum_{\alpha, m} c_{\alpha m}^i = 1$ ($\alpha = A, B; m = 1, 2$) позволяют вычислить концентрации компонент разных агрегатных состояний для каждого слоя переходной двухфазной зоны согласно следующим формулам:

$$c_{A1}^i = \gamma_1^i c_1^i - \lambda_1^i; \quad c_{B1}^i = (1 - \gamma_1^i) c_1^i + \lambda_1^i; \quad (1.4.1)$$

$$c_{A2}^i = \gamma_2^i c_1^i - \lambda_2^i; \quad c_{B2}^i = 1 + \lambda_2^i - (1 - \gamma_2^i) c_1^i$$

где

$$\gamma_1^i = \frac{1+k_A^i}{1-k_B^i(k_A^i)^{-1}}; \quad \lambda_1^i = \frac{k_B^i}{1-k_B^i(k_A^i)^{-1}};$$

$$\gamma_2^i = \gamma_1^i(k_A^i)^{-1}; \quad \lambda_2^i = \lambda_1^i(k_A^i)^{-1}$$

$c_1^i \equiv c_1^i(t_0)$ - концентрация мономеров роста обоих сортов кристаллической фазы в i -слое переходной двухфазной зоны ($i = 1, \dots, n_0$) в момент дискретного времени t_0 .

Если ввести по аналогии с введенными в разделе 1.3 функциями $\langle x_{ii} \rangle$ величины $c_1^i(t_i) = x_{ii}$, означающие концентрации мономеров роста обоих сортов твердого состояния в монослое i ($i = 1, 2, \dots, n_0$) ПДЗ в момент дискретного времени $t_i = t_0 + i\tau$, то определяемые формулами (1.4.1)

величины $x_{A1}^{ii} \equiv c_{A1}^i$, $x_{B1}^{ii} \equiv c_{B1}^i$, $x_{A2}^{ii} \equiv c_{A2}^i$, $x_{B2}^{ii} \equiv c_{B2}^i$, должны отвечать естественным требованиям $x_{A1}^{ii} \geq 0$, $x_{B1}^{ii} \geq 0$, $x_{A2}^{ii} \geq 0$, $x_{B2}^{ii} \geq 0$. Для случая, когда во всех i монослоях ПДЗ ($i = 1, \dots, n_0$) для коэффициентов распределения компонент «A» и «B» справедливо соотношение $k_A^i > k_B^i$ подобные требования неотрицательности $x_{\alpha j}^{ii}$ ($\alpha = A, B; j = 1, 2$) приводят к условиям

$$\frac{1}{1-(k_B^i)^{-1}} \leq x_{ii} \leq \frac{1}{1-(k_A^i)^{-1}}, \quad (1.4.2)$$

что свидетельствует об ограничении величин концентрации мономеров роста в каждом монослое i ($i = 1, \dots, n_0$) твердого состояния снизу и сверху, получаемых за счет действия механизма спонтанных флуктуаций подобных концентраций. При обратном соотношении коэффициентов распределения компонент в слоях ПДЗ, т.е. при $k_B^i > k_A^i$, те же требования $x_{\alpha j}^{ii} \geq 0$ ($\alpha = A, B; j = 1, 2$) приводят к следующим ограничениям на величины x_{ii} ($i = 1, \dots, n_0$):

$$\frac{1}{1-(k_B^i)^{-1}} \leq x_{ii} \leq \frac{1}{1-(k_A^i)^{-1}}. \quad (1.4.3)$$

Очевидно, что для существования спонтанных флуктуаций, в результате которых концентрации мономеров роста твердого состояния в слоях ПДЗ весьма малы, т.е. $x_{ii} \ll 1$, необходимы очень малые величины коэффициентов распределения компонент: $k_A^i \ll 1$, $k_B^i \ll 1$. Разумеется для больших значений коэффициентов распределения величины концентрации мономеров роста компонент в слоях ПДЗ твердого состояния, возникающие за счет спонтанных флуктуаций этих концентраций, будут достаточно велики.

При рассмотрении процессов типа порядок-беспорядок в двухкомпонентных кристаллах с простой кубической решеткой, которая

обычно состоит из двух подрешеток с чередующимися узлами, предназначенными для каждого из двух сортов частиц (мономеров роста в модели ПДЗ), представляется разумным иметь дело со сплавами стехиометрического состава, когда число узлов каждой из подрешеток совпадает с числом частиц определенного сорта. Поскольку величины концентраций мономеров роста сортов «*A*» и «*B*» в твердом состоянии в слое *i* (*i* = 1, 2 ..., *n*₀), образованных в момент дискретного времени *t_i* за счет спонтанной флуктуации с концентрацией *x_{ii}*, есть $x_{A1}^{ii} = \gamma_1^i x_{ii} - \lambda_1^i$, $x_{B1}^{ii} = (1 - \gamma_1^i) x_{ii} + \lambda_1^i$, соответственно, то числа мономеров роста сортов «*A*» и «*B*» в кристаллической фазе равны: $n_{A1}^{ii} = N(\gamma_1^i x_{ii} - \lambda_1^i)$, $n_{B1}^{ii} = N[(1 - \gamma_1^i) x_{ii} + \lambda_1^i]$, где *N* - полное число мономеров роста обоих сортов и обоих агрегатных состояний в каждом монослое ПДЗ. Для образования полностью упорядоченной кристаллической фазы с простой кубической решеткой очевидно необходимо естественное требование для каждого монослоя *i* (*i* = 1, ..., *n*₀): $n_{A1}^{ii} = n_{B1}^{ii}$, что приводит к уравнению

$$x_{ii} = \frac{2\lambda_1^i}{2\gamma_1^i - 1}. \text{ Следовательно, двухкомпонентный сплав стехиометрического}$$

состава может образоваться лишь за счет одной, конкретной спонтанной флуктуации, в результате действия которой величина концентрации мономеров роста твердого состояния в монослое «*i*» ПДЗ (*i* = 1, ..., *n*₀)

окажется равной $\frac{2\lambda_1^i}{2\gamma_1^i - 1}$. При всех иных спонтанных тепловых равновесного

типа флуктуациях концентрации мономеров роста твердого состояния образование двухкомпонентного сплава стехиометрического состава с простой кубической элементарной ячейкой невозможно.

Для двухкомпонентных систем расплав-кристалл при условии $k_B^i > k_A^i$ (*i* = 1, ..., *n*₀) и при действии механизма спонтанных флуктуаций в монослоях *i* в момент дискретного времени $t_i = t_0 + i\tau$, в результате

действия которого концентрация мономеров роста твердого состояния отвечает условию $x_{ii} > \frac{2k_B^i}{1+k_B^i[2+(k_A^i)^{-1}]}$, будет избыток мономеров

роста сорта «A», т.е. $x_{A1}^{ii} > x_{B1}^{ii}$. При обратном соотношении

$x_{ii} < \frac{2k_B^i}{1+k_B^i[2+(k_A^i)^{-1}]}$ в i -слое ПДЗ в t_i - момент дискретного времени

будет избыток мономеров роста сорта «B» в твердом состоянии $x_{B1}^{ii} > x_{A1}^{ii}$.

Для двухкомпонентных систем расплав-кристалл, коэффициенты распределения компонент в монослоях ПДЗ которых $k_A^i < k_B^i$, при спонтанных флуктуациях, соответствующих условию

$x_{ii} > \frac{2k_B^i}{1+k_B^i[2+(k_A^i)^{-1}]}$, будет избыток мономеров роста сорта «B» твердого

состояния, т.е. $x_{A1}^{ii} < x_{B1}^{ii}$, при обратном соотношении

$x_{ii} < \frac{2k_B^i}{1+k_B^i[2+(k_A^i)^{-1}]}$ в твердом состоянии в i -монослое ПДЗ будут

преобладать мономеры роста сорта «A»: $x_{A1}^{ii} > x_{B1}^{ii}$. Следовательно, при всех спонтанных тепловых равновесного типа флуктуациях во всех монослоях переходной двухфазной зоны, в результате действий которых образуются произвольной допустимой величины концентрации мономеров роста твердого состояния, невозможно образование двухкомпонентного кристаллического сплава стехиометрического состава с простой кубической решеткой. Формирование подобного сплава во всех монослоях переходной двухфазной зоны возможно лишь при спонтанных флуктуациях, в результате действий которых величина концентрации мономеров роста твердого состояния в i -слое в t_i - момент дискретного времени равна

$$x_{ii} = \frac{2\lambda_1^i}{2\gamma_1^i - 1} = \frac{2k_B^i}{1+k_B^i[2+(k_A^i)^{-1}]} \quad (1.4.4)$$

Приведенные рассуждения справедливы для всех систем, кристаллизующихся из исходных двухкомпонентных металлических расплавов с произвольными концентрациями составляющих его компонент, в том числе и для двухкомпонентных **50%** металлических сплавов.

В случае кристаллизации двухкомпонентных **50%** металлических расплавов, когда $c_A^i = c_B^i$ или $c_{A1}^i + c_{A2}^i = c_A^i = c_{B1}^i + c_{B2}^i = c_B^i$

($i = 1, \dots, n_0$) можно получить соотношения: $c_{B2}^i = \left[\frac{1+k_A^i}{1+k_B^i} \right] c_{A2}^i$;

$c_{B1}^i = \left[\frac{1+k_A^i}{1+k_B^i} \right] k_B^i (k_A^i)^{-1} c_{A1}^i$. Таким образом, для двухкомпонентных

систем с коэффициентами распределения $k_A^i \neq k_B^i$ ($i = 1, \dots, n_0$) образование сплава стехиометрического состава невозможно в кристаллической фазе, имеющей простую кубическую решетку. Поэтому, посредством произвольных спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций мономеров роста твердого состояния для расплавов **50%** металлических сплавов вообще невозможно образование двухкомпонентного сплава стехиометрического состава с простой кубической решеткой.

Для двухкомпонентных металлических сплавов с коэффициентом распределения компонент достаточно близких друг к другу ($k_A^i \approx k_B^i$) во всех монослоях ПДЗ ($i = 1, \dots, n_0$) можно получить

$c_{B2}^i \sim \left[\frac{1+k_A^i}{1+k_B^i} \right] c_{A2}^i \sim c_{A2}^i$. Это реализуемо при произвольных спонтанных

тепловых равновесного типа флуктуациях, когда концентрация мономеров роста твердого состояния в каждом монослое переходной области системы

расплав-кристалл произвольна по величине, а не равна лишь $x_{ii} = \frac{2\lambda_1^i}{2\gamma_1^i - 1}$. В

этом случае можно говорить об образовании двухкомпонентного квази-стехиометрического сплава во всех монослоях ПДЗ, когда число мономеров

роста «*A*» или «*B*» в кристаллическом состоянии в каждом монослое приблизительно равно числу узлов, предназначенных для этих частиц, т.е.

$$c_{A1}^i \sim \nu \quad \text{и} \quad c_{B1}^i \sim (1 - \nu) \quad (\text{см. [67]}). \quad \text{Здесь} \quad \nu = \frac{N^{(1)}}{N}, \quad 1 - \nu = \frac{N^{(2)}}{N},$$

$N^{(1)} + N^{(2)} = N$, где $N^{(1)}$ и $N^{(2)}$ - числа узлов подрешеток 1 и 2 соответственно в простой кубической решетке двухкомпонентного металлического сплава. Если под $x_{\alpha}^{(j)}$, как в разделе 1.1, но в применении к модели переходной двухфазной зоны (ПДЗ) понимать априорную вероятность замещения мономером роста сорта « α » узла j в любом из i -монослоев ($i = 1, \dots, n_0$) ПДЗ, где $\alpha = A, B$; $j = 1, 2$; то в случае образования двухкомпонентного квази-стехиометрического сплава с простой кубической решеткой можно получить аналогичные формулы типа (1.1.16) для этих вероятностей. Здесь η – параметр дальнего порядка, изменяющийся в пределах $0 \leq \eta \leq 1$.

Выше говорилось о взаимном соответствии между моделью «шероховатой» ступени с изломами на поверхности кристалла Коссея и монослоями переходной двухфазной зоны, состоящими из мономеров роста обоих сортов и обоих агрегатных состояний. Структура растущей поверхности кристалла может быть описана посредством соответствующих кинетических уравнений, учитывающих все возможные варианты роста и разложения кристаллических мономерных цепей (см. [46, 52–54, 74–76]). Методы кинетических уравнений являются независимыми методами, описывающими структуру кристаллической фазы по отношению, например, к методу функций вероятностей сохранения [26–28].

Флуктуационная теория нормального роста металлических одно- и двухкомпонентных кристаллов из соответствующих расплавов, развитая в работах [52–68], предоставила возможность использовать модель переходной двухфазной зоны для более глубокого изучения процессов разупорядочения в

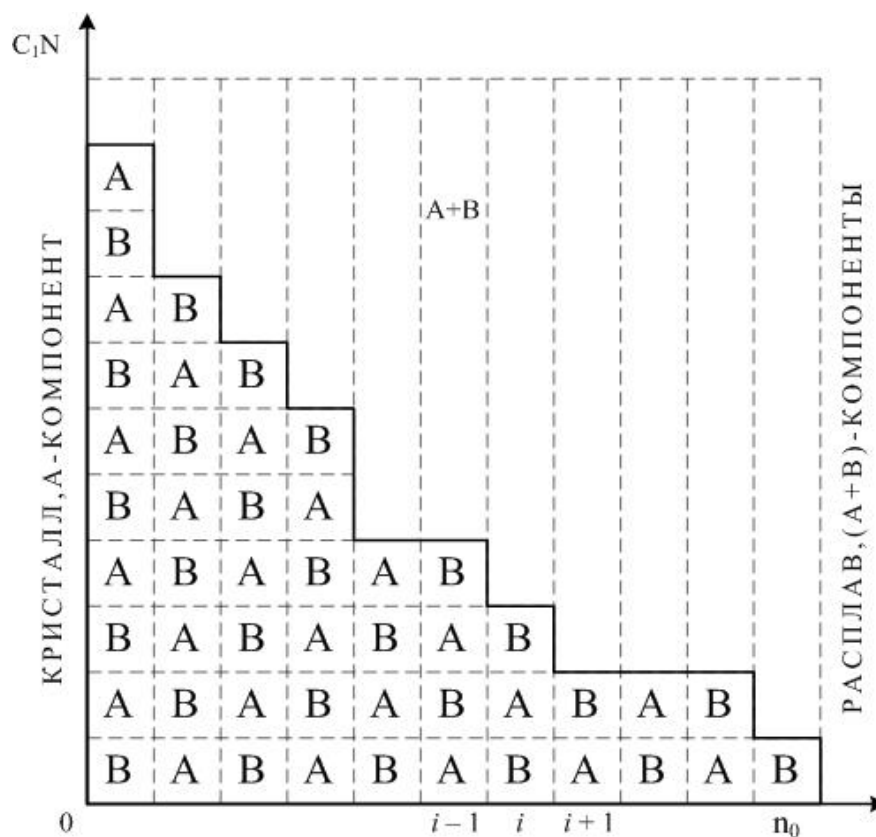
двухкомпонентных металлических сплавах. Представленная на рис.1.9 и 1.10 модель переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций, представляющая собой проекцию на плоскость (X, O, Y) реальной трехмерной переходной области системы двухкомпонентный расплав-кристалл, может быть рассмотрена как своего рода аналог «шероховатой» ступени со множеством изломов в модели поверхности кристалла Косселя-Странского. Изломы в модели переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций представляет собой перепад величин средних концентраций мономеров роста твердого состояния в соседних монослоях ПДЗ. Всего этих изломов будет $(n_0 + 1)$ при условии, что переходная область на стыке двух массивных фаз – расплав/кристалл – состоит из « n_0 » моноатомной толщины слоев. Каждый излом в модели ПДЗ характеризуется величинами, например $K_{i-1} = \langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i-2} \rangle$, $K_i = \langle C_i \rangle - \langle C_{i-1} \rangle$, $K_{i+1} = \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_i \rangle$ ($i = 1, \dots, n_0$), где $\langle C_i \rangle \equiv \langle x_{ii} \rangle$, $\langle C_{i-1} \rangle \equiv \langle x_{i-1i-1} \rangle$, $\langle C_{i+1} \rangle \equiv \langle x_{i+1i+1} \rangle$ - величины средних концентраций мономеров роста твердого состояния, образованных соответствующими спонтанными флуктуациями этих концентраций в соответствующие моменты дискретного времени $t_{i-1} = t_0 + (i-1)\tau$, $t_i = t_0 + i\tau$, $t_{i+1} = t_0 + (i+1)\tau$. Эти средние концентрации определяются функциями распределения вероятностей случайных процессов (см. [67, 69–73]). Если брать за основу форму переходной двухфазной зоны в виде ступени (см. рис.1.9; 1.10), то в таком случае все изломы K_i ($i = 1, \dots, n_0$), окружающие собой монослой, окажутся неположительными ($K_i \leq 0$). Это обстоятельство является следствием образования ПДЗ за счет флуктуационного механизма с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста в соседних монослоях переходной двухфазной зоны. Если в модели кристалла Косселя изломы на шероховатой ступени образуются отдельными частицами, находящимися в кристалле и попавшими в него либо в результате поверхностной диффузии вдоль поверхности кристалла к ступени, либо непосредственно из маточной

переходной среды, то в модели переходной двухфазной зоны они образованы отдельными мономерами роста, которые представляют собой величины, пропорциональные N^{-1} (N - полное число частиц обоих сортов и обоих состояний в каждом монослое переходной области системы двухкомпонентный расплав-кристалл). В частности, из рис.1.9 видно, что отдельно взятые слои замыкаются мономерами типа αN^{-1} ; $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}$; $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}, \gamma N^{-1}$ и т.д. ($\alpha, \beta, \gamma = A, B$). На второй стадии процессов кристаллизации в модели переходной двухфазной зоны при значительных (конечных) переохлаждениях системы двухкомпонентный расплав-кристалл, когда перестает действовать механизм спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций мономеров роста твердого состояния, имеют место хаотические, конкурирующие между собой акты присоединения и отрыва мономеров роста во всех слоях ПДЗ. Например, от монослоя $(i - 1)$ может оторваться мономер γN^{-1} и присоединиться некий мономер роста δN^{-1} ($\gamma, \delta = A, B$), от монослоя i может оторваться и уйти в расплав мономер γN^{-1} , и присоединиться некий мономер роста αN^{-1} ($\alpha, \gamma = A, B$) и т.д. Структуру мономеров переходной зоны можно характеризовать совокупностью $(\sum_{i=1}^n \langle C_i \rangle N)$ частиц сортов «A» и «B», находящихся в тех или иных упорядоченных или разупорядоченных состояниях (см.рис.1.12). Каждый элементарный акт присоединения или отрыва мономера роста в монослое ПДЗ характеризуется прежде всего конфигурацией, в которой происходит данный обмен мономерами роста между кристаллической фазой и двухкомпонентным расплавом. Эта конфигурация определяется набором монослоев в ПДЗ, замыкаемых некоторой совокупностью монослоев роста, и величинами изломов, между которыми находится тот или иной монослой переходной области системы расплав-кристалл (см.рис.1.10). Для соответствующего описания структуры ПДЗ вводят аппарат функций распределения монослоев переходной области [67].

Например функции $X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1})$, $X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i, K_{i+1})$, $X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_i, K_{i+1})$ – аналогичны соответствующим функциям, введенным в разделе 1.2, но с учетом соответствующих переобозначений индексов и высот изломов, фигурирующий в модели ПДЗ (см.рис.1.10), а также заменой понятия «частица» в модели кристалла Косселя-Странского на термин мономер роста в модели переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций. Это же относится и к классу функций $X_{\alpha}^{(j)}(K_i)$, $X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i)$, $X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_i)$ и т.д. Таким образом, совокупностью функций распределения, введенным выше, можно характеризовать всю структуру ПДЗ (ее кристаллическую часть). При этом элементарное изменение высоты излома, связанное с присоединением или отрывом одного мономера роста в монослое, очевидно, есть N^{-1} . Имея в виду, что величины средних концентраций мономеров роста твердого состояния, например в i -монослое, не может превышать соответствующей величины в $(i - 1)$ -монослое и одновременно не может быть меньше этой же величины в $(i + 1)$ -столбце ПДЗ, все введенные функции распределения монослоев (столбиков) в модели ПДЗ отвечают следующим условиям свертки:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha\beta\gamma} X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) &= \sum_{\alpha\beta} X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) = \\
 &= \sum_{\alpha} X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) = X(K_i, K_{i+1}) \\
 \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle c_{i+1} \rangle - \langle c_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) &= X_{\alpha}^{(j)}(K_i) \\
 \sum_{K_i=0}^{(\langle c_{i+1} \rangle - \langle c_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) &= X_{\alpha}^{(j)}(K_{i+1}) \\
 \sum_{K_i, K_{i+1}=0}^{(\langle c_{i+1} \rangle - \langle c_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) &= X_{\alpha}^{(j)} \\
 (\alpha, \beta, \gamma = A, B; i = 1, \dots, n_0; j = 1, 2)
 \end{aligned} \tag{1.4.5}$$

а)



б)

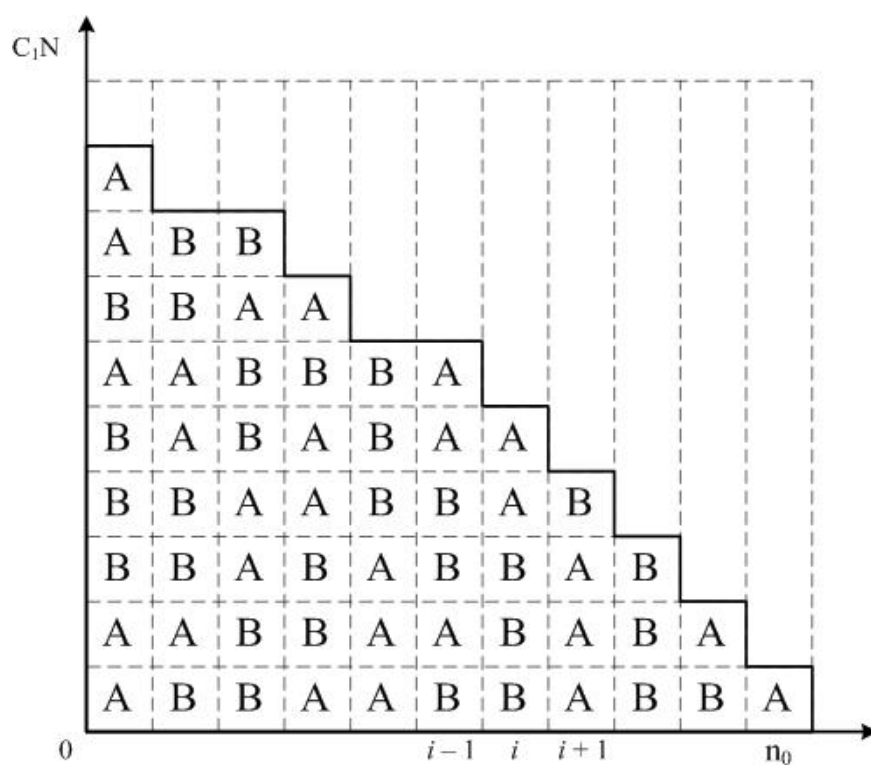


Рис.1.12 Физическая схема переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций для двухкомпонентной системы расплав-кристалл. Случай а) полностью упорядоченная кристаллическая фаза; случай б) полностью разупорядоченная кристаллическая фаза.

С другой стороны, элементарные акты обмена мономерами роста между кристаллической фазой и двухкомпонентным расплавом в модели ПДЗ можно характеризовать соответствующими частотами присоединения и отрыва мономеров роста у изломов в определенных конфигурациях ПДЗ. Например, $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ и $\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ означают частоту присоединения (отрыва) мономера βN^{-1} , принадлежащего подрешетке « k », к (от) мономеру αN^{-1} принадлежащего подрешетке « j » ($\alpha, \beta = A, B$; $k, j = 1, 2$), в монослое ПДЗ, находящемся между изломами высоты K_i слева и изломами высоты K_{i+1} справа от него

$$(K_i \leq 0; K_{i+1} \leq 0; i = 1, \dots, n_0).$$

Если учитывать лишь процессы обмена мономеров роста между фазами, происходящие со столбиком « i » ПДЗ со средней концентрацией $\langle C_i \rangle$, то при условиях $K_i \leq 0; K_{i+1} \leq 0$ стационарная структура кристаллической фазы переходной двухфазной зоны может быть описана посредством следующего кинетического уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i)}{dt} = & \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\ & + \sum_{\gamma, K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(j)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{\gamma, K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) = 0 \\ & (\alpha, \beta, \gamma = A, B; k, j = 1, 2; i = 1, \dots, n_0). \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

Если считать, что $K_i < 0; K_{i+1} \leq 0$, то верхние пределы суммирования во всех суммах по K_{i+1} следует заменить на $N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle$, ибо $\langle C_i \rangle$ принадлежит интервалу $[\langle C_{i+1} \rangle, \langle C_{i-1} \rangle - N^{-1}]$, K_{i+1} принадлежит интервалу $[0, \langle C_{i+1} \rangle - (\langle C_{i-1} \rangle - N^{-1})]$.

В работах [67, 70–73], где рассматривалась задача процессов хаотического обмена мономеров роста между двухкомпонентным расплавом

и кристаллической фазой, предполагалось, что частоты присоединения мономеров роста в монослоях переходной двухфазной зоны, не зависели ни от сортов этих мономеров, ни от вида конфигурации ПДЗ (высот изломов), в которых происходили акты присоединения, т.е. $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \text{Const.}$ Частоты отрыва мономеров роста от монослоев в ПДЗ были усреднены по энергиям взаимодействия данных мономеров с другими мономерами, являющимися ближайшими соседями рассматриваемых и находящихся в кристаллическом состоянии. Подобное рассмотрение элементарных актов обмена мономерами роста между двухкомпонентными расплавами и кристаллом впервые было осуществлено в работах [30,72,73] при анализе кинетических эффектов, связанных с разупорядочением двухкомпонентных кристаллов как в модели кристаллической поверхности «шероховатой» ступени с изломами Коссея, так и в модели ПДЗ в пространстве концентраций. Применительно к модели ПДЗ в пространстве концентраций использование кинетических стационарных уравнений типа (1.4.6) для системы 50% металлический двухкомпонентный расплав-кристалл, как отмечено в работах [67,70–74] приводит к особенностям процесса разупорядочения, упомянутым выше (см. раздел 1.3), а именно сказываются топологические особенности формы ступенчатой ПДЗ, когда параметр дальнего порядка стремится к нулю непрерывным образом согласно закону $\eta \sim (T - T_k)^{\frac{5}{2}}$. При этом средняя скорость роста кристаллической двухкомпонентной фазы в точке разупорядочения $q = q_k$, связанной с температурой перехода порядок-беспорядок T_k , оказывается испытывает скачок на конечную величину, пропорциональную η^2 . Эта же кинетическая особенность процесса кристаллизации двухкомпонентного расплава была отмечена в модели роста кристаллической фазы в модели «шероховатой» ступени с изломами поверхности кристалла Коссея-Странского (см. [30]).

1.5 Выводы

1. Рассмотрены основные теории роста двух- и многокомпонентных систем из расплавов и паро-газовых смесей с учетом особенностей размеров и структуры переходных областей, отделяющих взаимодействующие соприкасающиеся фазы исследуемых систем.
2. Проанализирована эволюция роста и разложения двух- и многокомпонентных цепочек с использованием методов функций вероятностей их сохранения и распада.
3. Отмечены условия бездиффузионного роста кристаллических систем из различных исходных маточных фаз.
4. Рассмотрены методы кинетических уравнений при описании структуры переходных двухфазных областей, отделяющих собой массивные фазы для систем паро-газовая смесь-кристалл и расплав-кристалл.
5. Рассмотрены и проанализированы особенности процессов кристаллизации и разупорядочения двухкомпонентных кристаллов с учетом топологических свойств переходных двухфазных зон (ПДЗ) системы двухкомпонентный расплав-кристалл.
6. Отмечены общие моменты и различия процессов разупорядочения в двухкомпонентных кристаллах, когда переходная область соприкасающихся фаз представлена либо моделью поверхности Косселя-Странского, либо созданной флуктуационными механизмами виртуальной переходной двухфазной зоной (ПДЗ) системы **50%** металлический двухкомпонентный расплав-кристалл.
7. Показаны условия образования двухкомпонентного кристалла стехиометрического состава с простой кубической решеткой в модели переходной двухфазной зоны, образованной флуктуационным механизмом изменения концентраций мономеров роста ПДЗ с ограниченным спектром твердого состояния.

ГЛАВА 2

СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ ОБЩЕГО ТИПА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

2.1 Существующие режимы процессов кристаллизации металлических расплавов

В разделе 1.2 предыдущей главы упоминалось, что так называемая бездиффузионная кристаллизация при определенных условиях способствует образованию неупорядоченных кристаллических структур при фазовых превращениях $\alpha \rightarrow \beta$. Применительно к процессам кристаллизации металлических одно-, двух- или многокомпонентных расплавов известны режимы роста кристаллической фазы: диффузионный и кинетический (бездиффузионный) [58,77,78]. При диффузионном режиме роста скорость кристаллизации контролируется процессами отвода тепла (диффузии тепловой энергии) на границе раздела системы расплав-кристалл. При кинетическом режиме процесс роста твердой фазы определяется исключительно непрерывным обменом частицами между расплавом и кристаллом на границе раздела двух соприкасающихся фаз. Для выделения каждого из режимов очевидно необходим количественный критерий, который в состоянии отделить термодинамические условия реализации действий каждого из них. Это особенно важно для кристаллизации микросистем как в случаях одно-, двух- или многокомпонентных расплавов.

Большую роль в выработке подобного критерия сыграло развитие флуктуационной теории нормального роста одно- и двухкомпонентных кристаллов из соответствующих расплавов применительно для макросистем с учетом наличия виртуальной переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в пространстве конфигураций конечной протяженности (см. [78–81]). Теория нормального роста кристаллической фазы из одно- или двухкомпонентных

расплавов в области малых ($< 1\text{K}$) или конечных (порядка нескольких десятков градусов) переохлаждений системы металлический расплав-кристалл предполагает наличие линейной зависимости средней скорости кристаллизации V и переохлаждения ΔT т.е. $V = K^* \Delta T$. Здесь K^* - так называемый эффективный кинетический коэффициент кристаллизующейся системы, который зависит от длительности спонтанной флуктуации концентрации мономеров роста твердого состояния, температуры плавления, постоянной решетки, скрытой теплоты плавления в расчете на один атом и текущей температуры (см. [55–62, 78–81]).

С учетом результатов флуктуационной теории нормального роста кристаллов оказывается, что диффузионный режим кристаллизации металлических расплавов имеет место при выполнении условия

$$\frac{K^* \Delta H V}{C a_T} \gg 1, \text{ где } \Delta H - \text{ скрытая теплота плавления, } V - \text{ характерный}$$

геометрический размер кристаллизующейся системы (протяженность переходной двухфазной зоны), C - удельная теплоемкость, a_T - коэффициент температуропроводности расплава.

Кинетический режим кристаллизации, который отождествляется с бездиффузионным режимом роста кристаллической фазы из двухкомпонентного металлического расплава имеет место при обратном

соотношении, т.е. когда $\frac{K^* \Delta H V}{C a_T} \ll 1$. В этой связи большое значение

имеет оценка эффективного кинетического коэффициента K^* , фигурирующего в нормальном законе роста одно- и двухкомпонентных металлических систем из соответствующих расплавов. В работах [55, 58, 61, 78, 79–81] было отмечено, что значения этих коэффициентов для ряда однокомпонентных расплавов тугоплавких и переходных металлов (**Fe, Co, Ni, Cr, Zr, Ti, Ag, Cu, Pb**), а также для сильно разбавленных двухкомпонентных металлических твердых растворов (**Jn+9am%Bi**,

Jn+(4,6÷9,5)at%Pb, Ga+8at%Sn оказываются порядка $10^{-1} \div 10^{-2} \frac{M}{с K}$.

При этом оказывается, что данные оценки эффективного кинетического коэффициента были получены в модели переходной двухфазной зоны, в монослоях которой действует механизм спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния. Кроме того, данный эффективный кинетический коэффициент для металлических макросистем, когда N - число частиц в каждом слое ПДЗ обоих агрегатных состояний стремится к бесконечности, зависит от размеров переходной двухфазной области « n_0 » (число монослоев). При этом оказывается, что сам механизм спонтанных флуктуаций с ограниченным спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния реализуем лишь при обязательном условии: $n_0 \ll 1 + 1,4 \ln N$. Тем самым отмечается, что размеры переходной области должны быть ограничены при приближении условий кристаллизации к реальным физическим условиям, когда форма переходной двухфазной зоны носит ступенчатый характер (см. рис. 1.9,1.10), т. е. с ростом номера монослоя ПДЗ концентрация мономеров роста твердого состояния убывает. Оценки

параметра $(\frac{K^* \Delta H B}{C a_T})$ для некоторых тугоплавких и переходных металлов **Fe**,

Co, Ni, Cr, Zr, Ti, Ag, Cu, Pb, рассматриваемых как однокомпонентные макросистемы, при параметре $n_0 = 10$, характеризующем размер переходной двухфазной зоны, и значениях эффективных кинетических коэффициентов $K^* \approx 5 \cdot 10^{-2} \frac{M}{с K}$ (см. [84]) дали следующие результаты

(2,5; 4; 4,6; 2; 4,4; 11; 0,8; 1,5; 3,4) 10^{-3} соответственно [78]. Аналогичные

оценки параметра $(\frac{K^* \Delta H B}{C a_T})$ соответствуют двухкомпонентным сильно

разбавленным твердым растворам **Jn+9at%Bi**, **Jn+(4,6÷9,5)at%Pb**, **Ga +8at%Sn** [62,83].

Таким образом, в области малых и конечных переохлаждений одно- и двухкомпонентных систем расплав-кристалл действует кинетический режим кристаллизации, когда процесс роста одно- и двухкомпонентных металлических фаз контролируется механизмами спонтанных флуктуаций концентраций частиц твердого состояния в слоях переходной зоны (концентрация мономеров роста в монослоях ПДЗ твердого состояния в модели переходной области системы расплав-кристалл в пространстве концентраций). Поскольку в расплаве частицы (мономеры роста) находятся в хаотическом сильно перемешанном состоянии компонент «*A*» и «*B*», то очевидно доминирование кинетического режима роста способствует протеканию процессов порядок-беспорядок при бездиффузионной кристаллизации.

2.2 Схемы переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций системы двухкомпонентный расплав-кристалл в модели Косселя

Модель реальной переходной двухфазной зоны, расположенной на стыке двух соприкасающихся массивных фаз металлического двухкомпонентного расплава и кристалла описана в работе [84]. Сама модель ПДЗ была введена ввиду необходимости описать кинетику кристаллизации одно- и многокомпонентных расплавов в области малых переохлаждений системы расплав-кристалл посредством так называемого нормального закона, когда средняя скорость роста кристаллической фазы V пропорциональна первой степени переохлаждения ΔT , т.е. $V = K\Delta T$, где K - так называемый кинетический коэффициент, зависящий от термодинамических и геометрических свойств кристаллизующейся системы расплав-кристалл, в частности от протяженности переходной двухфазной зоны. Данный нормальный закон кристаллизации физически был обусловлен различными механизмами спонтанных тепловых равновесного типа флуктуаций концентраций частиц твердого состояния в моноатомной

толщины слоях переходной двухфазной области кристаллизующейся одно- и двухкомпонентной системы металлический расплав-кристалл. Эти механизмы математически, термодинамически и статистически описаны в работах [52–54, 67–69]. В работах [70–73] авторами было показано, каким образом реальная модель переходной двухфазной зоны может быть сведена к виртуальной схеме ПДЗ в пространстве концентраций, обладающей свойством поверхности кристалла Косселя, несущей «шероховатую» ступень с изломами. Замена реальной переходной двухфазной области на виртуальную ПДЗ могла быть осуществлена, если произвести замену реальных частиц, участвующих в непрерывном обмене между одно- и двухкомпонентными расплавами и кристаллической фазой, на так называемые мономеры роста в пространстве концентраций. Подобные мономеры роста, являющиеся аналогами реальных частиц, также участвуют в спонтанном обмене местами между жидкой фазой (расплавом) и кристаллом. Эти мономеры роста и их свойства при соблюдении условий кубической симметрии кристалла и стехиометричности его состава подробно описаны в разделе 1.4 настоящей работы. Само образование переходной двухфазной области, отвечающей всем четырем свойствам реальных переходных зон, сформулированным в разделе 1.3, мог обеспечить лишь механизм спонтанных флуктуаций с «ограниченным» спектром изменения концентраций мономеров роста в модели ПДЗ пространства концентраций, действующий во всех слоях моноатомной толщины переходной зоны. Этот механизм, подробно рассмотренный в работах [67, 68, 70], приводит к «ступенчатой» форме ПДЗ, схема которой в случае двухкомпонентной системы расплав-кристалл представлена на рис. 2.1. По аналогии со случаем ПДЗ, отмеченной в разделе 1.4, на этом рисунке по оси абсцисс отложены номера моноатомной толщины слоев в общем количестве n_0 , отделяющих собой кристаллическую фазу от двухкомпонентного расплава, по оси ординат отложены величины концентраций мономеров роста C_i

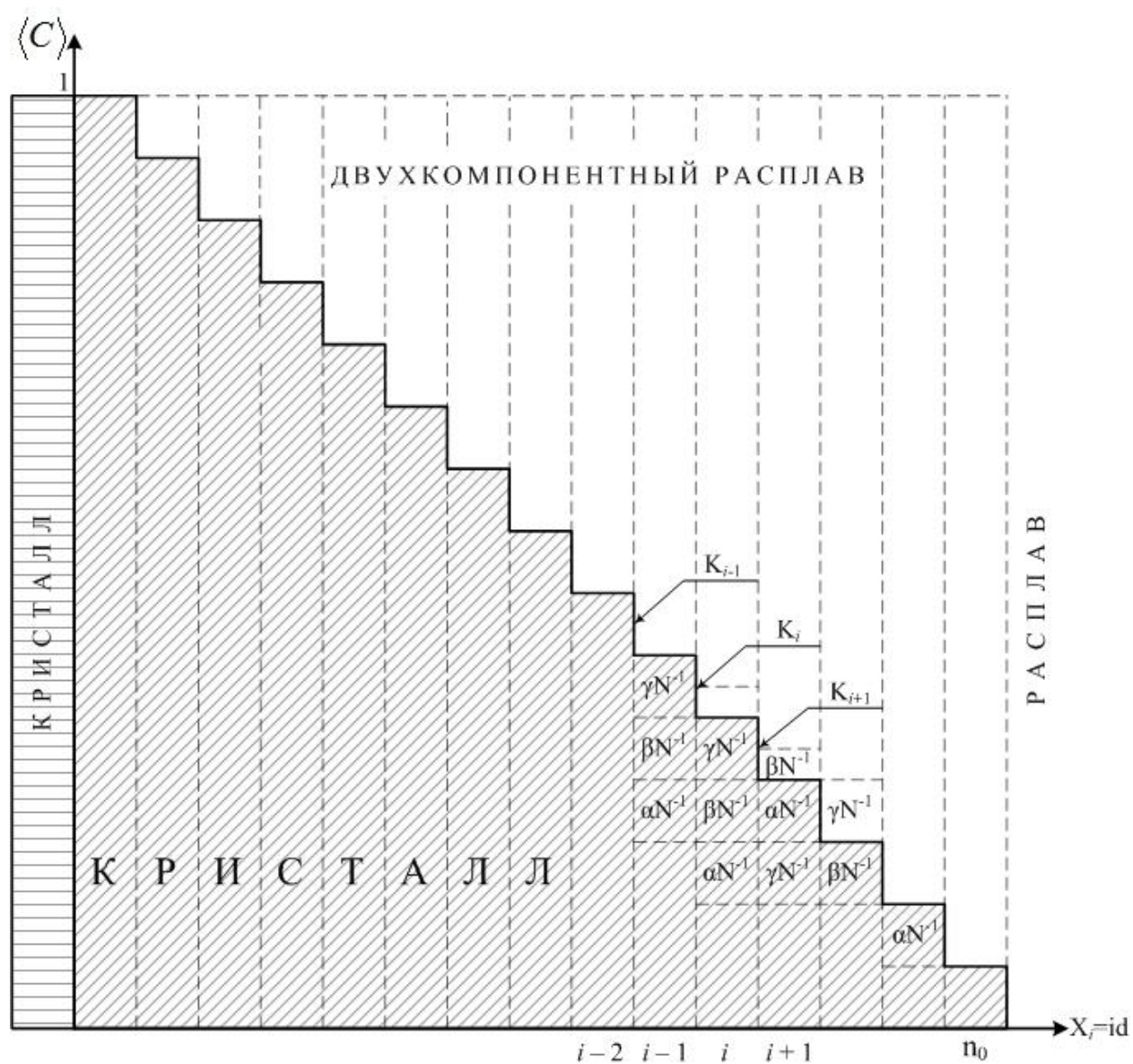


Рис.2.1 Модель ПДЗ «ступенчатой» формы в пространстве концентраций для двухкомпонентной системы расплав-кристалл с указанием изломов и мономеров роста

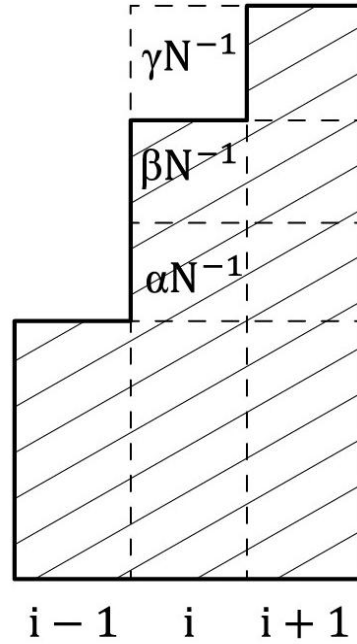
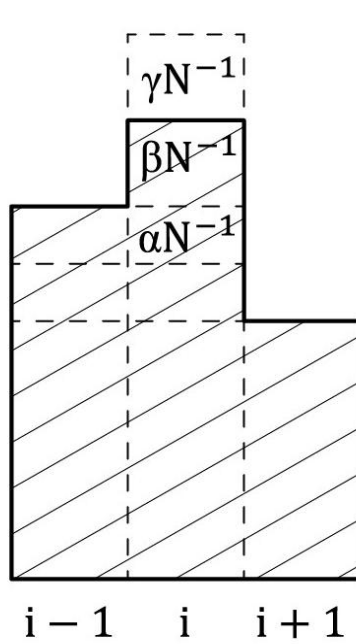
($i = 1, \dots, n_0$) твердого состояния, изменяющихся в пределах от нуля до единицы.

Каждый заштрихованный слой моноатомной толщины рисунка 2.1 в случае двухкомпонентной системы расплав-кристалл предполагается состоящим из конечного числа мономеров роста $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}, \gamma N^{-1}$ и т. д., где $\alpha, \beta, \gamma = A, B$ - индексы, отмечающие сортность того или иного мономера роста кристаллической фазы (см. раздел 1.4). Незаштрихованная часть каждого i -го слоя ($i = 1, \dots, n_0$) представляет собой определенное количество мономеров роста разных сортов, находящихся в расплаве.

На рис.2.1 также показаны изломы переходной двухфазной зоны K_{i-1}, K_i, K_{i+1} , определенные в разделе 1.4 и которые в случае «ступенчатой» формы ПДЗ являются отрицательными величинами. «Ступенчатая» форма переходной области является следствием деятельности флуктуационного механизма в слоях ПДЗ с «ограниченным» спектром изменений концентраций мономеров роста кристаллической фазы, когда выполняются условия $\langle C_{i+1} \rangle(t - \tau) < \langle C_i \rangle(t) < \langle C_{i-1} \rangle(t - \tau)$, где t - момент времени завершения спонтанной флуктуации концентрации мономеров роста твердого состояния в i -слое ПДЗ, τ - длительность флуктуации, $t - \tau$ - момент времени, предшествующий спонтанной флуктуации в i -монослое ($i = 1, 2, 3 \dots, n_0 - 1$). В случае действий спонтанных механизмов флуктуаций концентраций мономеров роста твердой фазы с «неограниченным» спектром изменений этих концентраций, вышеупомянутые количественные ограничения не выполняются, форма ПДЗ может быть произвольной (см., например, рис.1.8). В этом случае некоторые изломы могут принимать положительные значения. Сама переходная двухфазная зона является трехмерной. На рис.2.2 представлены возможные варианты сечений различных фрагментов ПДЗ плоскостью $Z = 0$ (плоскостью рисунка) в зависимости от знаков и величин изломов

а) $K_i > 0, K_{i+1} < 0$

б) $K_i > 0, K_{i+1} \geq 0$



в) $K_i \leq 0, K_{i+1} < 0$

г) $K_i < 0, K_{i+1} > 0$

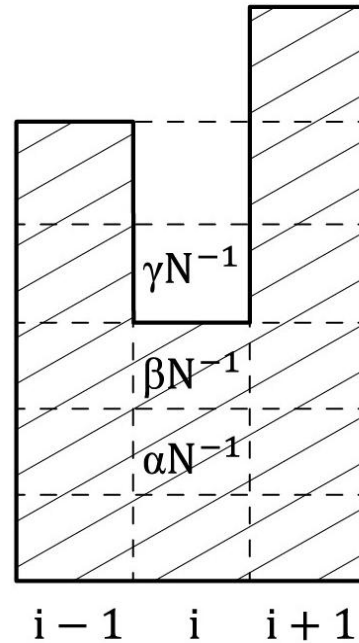
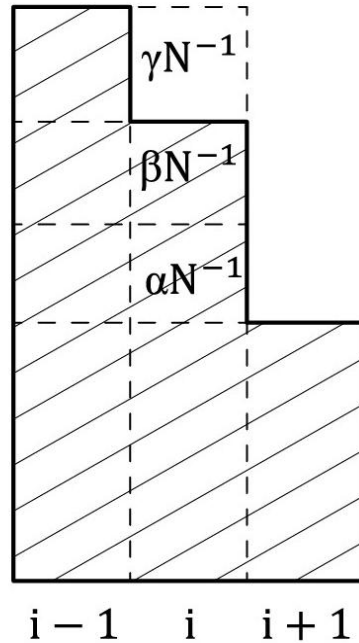
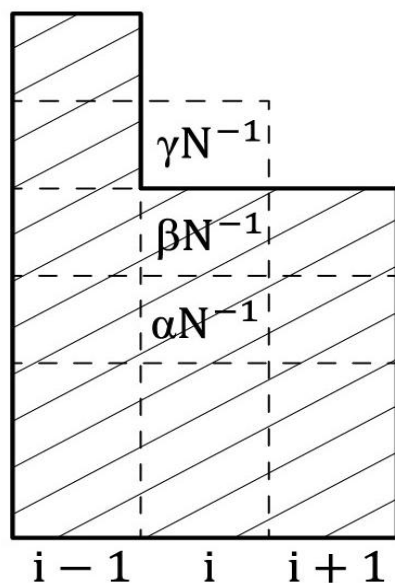


Рис.2.2 Варианты изломов в модели ПДЗ, образуемых мономерами роста в пространстве концентраций на примере трех монослоев. Штрихи отмечают кристаллическую фазу двухкомпонентной системы.

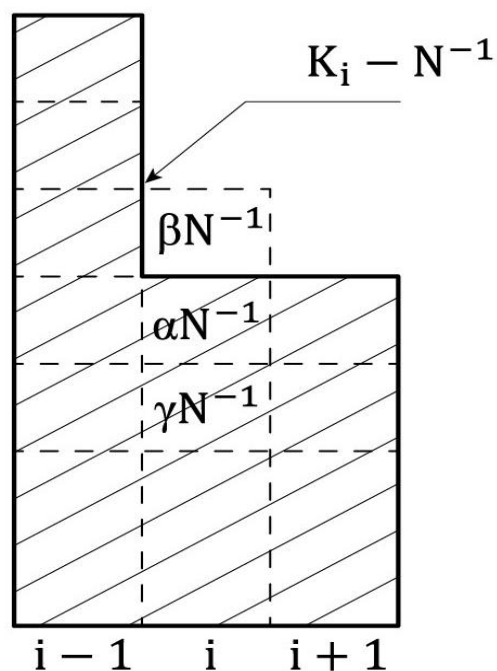
пограничной области системы расплав-кристалл на примере трех соседних слоев $(i - 1), i, (i + 1)$. В направлении оси Z , направленной вертикально вниз по отношению к плоскости указанных сечений, за каждым из отмеченных мономеров роста, находящихся в определенном агрегатном состоянии, предполагается соответствующий мономер роста того же агрегатного состояния. Выше плоскости сечения различных конфигураций фрагментов ПДЗ, состоящих из трех соседних моноатомной толщины слоев, какие-либо мономеры роста отсутствуют. Эволюция самой ПДЗ в процессе обмена мономерами роста между расплавом и кристаллической фазой двухкомпонентной системы в виде изменения конфигурации границы фаз в пространстве концентраций происходит в плоскости $Z = 0$ (плоскости рис.2.2 или 2.3).

Учитывая, что процесс образования ПДЗ происходит за счет действия механизма спонтанных флуктуаций с «ограниченным» спектром изменения концентраций мономеров роста твердой фазы типа $\langle C_{i+1} \rangle \leq \langle C_i \rangle < \langle C_{i-1} \rangle$, на рис. 2.3 представлены фрагменты самой ПДЗ в количестве трех моноатомной толщины слоев с указанием знаков величины изломов и типов различных мономеров роста обоих агрегатных состояний. В обоих случаях схем переходной области, отделяющей собой две массивные соприкасающиеся фазы — расплав и кристалл, и представленной на рисунках 1.8; 2.1; 2.2; 2.3 в пространстве концентраций, очевидно, что форма пограничной области представляет собой аналог «шероховатой» ступени с изломами на поверхности кристалла Косселя. Имея также ввиду, что изменения агрегатных состояний мономеров роста в модели ПДЗ происходят на изломах границы раздела расплав-кристалл, можно утверждать, что рост кристаллической фазы из металлических расплавов может быть описан математическими методами, используемыми при движении «шероховатой» ступени вдоль поверхности кристалла Косселя-Странского (см. [29,30]).

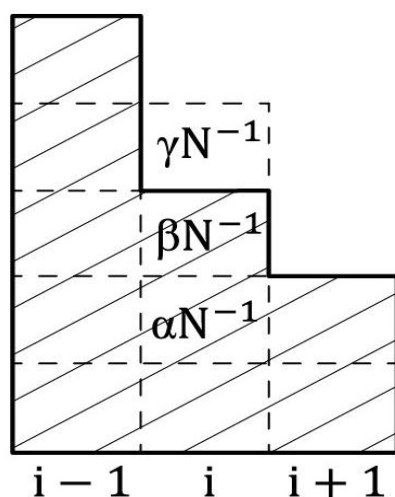
а) $K_i < 0, K_{i+1} = 0$



б) $(K_i - N^{-1}) < 0, K_{i+1} = 0$



в) $K_i < 0, K_{i+1} < 0$



г) $(K_i - N^{-1}) < 0, K_{i+1} < 0$

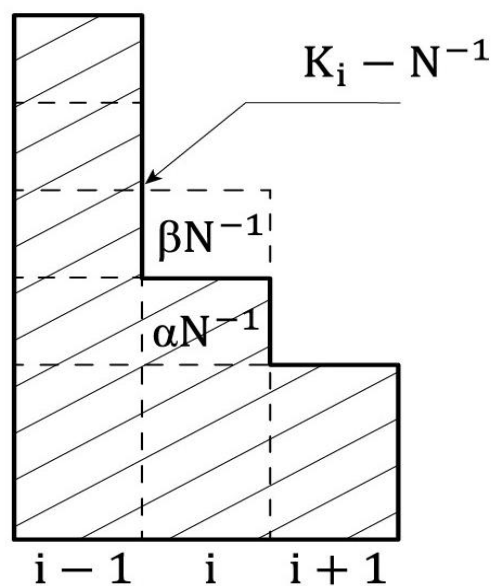


Рис.2.3 Фрагменты конфигурации изломов в модели ПДЗ в пространстве концентраций в допустимых случаях присоединения мономеров роста к двухкомпонентному кристаллу из расплава.

Рассмотрим схему ПДЗ, изображенную на рис. 2.1, когда структура раздела фаз двухкомпонентный расплав-кристалл имеет «ступенчатую» форму. Это означает, что с ростом номера моноатомной толщины столбца концентрация в нем мономеров роста кристаллической фазы убывает, а жидкой фазы соответственно растет. Если исходить из требования, что величины изломов K_i и K_{i+1} отрицательны, т.е. $K_i < 0$, $K_{i+1} < 0$ то из условия $K_{i+1} = (\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_i \rangle) < 0$ следует, что $\max \langle C_{i+1} \rangle = \langle C_i \rangle - N^{-1}$ (величины соседних столбцов ПДЗ с номерами i и $(i + 1)$ отличаются на один мономер роста). Следовательно, при произвольной средней концентрации мономеров роста в i -ом столбце $\langle C_i \rangle$, меньшей соответствующей $\langle C_{i+1} \rangle$, т.е. $\langle C_i \rangle < \langle C_{i+1} \rangle$, имеем условие $\max K_{i-1} = \max \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_i \rangle = \langle C_i \rangle - N^{-1} - \langle C_i \rangle = -N^{-1} < 0$. С другой стороны, при $K_i < 0$, $K_{i+1} < 0$ следует $\max \langle C_i \rangle = \langle C_{i-1} \rangle - N^{-1}$ следовательно, при произвольной $\langle C_{i-1} \rangle$, меньшей $\langle C_{i-2} \rangle$, т.е. $\langle C_{i-1} \rangle < \langle C_{i-2} \rangle$, имеем $\min K_{i+1} = \langle C_{i+1} \rangle - \max \langle C_i \rangle = (\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle + N^{-1}) < 0$. Таким образом, $\min K_{i+1} \leq K_{i+1} \leq \max K_{i+1}$ или, что эквивалентно $(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle + N^{-1}) \leq K_{i+1} \leq -N^{-1}$, т.е. величина K_{i+1} , оставаясь отрицательной, изменяется в указанных пределах.

Если величины изломов ПДЗ в пространстве концентраций отвечают условиям $K_i < 0$, $K_{i+1} \leq 0$, то область изменений величины излома K_{i+1} есть $N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle \leq K_{i+1} \leq 0$. Аналогично можно показать, что при наличии условий $K_i \leq 0$, $K_{i+1} \leq 0$, пределы изменения величины K_{i+1} заключены в интервале $\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle \leq K_{i+1} \leq 0$, а для случая $K_i \leq 0$, $K_{i+1} < 0$ пределы изменения величины излома K_{i+1} соответствуют интервалу $\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle \leq K_{i+1} \leq -N^{-1}$. Эти важные соотношения играют существенную роль при описании роста кристаллической

двухкомпонентной фазы и ее структуры методами стационарных кинетических уравнений (см. [29,30,67]). Рассмотренные варианты схемы ПДЗ в модели Коссея изложены в работе [85].

2.3 Определения частот присоединения и отрыва мономеров роста в схеме переходной двухфазной зоны модели Коссея для двухкомпонентных металлических систем расплав-кристалл

Динамика развития во времени ПДЗ в пространстве концентраций модели Коссея (обмен мономерами роста различных агрегатных состояний между двухкомпонентным расплавом и кристаллической фазой) зависит от явного вида частот присоединения и отрыва мономеров в изломах ПДЗ границы раздела фаз двухкомпонентный расплав-кристалл, обусловленной действием механизма спонтанных флуктуаций с «ограниченным» спектром изменения концентраций мономеров роста кристаллической фазы во всех слоях переходной двухфазной области.

В самом общем случае, когда структура ПДЗ обусловлена действиями различных механизмов флуктуаций концентраций мономеров роста кристаллической фазы как с «ограниченным», так и с «неограниченным» спектром своих изменений (подробнее см. [53–56,67,70,71]), процессам разложения двухкомпонентной кристаллической фазы, имеющей простую кристаллическую решетку типа ***NaCl*** и состоящей из двух подрешеток с чередующимися узлами, отмечаемыми индексами ***j, k*** (***j, k = 1, 2***), способствуют акты переходов мономеров роста **$\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}, \gamma N^{-1}$** (**$\alpha, \beta, \gamma = A, B$**) из кристаллического в жидкое состояние. Эти переходы зависят от частот отрыва указанных мономеров от кристаллической матрицы, которые в приближении ближайших соседей в зависимости от рассматриваемой конфигурации (знаков изломов в модели ПДЗ) и текущей

температуры системы расплав-кристалл T можно записать в виде следующих уравнений:

$$\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \begin{cases} \nu \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{1\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i > 0, K_{i+1} < 0 \\ \nu \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)} + 2 \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i > 0, K_{i+1} \geq 0 \\ \text{либо } K_i \leq 0, K_{i+1} < 0 \\ \nu \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)} + 3 \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i \leq 0, K_{i+1} \geq 0 \end{cases} \quad (2.3.1)$$

где ν – частотный фактор, характеризующий колебания около положения равновесия частиц (мономеров роста в модели ПДЗ пространства концентраций) в кристалле, K_B – постоянная Больцмана здесь принята за единицу. Здесь $\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ есть частота отрыва в столбике твердой фазы с индексом i ($i = 1, \dots, n_0$) в схеме ПДЗ мономера роста βN^{-1} , принадлежащего подрешетке « k », от мономера роста αN^{-1} , принадлежащего подрешетке « j », при условии нахождения самого i -го столбика в конфигурации, определяемой изломом высоты K_i слева и изломом высоты K_{i+1} справа от него. Величина $\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)}$ и ей подобная $\varepsilon_{\delta\beta}^{(jk)}$ означают взятые с обратным знаком энергии связи соседних мономеров роста αN^{-1} (или δN^{-1}), βN^{-1} , принадлежащих подрешеткам « j » и « k » соответственно в кристаллической фазе ($\alpha, \beta, \delta = A, B$; $j, k = 1, 2$). Величины $x_{\delta}^{(j)}$, с помощью которых производится усреднение вышеупомянутых частот отрыва мономеров роста по энергиям связей ближайших соседей, означают вероятность замещения фиксированного узла j -ой подрешетки кристалла мономером δN^{-1} . В случае простой кубической решетки и двухкомпонентной системы эти вероятности выражаются через параметр дальнего порядка « η » согласно формулам (1.1.16).

Учитывая, что в случае отрыва мономера роста от ближайшего соседнего в каждом из i -тых столбиков в модели ПДЗ оба они, а также

ближайшие мономеры роста в двух других измерениях находятся в кристаллическом состоянии, которое отмечается индексом «1», подобные частоты отрыва можно переписать в новом виде:

$$\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \begin{cases} \nu \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{11} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{11} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{1\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i > 0, K_{i+1} < 0 \\ \nu \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{11} + 2 \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{11} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i > 0, K_{i+1} \geq 0 \\ & \text{либо } K_i \leq 0, K_{i+1} < 0 \\ \nu \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{11} + 3 \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{11} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} & \text{при } K_i \leq 0, K_{i+1} \geq 0 \end{cases} \quad (2.3.2)$$

Здесь $\varepsilon_{\alpha\beta}^{11}$, $\varepsilon_{\delta\beta}^{11}$ означают взятые с обратным знаком энергии связи двух ближайших мономеров роста αN^{-1} и βN^{-1} (соответственно δN^{-1} и βN^{-1}), находящихся в кристаллическом состоянии. Индексы, фиксирующие принадлежность взаимодействующих мономеров роста соседних подрешеток, при этом опускаются. Из формул (2.3.1) и (2.3.2) видно, что частоты отрыва мономеров роста существенно зависят от конфигурации раздела фаз двухкомпонентный расплав-кристалл и от температуры (переохлаждения кристаллизующейся системы), что характеризует процесс роста кристаллической фазы с определенной степенью ее упорядочения. Соотношения энергий связи между близкими мономерами роста разных сортов и одного сорта в кристаллической фазе может быть выражена в виде: $\varepsilon_{AB}^{11} = m \varepsilon_{AB}^{11}$, где $m > 1$ (см. [64, 67]).

При исследовании процессов разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической решеткой в области температур, меньших температуры Кюри T_c , важным моментом является учет зависимости частот присоединения мономеров роста в местах расположения изломов на шероховатой ступени – границы раздела фаз – в модели Косселя от энергий их связей в приближении ближайших соседей и от температуры кристаллизации системы двухкомпонентный расплав-кристалл. Учитывая, что если процесс образования ПДЗ происходит за счет действия механизма

спонтанных флуктуаций с «ограниченным» спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния, в результате чего граница раздела фаз двухкомпонентный расплав-кристалл носит «ступенчатый» вид, на рис. 2.3 представлены возможные варианты самой ПДЗ в количестве трех моноатомной толщины слоев с указанием знаков величин изломов и типов образующих их мономеров роста обоих агрегатных состояний. Полагая, что для энергий связи в металлических двухкомпонентных системах двух соседних мономеров роста в модели ПДЗ при условии, что по крайней мере один из них находится в жидкой фазе (расплав), справедливы следующие соотношения:

$$\varepsilon_{AA}^{12} = \varepsilon_{AB}^{12} = \varepsilon_{AA}^{22} = \varepsilon_{AB}^{22} = \varepsilon_{AB}^{12} = \varepsilon_{BA}^{12} = \varepsilon_{BB}^{22} = \varepsilon_{BA}^{22}, \quad (2.3.3)$$

для частот присоединения мономеров роста из расплава к кристаллу $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1})$, $\omega_{+\beta\gamma}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, фигурирующих в стационарных кинетических уравнениях работ [67,70,72,73], можно записать следующие формулы:

$$\begin{aligned} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) &= \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \\ &= v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{12} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\beta}^{12} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] \text{ при } (K_i - N)^{-1} < 0, K_{i+1} \leq 0 \\ \omega_{+\beta\gamma}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) &= \omega_{+1\beta\gamma}^{(jk)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{(jk)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\gamma}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] = \\ &= v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{12} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta\gamma}^{12} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] \text{ при } K_i < 0, K_{i+1} \leq 0 \\ \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) &= \omega_{+\beta\gamma}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) \\ &= v_+ q_2 \text{ при } (K_i - N)^{-1} < 0, K_i < 0, K_{i+1} \leq 0, \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

где v_+ – частотный фактор, характеризующий степень колебаний около положений равновесия мономеров роста в двухкомпонентных металлических расплавах, $q_2 = \exp \left[-\frac{2\varepsilon_{AA}^{12}}{T} \right]$, ε_{AA}^{12} – взятая с обратным знаком энергия взаимодействия двух одинаковых частиц $A - A$ (мономеров роста в модели

ПДЗ), находящихся одна в кристалле (верхний индекс 1), а другая в расплаве (верхний индекс 2). Полученные соотношения для частот присоединения мономеров роста из расплава к кристаллической фазе показывают, что с учетом приближений (2.3.3) эти частоты не зависят полностью от конкретной конфигурации самой ПДЗ (от вида фрагментов ПДЗ, представленных на рис. 2.3), а также от сортов ближайших взаимодействующих мономеров роста, если хотя бы один из них принадлежит расплаву, но зависят от энергии связи ближайших односортовых мономеров роста, находящихся в разных агрегатных состояниях. Эти частоты присоединения зависят также от переохлаждения системы двухкомпонентный расплав-кристалл (от температуры кристаллизации ПДЗ). Эти результаты представлены в Приложении I.

Если ввести величину $q_1 \equiv \exp\left[-\frac{\epsilon_{AA}^{11}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{\epsilon_{BB}^{11}}{T}\right]$, связанную с энергиями связи двух ближайших мономеров роста одного сорта в кристаллической фазе, то, используя соотношения между величинами $\epsilon_{AA}^{12} = \epsilon_{AB}^{12} = \epsilon_{BB}^{12} = \epsilon_{BA}^{12}$ и $\epsilon_{AA}^{11} = \epsilon_{BB}^{11}$ в виде $\epsilon_{AA}^{12} = \epsilon_{AB}^{12} = n\epsilon_{AA}^{11} = n\epsilon_{BB}^{11}$, где n – обычно меньшее единицы число, например $n = 1/2; 1/3$, можно получить следующее соотношение параметров q_1 и q_2 :

$$q_1^n = \exp\left[-\frac{\epsilon_{AB}^{12}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{\epsilon_{BA}^{12}}{T}\right] = q_2^{1/2}, \text{ то есть } q_2 = q_1^{2n}. \quad (2.3.5)$$

Значение $n < 1$ для числа « n » следует из известных фактов, что энергия взаимодействия ближайших частиц одного сорта по своим абсолютным значениям в кристалле больше, чем соответствующая энергия в жидком расплаве. В частности, для металлических двухкомпонентных расплавов, для которых $n = 1/2$, имеем равенство параметров $q_1 = q_2$. Если, например $n = 1/3$, то параметры q_1 и q_2 в силу соотношения $q_2 = q_1^{2/3}$ разные, что оказывает влияние на протекание процессов разупорядочения в

двухкомпонентных кристаллах, рассматриваемых ниже. Анализ частот присоединения и отрыва мономеров роста в местах изломов границы раздела фаз расплав-кристалл в модели шероховатой ступени Косселя (в модели «ступенчатой» формы ПДЗ), их связь с введенными выше параметрами q_1 и q_2 может быть приведен после получения соответствующих трансцендентных кинетических уравнений, описывающих стационарную форму поверхности раздела фаз двухкомпонентный расплав-кристалл в пространстве концентраций. Этот анализ необходим для определения динамики развития самой переходной двухфазной зоны, которая характеризуется непрерывным обменом мономерами роста между соприкасающимися массивными фазами – двухкомпонентным расплавом и кристаллом.

2.4 Типы стационарных кинетических уравнений, описывающих структуру переходной двухфазной зоны (ПДЗ), в случае двухкомпонентных кристаллов с простой кубической решеткой

Если допустить, что схема переходной двухфазной зоны, отделяющей собой двухкомпонентный расплав от кристаллической фазы, образована механизмом спонтанных флуктуаций с «ограниченным» спектром изменения концентраций мономеров роста твердого состояния, когда средняя концентрация мономеров роста равна $\langle C_i \rangle \equiv \langle X_{ii} \rangle$ в i -слое отвечает условиям: $\langle C_{i+1} \rangle \equiv \langle X_{i+1i+1} \rangle \leq \langle C_i \rangle \equiv \langle X_{ii} \rangle \leq \langle C_{i-1} \rangle \equiv \langle X_{i-1i-1} \rangle$ (см. раздел 1.4), то стационарная структура самой ПДЗ может быть описана с помощью дифференциально-разностных кинетических уравнений, в которых фигурируют функции, аналогичные функциям $X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1})$ и т.д., введенным в разделе 1.4. Так, например $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ - есть функция, дающая вероятность обнаружить столбик в структуре ПДЗ, когда средняя концентрация мономеров роста твердой фазы оканчивается мономерами

роста αN^{-1} и βN^{-1} , принадлежащими узлам i -той и k -той подрешеткам соответственно при условии нахождения самого столбика у излома высоты $K_i \leq 0$ (см. рис. 2.1). Соответственно функция $X_{\alpha\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1})$ означает вероятность найти столбик твердой фазы в структуре ПДЗ, замыкаемой мономерами $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}, \gamma N^{-1}$, принадлежащими узлам i -той, k -той и j -той подрешеткам соответственно при условии нахождения самого столбика твердой фазы между изломом высоты $K_i + N^{-1}$ слева и изломом высоты K_{i+1} справа (см рис. 2.1, 2.3). Аналогичным образом определяются функции $X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1})$, $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ и им подобные. Введенные подобным образом функции, описывающие структуру всей ПДЗ, состоящей из n_0 моноатомной толщины слоев, в сочетании с определенными выше частотами присоединения и отрыва мономеров роста у изломов ПДЗ позволяют описать динамику обмена мономерами роста между двухкомпонентным расплавом и кристаллической фазой с помощью следующих дифференциально-разностных стационарных кинетических уравнений:

I. Если высоты изломов, между которыми заключен i -ый столбик мономеров роста твердого состояния в модели ПДЗ пространства концентраций, отвечают условиям $K_i \leq 0, K_{i+1} \leq 0$, то стационарное дифференциально-разностное кинетическое уравнение, определяющее функцию $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} = & \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0}} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\
& + \sum_{\gamma} \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0}} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\
& - \sum_{\gamma} \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0}} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \\
& - \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0}} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = 0
\end{aligned} \tag{2.4.1}$$

где $\alpha, \beta, \gamma = A, B; j, k = 1, 2; i = 1, \dots, n_0$.

При $K_{i+1} = 0$ следует $\langle C_{i+1} \rangle = \langle C_i \rangle$, при $K_{i+1} = \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle$ следует $\langle C_i \rangle = \langle C_{i-1} \rangle$.

II. Если высоты изломов K_i, K_{i+1} , между которыми заключен столбик мономеров роста твердого состояния в модели ПДЗ, отвечают условиям $K_i < 0, K_{i+1} \leq 0$, то соответствующее дифференциально-разностное стационарное кинетическое уравнение, определяющее функцию $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$, имеет следующую форму:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} = & \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle}} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\
& + \sum_{\gamma} \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle}} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\
& - \sum_{\gamma} \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle}} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \\
& - \sum_{\substack{K_{i+1}=0 \\ N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle}} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = 0
\end{aligned} \tag{2.4.2}$$

III. Если высоты изломов K_i, K_{i+1} , в аналогичной схеме ПДЗ, отвечают условиям $K_i < 0, K_{i+1} < 0$, то соответствующее уравнение, определяющее функцию $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$, можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} = & \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = 0 \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

IV. Если высоты изломов K_i, K_{i+1} отвечают условиям $K_i \leq 0, K_{i+1} < 0$, то соответствующее стационарное кинетическое уравнение, определяющее функцию $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$, имеет такую форму записи:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} = & \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = 0 \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Каждое из вышеприведенных четырех дифференциально-разностных кинетических уравнений описывает при соответствующих условиях, накладываемых на высоты изломов имеющей форму ступени границы раздела фаз двухкомпонентный расплав-кристалл в модели ПДЗ пространства концентраций, структуру переходной двухфазной области на стыке двух массивных фаз – расплав-кристалл как по составу мономеров роста, так и по геометрической форме «шероховатой» ступени данной границы в схеме-аналоге кристалла Коссея.

Здесь следует оговориться, что данные стационарные кинетические уравнения описывают через определение функций $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ лишь регулярные кристаллические системы, имеющие простую кубическую симметрию и состоящие из двух подрешеток с чередующимися узлами.

Фигурирующие в дифференциально-разностных кинетических стационарных уравнениях функции $X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1})$, $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, $X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i, K_{i+1})$ и им подобные отвечают подобно функциям, введенным в разделе 1.4, следующим условиям сверток по величинам изломов K_i , K_{i+1} и сортам мономеров роста $\alpha, \beta, \gamma = A, B$:

$$\sum_{K_i, K_{i+1}} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \sum_{K_i} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = X_{\alpha\beta}^{(jk)}, \quad \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = X(K_i) \quad (2.4.5)$$

$$\sum_{\alpha, \beta, \gamma} X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i, K_{i+1}) = \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \sum_{\alpha} X_{\alpha}^{(j)}(K_i, K_{i+1}) = X(K_i, K_{i+1})$$

$$\sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_i} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = 1; \quad \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{K_i, K_{i+1}} X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i, K_{i+1}) = 1; \quad (2.4.6)$$

$$\sum_{\alpha, K_i} X_{\alpha}^{(j)}(K_i) = 1$$

Фундаментальные вероятности найти столбик кристаллической фазы, оканчивающийся мономерами роста $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}$, принадлежащими узлам подрешеток « j » и « k » соответственно, и находящийся у излома высоты K_i , т.е. $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ ($\alpha, \beta = A, B; j, k = 1, 2; i = 1, \dots, n_0$) определены в классе функций вида:

$$X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) = \begin{cases} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)\lambda^{K_i} & \text{при } K_i \geq 0 \\ X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)\lambda^{|K_i|} & \text{при } K_i < 0 \end{cases} \quad (2.4.7)$$

где параметр «шероховатости» границы раздела фаз λ заключен в пределах $0 < \lambda \leq 1$, $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$ – функция, определяющая вероятность найти в модели ПДЗ столбик кристаллической фазы, оканчивающийся мономерами роста $\alpha N^{-1}, \beta N^{-1}$, принадлежащими подрешеткам « j » и « k » соответственно, у излома нулевой высоты. Корреляция соседних изломов разных высот может быть записана в виде следующего равенства:

$$X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1})}{X_{\alpha\beta}^{(jk)}}, \quad (2.4.8)$$

справедливость которого может быть подтверждена двойным суммированием выражения (2.4.8) по высотам изломов K_i, K_{i+1} с учетом свертки (2.4.5).

Все приведенные четыре типа дифференциально-разностных стационарных кинетических уравнений (2.4.8) – (2.4.8) равноправны и описывают структуру переходной двухфазной области на стыке двух массивных фаз двухкомпонентный расплав-кристалл в пространстве концентраций адекватным образом, но с учетом соответствующих ограничений на величины изломов «ступенчатой» формы ПДЗ в модели «шероховатой» ступени кристалла Коссея.

2.5 Фундаментальная система трансцендентных математических уравнений, описывающая стационарную модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) при наличии ее структуры Косселя

Если взять за основу стационарные кинетические уравнения (2.4.2) и (2.4.3), описывающие стационарную структуру переходной двухфазной зоны (ПДЗ) при выполнении требований на высоты изломов $K_i < 0$, $K_{i+1} \leq 0$ и $K_i < 0$, $K_{i+1} < 0$ соответственно, то, как показано в их анализах, представленных в Приложении II и Приложении III, может быть получена следующая система шести независимых трансцендентных уравнений для шести независимых переменных $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, $\alpha, \beta = A, B$; λ и η .

$$\begin{aligned}
 A_i(v) \frac{dX_A^{(1)}(K_i)}{dt} &= R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1}) - 2(1 - \lambda^{A_i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha B}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ (1 - \lambda^{N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3A\gamma}^{(12)} X_{A\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{A_i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{(12)} X_{A\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(0) \right] = 0 \\
 A_i(v) \frac{dX_B^{(1)}(K_i)}{dt} &= R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1}) - 2(1 - \lambda^{A_i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ (1 - \lambda^{N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3B\gamma}^{(12)} X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{A_i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2B\gamma}^{(12)} X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] = 0
 \end{aligned} \tag{2.5.1}$$

$$\begin{aligned}
 C_i(v) \frac{dX_{AA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0) - 2X_{AA}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ \frac{X_{AA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2AA}^{(12)} X_{AA}^{(12)}(0) = 0 \\
 C_i(v) \frac{dX_{BB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0) - 2X_{BB}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ \frac{X_{BB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2BB}^{(12)} X_{BB}^{(12)}(0) = 0 \\
 C_i(v) \frac{dX_{AB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0) - 2X_{AB}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ \frac{X_{AB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2AB}^{(12)} X_{AB}^{(12)}(0) = 0 \\
 C_i(v) \frac{dX_{BA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0) - 2X_{BA}^{(12)}(0) \right] + \\
 &+ \frac{X_{BA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2BA}^{(12)} X_{BA}^{(12)}(0) = 0
 \end{aligned}$$

Отличие представленных трансцендентных уравнений (2.5.1) от их аналогов, полученных в работах [52,54,67,70,72,73], состоит в появлении зависимости функций $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)[q_1, q_2, \eta]$, $\lambda(q_1, q_2, \eta)$, $\eta(q_1, q_2)$ от новых параметров q_1, q_2, R , которые в свою очередь, определены через энергии связей ближайших соседних мономеров роста разных агрегатных состояний и зависят от температуры кристаллизующейся системы двухкомпонентный расплав-кристалл.

Необходимо отметить, что система трансцендентных математических уравнений (2.5.1) получена в предположении модели конечной протяженности ПДЗ при кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов с образованием кристаллической фазы стехиометрического состава, имеющей простую кубическую решетку с чередующимися узлами двух эквивалентных подрешеток. Условия равенства количеств атомов в обоих состояниях двух сортов « A » и « B » и чисел узлов обеих подрешеток, характеризующие кристаллизующуюся двухкомпонентную систему расплав-кристалл, приводят к выводу об инвариантности коэффициентов $S_{\alpha\beta}^{(12)} = inv$ ($p = 2, 3$) и функций $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$ относительно одновременных преобразований $A \rightleftharpoons B, 1 \rightleftharpoons 2$ ($X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = inv$ при $\alpha, \beta = A, B$). Это важное обстоятельство играет существенную роль при исследовании процессов разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы в области температур ниже температуры упорядочения Кюри T_c (см. [64,68]). В силу определений вероятностей $X_{\alpha}^{(i)}$ встретить частицу « α » (мономер роста αN^{-1} в модели ПДЗ пространства концентраций), принадлежащую узлу сорта « i » простой кубической решетки ($\alpha = A, B; i = 1, 2$), т.е. формул (1.1.16), видно, что простое преобразование типов частиц $A \rightarrow B$, либо $B \rightarrow A$ при сохранении неизменным верхнего индекса, отмечающего тип подрешетки, эквивалентно преобразованию $\eta \rightarrow -\eta$. Этому же преобразованию отвечает переобозначение верхних

индексов, отмечающих номера узлов подрешеток, при одновременном сохранении сортов частиц в вероятностях $X_{\alpha}^{(i)}(\eta)$. Вследствие зависимости функций $X_{\alpha}^{(1)}(K_i)$, $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, $X_B^{(2)}(0) = \sum_{\alpha} X_{\alpha B}^{(12)}(0)$, $X_A^{(2)}(0) = \sum_{\alpha} X_{\alpha A}^{(12)}(0)$, $X_A^{(1)}(0) = \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0)$, $X_B^{(1)}(0) = \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0)$, от параметра дальнего порядка η , характеризующего степень упорядочения двухкомпонентной металлической кристаллической фазы стехиометрического состава оказывается, что первые два уравнения системы (2.5.1) переходят друг в друга при простом переобозначении сортов $A \rightleftharpoons B$ (мономеров роста в модели ПДЗ). Это же в равной степени относится к парам уравнений 3 и 4, 5 и 6 рассматриваемой системы. Очевидно, что для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы, когда $\eta = 0$, система шести независимых трансцендентных уравнений (2.5.1) переходит в систему трех независимых уравнений, в которой будут фигурировать три неизвестные функции $X_{AA}^{(12)}(0)[\eta = 0] = X_{BB}^{(12)}(0)[\eta = 0] \equiv X_{AA}^{[0](1)}(0)$; $X_{AB}^{(12)}(0)[\eta = 0] = X_{BA}^{(12)}(0)[\eta = 0] \equiv X_{AB}^{[0](1)}(0)$; $\lambda(\eta = 0) \equiv \lambda^{[0]}$.

Все функции $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, где $\alpha, \beta = A, B$, фигурирующие в системе уравнений (2.5.1), отвечают, вообще говоря, разным условиям нормировки. Так для первых двух уравнений данной системы справедливо следующее условие нормировки $\sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = X(0) = \frac{1 - \lambda^{N-1}}{1 - \lambda^{4i}}$, для аналогичных функций, фигурирующих в последних четырех уравнениях этой системы справедливо условие $\sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = X(0) = \frac{1 - \lambda^{N-1}}{\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}}$. Эти условия нормировки совпадают либо при $N \gg 1$, когда $\lambda^{N-1} \sim 1$ при любом $0 < \lambda \leq 1$, либо при $\lambda \sim 1$.

Если сложить первые два уравнения системы (2.5.1), то можно получить уравнение:

$$\begin{aligned}
A_i(v) \frac{d}{dt} \sum_{\alpha} X_{\alpha}^{(1)}(K_i) &= A_i \frac{d}{dt} X(K_i) = \\
&= -2R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1})^2 + (1 - \lambda^{N-1})^2 \sum_{\delta, \gamma} S_{3\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) + \\
&+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) (1 - \lambda^{N-1}) \sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = 0.
\end{aligned}$$

Полагая, что, вообще говоря, $\lambda \neq 1$, а функции $X_{\delta\gamma}^{(12)}(0)$ отвечают условию нормировки $\sum_{\delta, \gamma} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = X(0) = \frac{1 - \lambda^{N-1}}{\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}}$, из данного уравнения можно получить соотношение:

$$2R \lambda^{N-1} X(0) = \sum_{\delta, \gamma} [S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) - X(0) S_{3\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0)]. \quad (2.5.2)$$

Если сложить последние четыре уравнения системы (2.5.1), полученные из стационарного кинетического уравнения (2.4.3), то получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned}
C_i(v) \frac{X(K_i)}{dt} &= -2R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1}) X(0) + \\
&+ (1 - \lambda^{N-1}) \sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = 0 \\
&\text{или} \\
2R \lambda^{N-1} X(0) &= \sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0). \quad (2.5.3)
\end{aligned}$$

Коэффициенты $S_{2\alpha\beta}^{(12)}$ и $S_{3\alpha\beta}^{(12)}$, фигурирующие в уравнениях системы (2.5.1) при произвольном значении параметра дальнего порядка η , имеют вид:

$$\begin{aligned}
S_{2AA}^{(12)} &= q_1^{1+(1+\eta)+m(1-\eta)}; \quad S_{2AB}^{(12)} = q_1^{m+m(1+\eta)+(1-\eta)}; \\
S_{2BA}^{(12)} &= q_1^{m+(1+\eta)+m(1-\eta)}; \quad S_{2BB}^{(12)} = q_1^{1+m(1+\eta)+(1-\eta)}; \\
S_{3AA}^{(12)} &= q_1^{1+\frac{3}{2}(1+\eta)+\frac{3}{2}m(1-\eta)}; \quad S_{3AB}^{(12)} = q_1^{m+\frac{3}{2}m(1+\eta)+\frac{3}{2}(1-\eta)};
\end{aligned}$$

$$S_{3BA}^{(12)} = q_1^{m + \frac{3}{2}(1+\eta) + \frac{3}{2}m(1-\eta)}; \quad S_{3BB}^{(12)} = q_1^{1 + \frac{3}{2}m(1+\eta) + \frac{3}{2}(1-\eta)};$$

т.е. $\frac{S_{3\alpha\beta}^{(12)}}{S_{2\alpha\beta}^{(12)}} \ll 1$ ($\alpha, \beta = A, B$). В частности, для полностью неупорядоченной

фазы ($\eta = 0$), это соотношение равно $\frac{S_{3\alpha\beta}^{(12)}}{S_{2\alpha\beta}^{(12)}} = q_1^{\frac{1}{2}(m+1)} \ll 1$ при любых

комбинациях « α » и « β ». В таком случае соотношения (2.5.2) и (2.5.3) с достаточной точностью совпадают при наличии общей нормировки

$$\sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = X(0) = \frac{1 - \lambda^{N-1}}{\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}}, \quad \text{особенно для полностью}$$

разупорядоченной фазы ($\eta = 0$).

2.6 Выводы

1. Рассмотрены два основных режима кристаллизации металлических расплавов – кинетический и диффузионный. Отмечены количественные критерии, при достижении которых действует каждый из режимов кристаллизации металлических расплавов с учетом наличия переходной двухфазной зоны, находящейся на стыке двух массивных фаз расплав-кристалл.
2. Описана модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в пространстве концентраций мономеров роста твердого состояния с учетом наличия ее «ступенчатой» формы и конечной протяженности. Показано, что подобная форма, соответствующая «шероховатой» ступени на поверхности кристалла Косселя, может быть обусловлена действием флуктуационного механизма концентраций мономеров роста в слоях ПДЗ с ограниченным спектром их изменения для системы двухкомпонентный расплав-кристалл.

3. Даны определения частот обмена мономерами роста между массивными двухкомпонентными соприкасающимися фазами системы расплав-кристалл для случая кристаллической двухкомпонентной фазы с простой кубической решеткой и стехиометрического состава. Указаны приближения, в которых определены энергии связей двух ближайших мономеров роста для обоих агрегатных состояний (жидкий расплав и кристалл). В пределах указанных приближений определены частоты отрыва и присоединения мономеров роста от кристалла и к нему. Отмечено, что в указанных приближениях, частоты присоединения не зависят от конкретной конфигурации ПДЗ, а определены через энергии связи двух тождественных ближайших частиц, принадлежащих разным агрегатным состояниям, и температуру кристаллизующейся системы.
4. Получены дифференциально-разностные кинетические уравнения, описывающие стационарную структуру переходной двухфазной зоны посредством введения аппарата функций, характеризующих вероятности обмена мономерами роста между двухкомпонентным расплавом и кристаллом.
5. Получена фундаментальная система независимых трансцендентных уравнений, описывающих в кинетическом режиме структуру стационарной ПДЗ и степень упорядочения кристаллической фазы в зависимости от термодинамических условий ее образования.

ГЛАВА 3

ПРОЦЕСС РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В МОДЕЛИ ПЕРЕХОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ (ПДЗ) И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

3.1 Системы кинетических стационарных уравнений, описывающих структуру переходной двухфазной зоны с учетом ее «ступенчатой» формы в модели «шероховатой» ступени с изломами кристалла Косселя

Если взять за основу стационарное дифференциально-разностное кинетическое уравнение (2.4.1), то из него может быть получена при выполнении условий $K_i \leq 0$, $K_{i+1} \leq 0$ ($i = 1, 2 \dots n_0 - 1$) с учетом соотношений, используемых в Приложениях II и III, следующая система трансцендентных уравнений:

$$\begin{aligned}
 B_i(v) \frac{dX_{AA}^{(12)}(0)}{dt} = & R\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1+\Delta_i})X_A^{(1)}(0) - 2R_1(1 - \lambda^{N-1+\Delta_i})X_{AA}^{(12)}(0) + \\
 & + \lambda^{2N-1}(1 - \lambda^{\Delta_i}) \frac{X_{AA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{1\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) + \\
 & + \lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1}) \frac{X_{AA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - (1 - \lambda^{N-1}) S_{3AA}^{(12)} X_{AA}^{(12)}(0) - \\
 & - \lambda^{N-1}(1 - \lambda^{\Delta_i}) S_{2AA}^{(12)} X_{AA}^{(12)}(0) = 0 \\
 B_i(v) \frac{dX_{BB}^{(12)}(0)}{dt} = & R\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1+\Delta_i})X_B^{(1)}(0) - 2R_1(1 - \lambda^{N-1+\Delta_i})X_{BB}^{(12)}(0) + \\
 & + \lambda^{2N-1}(1 - \lambda^{\Delta_i}) \frac{X_{BB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{1\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) + \\
 & + \lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1}) \frac{X_{BB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - (1 - \lambda^{N-1}) S_{3BB}^{(12)} X_{BB}^{(12)}(0) - \\
 & - \lambda^{N-1}(1 - \lambda^{\Delta_i}) S_{2BB}^{(12)} X_{BB}^{(12)}(0) = 0
 \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

$$\begin{aligned}
 B_i(v) \frac{dX_{AB}^{(12)}(0)}{dt} = & R\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1+\Delta_i})X_A^{(1)}(0) - 2R_1(1 - \lambda^{N-1+\Delta_i})X_{AB}^{(12)}(0) + \\
 & + \lambda^{2N-1}(1 - \lambda^{\Delta_i}) \frac{X_{AB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{1\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\lambda^{N-1}(1-\lambda^{N-1})\frac{X_{AB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta}X_{\delta B}^{(12)}(0)}\sum_{\gamma}S_{2\gamma B}^{(12)}X_{\gamma B}^{(12)}(0) - (1-\lambda^{N-1})S_{3AB}^{(12)}X_{AB}^{(12)}(0) - \\
& \quad -\lambda^{N-1}(1-\lambda^{A_i})S_{2AB}^{(12)}X_{AB}^{(12)}(0) = 0 \\
B_i(\nu)\frac{dX_{BA}^{(12)}(0)}{dt} & = R\lambda^{N-1}(1-\lambda^{N-1+A_i})X_B^{(1)}(0) - 2R_1(1-\lambda^{N-1+A_i})X_{BA}^{(12)}(0) + \\
& \quad +\lambda^{2N-1}(1-\lambda^{A_i})\frac{X_{BA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta}X_{\delta A}^{(12)}(0)}\sum_{\gamma}S_{1\gamma A}^{(12)}X_{\gamma A}^{(12)}(0) + \\
& \quad +\lambda^{N-1}(1-\lambda^{N-1})\frac{X_{BA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta}X_{\delta A}^{(12)}(0)}\sum_{\gamma}S_{2\gamma A}^{(12)}X_{\gamma A}^{(12)}(0) - (1-\lambda^{N-1})S_{3BA}^{(12)}X_{BA}^{(12)}(0) - \\
& \quad -\lambda^{N-1}(1-\lambda^{A_i})S_{2BA}^{(12)}X_{BA}^{(12)}(0) = 0 \\
B_i(\nu)\frac{dX_A^{(1)}(0)}{dt} & = R\lambda^{N-1}(1-\lambda^{N-1}) - 2R_1(1-\lambda^{N-1+A_i})\sum_{\alpha}X_{\alpha B}^{(12)}(0) - \\
& \quad - (1-\lambda^{N-1})\left[\sum_{\alpha}S_{3AB}^{(12)}X_{\alpha B}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1}\sum_{\gamma}S_{2A\gamma}^{(12)}X_{A\gamma}^{(12)}(0)\right] - \\
& \quad -\lambda^{N-1}(1-\lambda^{A_i})\left[\sum_{\alpha}S_{2\alpha B}^{(12)}X_{\alpha B}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1}\sum_{\gamma}S_{1A\gamma}^{(12)}X_{A\gamma}^{(12)}(0)\right] = 0 \\
B_i(\nu)\frac{dX_B^{(1)}(0)}{dt} & = R\lambda^{N-1}(1-\lambda^{N-1}) - 2R_1(1-\lambda^{N-1+A_i})\sum_{\alpha}X_{\alpha A}^{(12)}(0) - \\
& \quad - (1-\lambda^{N-1})\left[\sum_{\alpha}S_{3\alpha A}^{(12)}X_{\alpha A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1}\sum_{\gamma}S_{2B\gamma}^{(12)}X_{B\gamma}^{(12)}(0)\right] - \\
& \quad -\lambda^{N-1}(1-\lambda^{A_i})\left[\sum_{\alpha}S_{2\alpha A}^{(12)}X_{\alpha A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1}\sum_{\gamma}S_{1B\gamma}^{(12)}X_{B\gamma}^{(12)}(0)\right] = 0 \\
& \quad \text{где } B_i(\nu) = \nu^{-1}(1-\lambda^{N-1+A_i}); \quad R_1 \equiv \frac{\nu_+}{\nu}q_2^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

Если сложить первые четыре уравнения системы (3.1.1), то они дадут следующее выражение:

$$\begin{aligned}
B_i\frac{d}{dt}\sum_{\alpha,\beta}X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) & = B_i\frac{d}{dt}X(0) = 2(1-\lambda^{N-1})(R\lambda^{N-1} - R_1) + \\
& +\lambda^{2N-1}(1-\lambda^{A_i})\sum_{\delta,\gamma}S_{1\delta\gamma}^{(12)}X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) + \lambda^{N-1}(1-\lambda^{N-1})\sum_{\delta,\gamma}S_{2\delta\gamma}^{(12)}X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) - \\
& \quad - (1-\lambda^{N-1})\sum_{\delta,\gamma}S_{3\delta\gamma}^{(12)}X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) + \lambda^{N-1}(1-\lambda^{A_i})\sum_{\delta,\gamma}S_{2\delta\gamma}^{(12)}X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = 0
\end{aligned} \tag{3.1.2}$$

Если сложить последние два уравнения системы (3.1.1), то они дадут аналогичный результат:

$$\begin{aligned}
B_i \frac{d}{dt} \sum_{\alpha} X_{\alpha}^{(12)}(0) &= B_i \frac{d}{dt} X(0) = 2(1 - \lambda^{N-1})(R \lambda^{N-1} - R_1) + \\
&+ \lambda^{2N-1}(1 - \lambda^{4i}) \sum_{\delta, \gamma} S_{1\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) - (1 - \lambda^{N-1}) \sum_{\delta, \gamma} S_{3\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) + \\
&+ \lambda^{N-1}(\lambda^{4i} - \lambda^{N-1}) \sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = 0
\end{aligned} \tag{3.1.3}$$

Таким образом, оказывается, что система трансцендентных уравнений (3.1.1) не является системой независимых функций $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, $(\alpha, \beta = A, B)$, λ и η и следовательно, не может дать нетривиальные решения.

Из дифференциально-разностного стационарного кинетического уравнения (2.4.2) может быть получена следующая система трансцендентных уравнений (см. Приложение II):

$$\begin{aligned}
A_i(\nu) \frac{dX_{AA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{4i}) \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0) - 2X_{AA}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ \frac{X_{AA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2B\gamma}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3B\gamma}^{(12)} \right] X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \\
&- \lambda^{N-1} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2AA}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3AA}^{(12)} \right] X_{AA}^{(12)}(0) = 0 \\
\\
A_i(\nu) \frac{dX_{BB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{4i}) \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0) - 2X_{BB}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ \frac{X_{BB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2A\gamma}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3A\gamma}^{(12)} \right] X_{A\gamma}^{(12)}(0) - \\
&- \lambda^{N-1} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2BB}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3BB}^{(12)} \right] X_{BB}^{(12)}(0) = 0 \\
\\
A_i(\nu) \frac{dX_{AB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{4i}) \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0) - 2X_{AB}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ \frac{X_{AB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2A\gamma}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3A\gamma}^{(12)} \right] X_{A\gamma}^{(12)}(0) - \\
&- \lambda^{N-1} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2AB}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3AB}^{(12)} \right] X_{AB}^{(12)}(0) = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_i(\nu) \frac{dX_{BA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{4i}) \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0) - 2X_{BA}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ \frac{X_{BA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2B\gamma}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3B\gamma}^{(12)} \right] X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \\
&- \lambda^{N-1} \left[(\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) S_{2BA}^{(12)} + (1 - \lambda^{N-1}) S_{3BA}^{(12)} \right] X_{BA}^{(12)}(0) = 0
\end{aligned} \tag{3.1.4}$$

$$\begin{aligned}
A_i(\nu) \frac{dX_A^{(1)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1}) - 2(1 - \lambda^{4i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha B}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ (1 - \lambda^{N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3A\gamma}^{(12)} X_{A\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{(12)} X_{A\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(0) \right] = 0 \\
A_i(\nu) \frac{dX_B^{(1)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1}) - 2(1 - \lambda^{4i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ (1 - \lambda^{N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3B\gamma}^{(12)} X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] + \\
&+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2B\gamma}^{(12)} X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] = 0
\end{aligned}$$

Если сложить первые четыре уравнения системы (3.1.4), то получим следующее выражение:

$$\begin{aligned}
A_i \frac{d}{dt} \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i) &= A_i \frac{d}{dt} X(K_i) = \\
&= -2R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1})^2 + (1 - \lambda^{N-1})^2 \sum_{\delta, \gamma} S_{3\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) + \\
&+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) (1 - \lambda^{N-1}) \sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = 0
\end{aligned} \tag{3.1.5}$$

Если сложить последние два уравнения системы (3.1.4), то получаем аналогичное соотношение:

$$\begin{aligned}
A_i \frac{d}{dt} \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i) &= A_i \frac{d}{dt} X(K_i) = \\
&= -2R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1})^2 + (1 - \lambda^{N-1})^2 \sum_{\delta, \gamma} S_{3\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) +
\end{aligned}$$

$$+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{A_i})(1 - \lambda^{N-1}) \sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(12)} X_{\delta\gamma}^{(12)}(0) = 0$$

Вследствие этого обстоятельства данная система не полна, а потому не может иметь совокупность нетривиальных решений для $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, $(\alpha, \beta = A, B)$, λ и η .

Если взять за основу дифференциально-разностное стационарное кинетическое уравнение (2.4.3), то можно получить следующую систему трансцендентных уравнений (см. Приложение III):

$$\begin{aligned} C_i(v) \frac{dX_A^{(1)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} X(0) - 2X_A^{(1)}(0) \right] + \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \\ &\quad - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(v) \frac{dX_B^{(1)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} X(0) - 2X_B^{(1)}(0) \right] + \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \\ &\quad - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(v) \frac{dX_{AA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0) - 2X_{AA}^{(12)}(0) \right] + \\ &\quad + \frac{X_{AA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2AA}^{(12)} X_{AA}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(v) \frac{dX_{BB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0) - 2X_{BB}^{(12)}(0) \right] + \\ &\quad + \frac{X_{BB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2BB}^{(12)} X_{BB}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(v) \frac{dX_{AB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0) - 2X_{AB}^{(12)}(0) \right] + \\ &\quad + \frac{X_{AB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2AB}^{(12)} X_{AB}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(v) \frac{dX_{BA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0) - 2X_{BA}^{(12)}(0) \right] + \\ &\quad + \frac{X_{BA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2BA}^{(12)} X_{BA}^{(12)}(0) = 0 \end{aligned} \tag{3.1.6}$$

В системе трансцендентных уравнений (3.1.6) 1-ое уравнение является суммой 4-го и 5-го уравнений этой же системы, а 2-ое может быть получено суммированием 3-го и 6-го уравнений. Следовательно, данная система (3.1.6) не является системой шести независимых уравнений, а потому не может

иметь совокупность нетривиальных решений. Условия нормировок для функций, фигурирующих в системе (3.1.1) следующие:

$$\sum_{\alpha,\beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = X_1(0) = \frac{1-\lambda^{N-1}}{1-\lambda^{N-1+\Delta_i}},$$

для соответствующих функций системы (3.1.4):

$$\sum_{\alpha,\beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = X_2(0) = \frac{1-\lambda^{N-1}}{1-\lambda^{\Delta_i}},$$

для этих же функций системы (3.1.6) есть:

$$\sum_{\alpha,\beta} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = X_3(0) = \frac{1-\lambda^{N-1}}{\lambda^{N-1}-\lambda^{\Delta_i}}.$$

Уравнения системы (2.5.1), содержащие функции $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, λ , η , не могут быть получены друг из друга посредством тождественных преобразований, а потому содержат нетривиальные решения, которые могут быть использованы для описания динамики роста и структуры переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций и сопутствующих ей процессов разупорядочения металлической кристаллической двухкомпонентной фазы стехиометрического состава с простой кубической решеткой. Ожидаемый процесс разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы, как показывают исследования, представленные в работах [30,47,65,67,68,70,73,86,87], сопровождается особенностями кинетики роста двухкомпонентной матрицы при ее формировании из паро-газовых смесей или двухкомпонентных металлических расплавов.

Эти особенности кинетики роста двухкомпонентной металлической кристаллической фазы из соответствующих двухкомпонентных жидких расплавов в области конечных переохлаждений кристаллизующейся системы могут быть описаны при наличии переходной двухфазной области, разделяющей макроскопические соприкасающиеся фазы – расплав и кристалл. Подобные кинетические особенности процессов кристаллизации исходных паро-газовых или жидких двухкомпонентных систем зависят с одной стороны от термодинамических условий самой кристаллизации (переохлаждения расплавов, энергий связей частиц или мономеров роста в

приближении ближайших соседей), а с другой стороны от структуры и размеров переходной двухфазной зоны (ПДЗ). Модель переходной двухфазной зоны (ПДЗ) для случая кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов в пространстве концентраций мономеров роста различных агрегатных состояний, описанная выше, позволяет качественно и количественно описать подобные кинетические особенности роста кристаллической двухкомпонентной матрицы стехиометрического состава с простой кубической решеткой.

Условия совместности всех трех выражений для нормировок $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, фигурирующих в трансцендентных уравнениях (3.1.1), (3.1.4) и (3.1.6), требуют выполнения двух условий $\lambda \sim \lambda_0 = 1$ и $\Delta_i \gg N^{-1}$. Используя правило Лопиталья, можно показать, что эта совместность требует равенства:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1} X_1(0) = \lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1} X_2(0) = \lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1} X_3(0) = \frac{N^{-1}}{\Delta_i}$$

(при $\Delta_i \gg N^{-1}$) для всех $i = 1, \dots, n_0 - 1$.

3.2 Определение кинетики кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны

В модели переходной двухфазной зоны (ПДЗ) пространства концентраций системы двухкомпонентный металлический расплав-кристалл процесс ее эволюции во времени можно рассматривать как совокупность элементарных актов обмена мономерами роста между соприкасающимися двумя массивными фазами — расплавом и кристаллом. Модель ПДЗ, представленная на рис. 2.1 и созданная за счет спонтанных флуктуаций мономеров роста твердого состояния в конечном числе моноатомной толщины слоев n_0 с ограниченным спектром концентраций твердой фазы в этих слоях, имеет своим аналогом модель «шероховатой» ступени с изломами на поверхности кристалла Коссея. Подобно росту кристалла Коссея, где обмен частицами между соприкасающимися фазами происходит

у изломов на ступени граничной поверхности (см. рис. 1.2 – 1.5), эволюция ПДЗ (изменение ее агрегатного состояния во времени) может быть представлена как совокупность элементарных актов обмена мономерами роста разных сортов и принадлежащих разным агрегатным состояниям независимым образом в каждом из n_0 моноатомной толщины столбцов границы раздела фаз расплав-кристалл (см. рис. 1.2). Очевидно подобная эволюция ПДЗ может быть охарактеризована скоростью изменения ее агрегатного состояния, которая учитывает особенности формы самой ПДЗ (ее «ступенчатый» вид), а также состав мономеров роста в случае двухкомпонентной системы и температуру кристаллизующегося двухкомпонентного расплава (его переохлаждение). Учитывая сходство модели ПДЗ в пространстве концентраций мономеров роста (ее «ступенчатый» вид) со схемой «шероховатой» ступени на поверхности кристалла Коссея, на языке функций $X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1})$, $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ и частот обмена мономерами роста между соприкасающимися фазами - двухкомпонентный расплав-кристалл $-\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1})$, $\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ скорость эволюции переходной двухфазной зоны (ПДЗ) можно записать в общем виде следующим образом:

$$\begin{aligned}
 V = \sum_{i=1}^{n_0} V_i, \text{ где} \\
 V_i = \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) - \\
 - \sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})
 \end{aligned} \tag{3.2.1}$$

Здесь частоты отрыва и присоединения мономеров роста, учитывающие структуру переходной области и состав взаимодействующих мономеров роста в приближении ближайших соседей, определены в

соответствии с формулами (2.3.2) и (2.3.4) соответственно. Полный вывод для так называемой приведенной скорости эволюции ПДЗ приведен в Приложении IV.

С точки зрения структуры ПДЗ из всех дифференциально-разностных стационарных кинетических уравнений (3.1.1), (3.1.4) и (3.1.6) самым общим является первое, допускающее следующие условия на высоты изломов $K_i \leq 0$, $K_{i+1} \leq 0$ при одновременном сохранении «ступенчатой» формы переходной двухфазной области на стыке двухкомпонентного расплава и кристалла. По этой причине пределы суммирования по величинам изломов в определении скорости эволюции ПДЗ совпадают с соответствующими пределами, фигурирующими в уравнении (3.1.1).

Определение скорости эволюции ПДЗ (3.2.1) можно рассматривать в качестве скорости роста ПДЗ, усредненной по структуре переходной области (высотам изломов границы раздела фаз) и составу частиц (мономеров роста) двухкомпонентной системы расплав-кристалл. Условие совместности всех функций $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, фигурирующих во всех уравнениях системы (2.5.1), а также функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ при $j = 1$, $k = 2$, определяющих среднюю скорость кристаллизации ПДЗ, требует переход параметра «шероховатости» λ к единице ($\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1$) при одновременном соотношении $\Delta_i \gg N^{-1}$. В таком случае получаем следующее соотношение для i -ой компоненты средней скорости кристаллизации $\langle V_i \rangle$:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1} \langle V_i \rangle = 2 \left[\frac{R\Delta_i}{N^{-1} + \Delta_i} + \frac{R_1 N^{-1}}{N^{-1} + \Delta_i} + \frac{R\Delta_i}{N^{-1} - \Delta_i} - \frac{RN^{-1}}{\Delta_i} \right] \quad (3.2.2)$$

Условие кинетического равновесия системы 50% двухкомпонентный металлический расплав-кристалл $\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1} \langle V_i \rangle = 0$ приводит к следующему

уравнению для определения равновесного значения параметра $q_1 = q_2^{\frac{1}{2n}}$, связанного с температурой кинетического равновесия T_e согласно формуле

$q_{1e} = \exp \left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_e} \right]$ (постоянная Больцмана принята равной единице $K_B = 1$):

$$R_1 \Delta_i (\Delta_i - N^{-1}) - R(3\Delta_i^2 - N^{-2}) = 0. \quad (3.2.3)$$

Предполагая значительную степень «шероховатости» в точке кинетического равновесия растущей граничной поверхности раздела системы расплав-кристалл (высокие температуры, когда, согласно классическим работам [16,17], растущая поверхность «шероховата»), что в модели ПДЗ эквивалентно условию $\Delta_i = \langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle = |K_i + K_{i+1}| \gg N^{-1}$, имеем следующую оценку для равновесного параметра $q_{1e} = \left(\frac{1}{3} \right)^{1/n}$, что следует из уравнения $R_1 - 3R = 0$, вытекающего из соотношения (3.2.3) при оговоренном условии. При частном значении числа $n = 1/2$ имеем следующее выражение для температуры кинетического равновесия T_e системы 50% двухкомпонентный металлический расплав-кристалл:

$$q_{1e} = 0,11; T_e = -\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{\ln 0,11} = 0,45\varepsilon_{AA}^{11}.$$

Таким образом, в модели кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов с учетом «ступенчатой» формы ПДЗ и при наличии ограничений на энергии взаимодействия двух ближайших частиц (мономеров роста в модели ПДЗ) в виде соотношений (2.3.3) температура кинетического равновесия системы двухкомпонентный расплав-кристалл не зависит от частотных факторов \mathbf{v}_+ и \mathbf{v}_- , характеризующих колебания около положений равновесия мономеров роста в расплаве и кристаллической фазе. Температура кинетического равновесия T_e также не зависит от числа $m > 1$, характеризующего отличие энергий взаимодействия в кристаллическом состоянии двух ближайших односортовых мономеров роста от соответствующих энергий мономеров роста разных сортов. Для оценок

температур кинетического равновесия T_e , полученных в настоящем исследовании, необходимые величины энергий взаимодействия двух ближайших односортовых частиц (мономеров роста в модели ПДЗ) могут быть получены через знание величин упругих силовых констант, характеризующих потенциальную энергию связи двух соседних частиц и определяемых для случаев простых кубических решеток в приближении Борна-Кармана (см. [88]), либо через наличие экспериментальных данных этих энергий для конкретных металлов. Для оценок соответствующих энергий взаимодействия двух односортовых частиц можно использовать также квантово-механические методы, основанные на применении различных теорий возмущения, описанных в работе [89]. Приведенная при вышеупомянутых приближениях оценка параметра q_{1e} , связанного с температурой кинетического равновесия системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл, означает, что при достижении кристаллизующейся системой данного параметра (данной температуры T_e) доли кристаллической двухкомпонентной фазы и жидкой в конечной области, охватываемой ПДЗ и состоящей из конечного числа слоев, остаются неизменными даже при различных концентрациях мономеров роста различных агрегатных состояний в каждом из n_0 моноатомной толщины слоев переходной межфазной области.

3.3 Решение системы стационарных кинетических уравнений для полностью разупорядоченной двухкомпонентной металлической фазы в модели переходной двухфазной зоны

Система шести независимых трансцендентных математических уравнений (2.5.1), записанная из двух независимых кинетических уравнений (2.4.2) и (2.4.3) для двухфазной комбинации - **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл стехиометрического состава с простой

кубической решеткой – в силу свойств инвариантности функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ и коэффициентов $S_{p\alpha\beta}^{(12)}$ ($p = 1, 2, 3$) относительно одновременных преобразований $A \rightleftharpoons B$, $1 \rightleftharpoons 2$, при значении параметра дальнего порядка $\eta = 0$ (полностью разупорядоченная кристаллическая фаза) эквивалентна группе трех независимых соотношений:

$$\begin{aligned} A_i^{[0]}(\nu) \frac{dX_A^{[0](1)}(K_i)}{dt} = \\ = R\lambda^{[0]N-1} \left[\lambda^{[0]N-1} (1 - \lambda^{[0]N-1}) - 2(1 - \lambda^{[0]A_i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha B}^{[0](12)}(0) \right] + \\ + (1 - \lambda^{[0]N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0) - \lambda^{[0]N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha B}^{[0](12)} X_{\alpha B}^{[0](12)}(0) \right] + \\ + (\lambda^{[0]N-1} - \lambda^{[0]A_i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0) - \lambda^{[0]N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha B}^{[0](12)} X_{\alpha B}^{[0](12)}(0) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

$$\begin{aligned} C_i^{[0]}(\nu) \frac{dX_{AA}^{[0](12)}(K_i)}{dt} = R\lambda^{[0]N-1} \left[\lambda^{[0]N-1} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0) - 2X_{AA}^{[0](12)}(0) \right] + \\ + \frac{X_{AA}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{[0](12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{[0](12)} X_{\gamma A}^{[0](12)}(0) - \lambda^{[0]N-1} S_{2AA}^{[0](12)} X_{AA}^{[0](12)}(0) = 0 \\ C_i^{[0]}(\nu) \frac{dX_{AB}^{[0](12)}(K_i)}{dt} = R\lambda^{[0]N-1} \left[\lambda^{[0]N-1} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0) - 2X_{AB}^{[0](12)}(0) \right] + \\ + \frac{X_{AB}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{[0](12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{[0](12)} X_{\gamma B}^{[0](12)}(0) - \lambda^{[0]N-1} S_{2AB}^{[0](12)} X_{AB}^{[0](12)}(0) = 0 \end{aligned}$$

Фигурирующие в системе уравнений (3.3.1) функции распределения $X_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0)$ и коэффициенты $S_{p\alpha\beta}^{[0](12)}$ ($p = 2, 3$) отвечают следующим соотношениям и условию свертки для полностью разупорядоченной фазы:

$$\begin{aligned} X_{AA}^{[0](12)}(0) \equiv X_{AA}^{(12)}(0)[q_1, 0] = X_{BB}^{[0](12)}(0) \equiv X_{BB}^{(12)}(0)[q_1, 0], \\ X_{AB}^{[0](12)}(0) \equiv X_{AB}^{(12)}(0)[q_1, 0] = X_{BA}^{[0](12)}(0) \equiv X_{BA}^{(12)}(0)[q_1, 0], \\ \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0) = 2[X_{AA}^{[0](12)}(0) + X_{AB}^{[0](12)}(0)], \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

$$\begin{aligned} S_{2AA}^{[0](12)} \equiv S_{2AA}^{(12)}[q_1, 0] = S_{2BB}^{[0](12)} \equiv S_{2BB}^{(12)}[q_1, 0] = q_1^{m+2}, \\ S_{2AB}^{[0](12)} \equiv S_{2AB}^{(12)}[q_1, 0] = S_{2BA}^{[0](12)} \equiv S_{2BA}^{(12)}[q_1, 0] = q_1^{2m+1}, \\ S_{3AA}^{[0](12)} \equiv S_{3AA}^{(12)}[q_1, 0] = S_{3BB}^{[0](12)} \equiv S_{3BB}^{(12)}[q_1, 0] = q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)}, \\ S_{3AB}^{[0](12)} \equiv S_{3AB}^{(12)}[q_1, 0] = S_{3BA}^{[0](12)} \equiv S_{3BA}^{(12)}[q_1, 0] = q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)}, \end{aligned}$$

где целое число m фигурирует в соотношении $\varepsilon_{AB}^{11} = m\varepsilon_{AA}^{11}$.

Полученные из системы уравнений (2.5.1) соотношения (2.5.2) и (2.5.3) с учетом их совместности и условия нормировки для полностью разупорядоченной фазы ($\eta = 0$) в виде

$$\sum_{\alpha,\beta} X_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0) = X^{[0]}(0) = \frac{1-\lambda^{[0]N^{-1}}}{\lambda^{[0]N^{-1}}-\lambda^{[0]\Delta_i}}$$

дают следующую систему уравнений для искоемых функций $X_{AA}^{[0](12)}(0)$ и $X_{AB}^{[0](12)}(0)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_1^{m+2} X_{AA}^{[0](12)}(0) + q_1^{2m+1} X_{AB}^{[0](12)}(0) = R\lambda^{[0]N^{-1}} \frac{1-\lambda^{[0]N^{-1}}}{\lambda^{[0]N^{-1}}-\lambda^{[0]\Delta_i}} \\ i = 1, 2 \dots n_0 - 1 \\ X_{AA}^{[0](12)}(0) + X_{AB}^{[0](12)}(0) = \frac{1}{2} \frac{1-\lambda^{[0]N^{-1}}}{\lambda^{[0]N^{-1}}-\lambda^{[0]\Delta_i}} \end{array} \right. \quad (3.3.3)$$

Решения системы (3.3.3) есть:

$$X_{AA}^{[0](12)}(0) = \left(\frac{1-\lambda^{[0]N^{-1}}}{\lambda^{[0]N^{-1}}-\lambda^{[0]\Delta_i}} \right) \frac{(R\lambda^{[0]N^{-1}} - \frac{1}{2}q_1^{2m+1})}{q_1^{m+2}(1-q_1^{m-1})} \quad (3.3.4)$$

$$X_{AB}^{[0](12)}(0) = \left(\frac{1-\lambda^{[0]N^{-1}}}{\lambda^{[0]N^{-1}}-\lambda^{[0]\Delta_i}} \right) \frac{\left(\frac{1}{2}q_1^{m+2} - R\lambda^{[0]N^{-1}} \right)}{q_1^{m+2}(1-q_1^{m-1})}$$

Условия совместности функций распределения $X_1(0)$ и $X_3(0)$, отвечающих разным кинетическим уравнениям, в виде перехода к $\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0 = 1} m$ и соотношения $\Delta_i \gg N^{-1}$ ($i = 1, 2 \dots n_0 - 1$) для полностью разупорядоченной фазы приводят к следующим выражениям:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{AA}^{[0](12)}(0) = \lim_{\lambda^{[0]} \rightarrow 1} X_{AA}^{(12)}(0)[q_1, 0] \approx \frac{N^{-1}(R - \frac{1}{2}q_1^{2m+1})}{(\Delta_i - N^{-1})q_1^{m+2}(1 - q_1^{m-1})} \\ X_{AB}^{[0](12)}(0) = \lim_{\lambda^{[0]} \rightarrow 1} X_{AB}^{(12)}(0)[q_1, 0] \approx \frac{N^{-1}(\frac{1}{2}q_1^{2m+1} - R)}{(\Delta_i - N^{-1})q_1^{m+2}(1 - q_1^{m-1})} \end{array} \right. \quad (3.3.5)$$

$$\lambda^{[0]} \approx 1; \eta = 0.$$

Полученные величины (3.3.5) в указанных приближениях отвечают всем уравнениям системы (3.3.1), записанной для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы стехиометрического состава с простой кубической решеткой. Эти же результаты применимы и в случае определения кинетики роста двухкомпонентной кристаллической фазы из **50%** металлических расплавов, когда средняя скорость эволюции переходной двухфазной зоны в пространстве концентраций определена согласно уравнениям (3.2.1). Выражения (3.3.5) будут использованы ниже для определения условий и температур разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы и кинетических особенностей роста двухкомпонентного кристалла из соответствующих расплавов в окрестности температур разупорядочения.

3.4 Исследование решений системы стационарных кинетических уравнений в области температуры разупорядочения двухкомпонентной кристаллической металлической фазы с простой кубической решеткой в приближении Брэгга-Вильямса

Если взять за основу систему трансцендентных кинетических уравнений (2.5.1), полученную из стационарных дифференциально-разностных уравнений (2.4.2) и (2.4.3), то следуя методике работ [67, 70, 72, 73], рассмотрим решение этой системы в окрестности температуры разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы с простой кубической решеткой. С этой целью введем совокупность малых параметров

ΔX_i ($i = 1, \dots, 5$), характеризующих отклонения неизвестных функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)[q_1, \eta](\alpha, \beta = A, B)$, $\lambda(q_1, \eta)$ от их значений $X_{\alpha\beta}^{[0](12)}(0)$, $\lambda^{[0]}$, определенных для полностью разупорядоченной двухкомпонентной кристаллической фазы, т.е. величин (3.3.5). Полагая

$$\begin{aligned}\Delta x_1 &= X_{AA}^{(12)}(0) - X_{AA}^{[0](12)}(0), \Delta x_2 = X_{AB}^{(12)}(0) - X_{AB}^{[0](12)}(0), \\ \Delta x_3 &= X_{BA}^{(12)}(0) - X_{AB}^{[0](12)}(0), \Delta x_4 = X_{BB}^{(12)}(0) - X_{AA}^{[0](12)}(0), \\ \Delta x_5 &= \lambda^{[0]} - \lambda,\end{aligned}$$

где все $\Delta x_i \ll 1$, $\eta \ll 1$, ($i = 1, \dots, 5$), коэффициенты $S_{\rho\alpha\beta}^{(12)}(\rho = 2, 3)$, фигурирующие в уравнениях системы (2.5.1), следующим образом зависят от параметра дальнего порядка η :

$$\begin{aligned}S_{2AA}^{(12)} &= S_{2AA}^{[0](12)}(1 - \beta_0), S_{2AB}^{(12)} = S_{2AB}^{[0](12)}(1 + \beta_0), \\ S_{2BA}^{(12)} &= S_{2AB}^{[0](12)}(1 - \beta_0), S_{2BB}^{(12)} = S_{2AA}^{[0](12)}(1 + \beta_0), \\ \text{где } S_{2AA}^{[0](12)} &= S_{2BB}^{[0](12)} = q_1^{m+2}, S_{2AB}^{[0](12)} = S_{2BA}^{[0](12)} = q_1^{2m+1},\end{aligned}\tag{3.4.1}$$

$$\begin{aligned}S_{3AA}^{(12)} &= S_{3AA}^{[0](12)}\left(1 - \frac{3}{2}\beta_0\right), S_{3AB}^{(12)} = S_{3AB}^{[0](12)}\left(1 + \frac{3}{2}\beta_0\right), \\ S_{3BA}^{(12)} &= S_{3AB}^{[0](12)}\left(1 - \frac{3}{2}\beta_0\right), S_{3BB}^{(12)} = S_{3AA}^{[0](12)}\left(1 + \frac{3}{2}\beta_0\right), \\ \text{где } S_{3AA}^{[0](12)} &= S_{3BB}^{[0](12)} = q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)}, S_{3AB}^{[0](12)} = S_{3BA}^{[0](12)} = q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)}, \\ \text{где } |\beta_0| &= |(m-1)\ell n q_1|\eta \ll 1.\end{aligned}$$

Линеаризация системы независимых трансцендентных уравнений (2.5.1) относительно малых параметров $\Delta x_i \ll 1$ ($i = 1, \dots, 5$) и β_0 приводит к следующей системе шести однородных линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \alpha_{11}\Delta x_1 + \alpha_{12}\Delta x_2 & + \alpha_{14}\Delta x_4 + \alpha_{15}\Delta x_5 - \alpha_{16}\beta_0 = 0 \\ \alpha_{14}\Delta x_1 & + \alpha_{12}\Delta x_3 + \alpha_{11}\Delta x_4 + \alpha_{15}\Delta x_5 + \alpha_{16}\beta_0 = 0 \\ \alpha_{31}\Delta x_1 + \alpha_{32}\Delta x_2 + \alpha_{33}\Delta x_3 & + \alpha_{35}\Delta x_5 + \alpha_{36}\beta_0 = 0 \\ & \alpha_{33}\Delta x_2 + \alpha_{32}\Delta x_3 + \alpha_{31}\Delta x_4 + \alpha_{35}\Delta x_5 - \alpha_{36}\beta_0 = 0 \\ \alpha_{32}\Delta x_1 + \alpha_{52}\Delta x_2 & + \alpha_{54}\Delta x_4 + \alpha_{55}\Delta x_5 + \alpha_{56}\beta_0 = 0 \\ \alpha_{54}\Delta x_1 & + \alpha_{52}\Delta x_3 + \alpha_{32}\Delta x_4 + \alpha_{55}\Delta x_5 - \alpha_{56}\beta_0 = 0, \end{cases} \quad (3.4.2)$$

где коэффициенты α_{ij} , фигурирующие в уравнениях системы (3.4.2), описываются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= (1 - \lambda^{[0]N^{-1}})S_{3AA}^{[0](12)} + (\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i})S_{2AA}^{[0](12)}; \\ \alpha_{12} &= (1 - \lambda^{[0]N^{-1}})^2 S_{3AB}^{[0](12)} + (1 - \lambda^{[0]N^{-1}})(\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i}) - \\ &\quad - 2R\lambda^{[0]N^{-1}}(1 - \lambda^{[0]N^{-1}}); \\ \alpha_{14} &= -2R\lambda^{[0]N^{-1}}(1 - \lambda^{[0]\Delta_i}) - \lambda^{[0]N^{-1}}(1 - \lambda^{[0]N^{-1}})S_{3AA}^{[0](12)} - \\ &\quad - \lambda^{[0]N^{-1}}(\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i})S_{2AA}^{[0](12)}; \\ \alpha_{15} &= -RN^{-1}\lambda^{[0]2N^{-1}-1} [2(1 - \lambda^{[0]N^{-1}}) - \lambda^{[0]N^{-1}}] - \\ &\quad - 2R\lambda^{[0]N^{-1}}[\lambda^{[0]\Delta_i}(\Delta_i + N^{-1}) - N^{-1}] \sum_{\gamma} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0) + \\ &\quad + 2N^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1}(1 - \lambda^{[0]N^{-1}}) \sum_{\gamma} S_{3A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0) + \\ &\quad + N^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1}(\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i}) - \\ &\quad - (1 - \lambda^{[0]N^{-1}})(N^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1} - \Delta_i\lambda^{[0]\Delta_i-1}) \sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0); \\ \alpha_{16} &= \frac{3}{2}(1 - \lambda^{[0]N^{-1}})S_{3AA}^{[0](12)} X_{AA}^{[0](12)}(0) + \\ &\quad + \frac{3}{2}(1 - \lambda^{[0]N^{-1}})\lambda^{[0]N^{-1}} \sum_{\gamma} S_{3A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0) + \\ &\quad + (\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i})S_{2AA}^{[0](12)} X_{AA}^{[0](12)}(0) - \\ &\quad - (\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i})S_{2AB}^{[0](12)} X_{AB}^{[0](12)}(0) + \\ &\quad + (\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i})\lambda^{[0]N^{-1}} \sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{31} &= R\lambda^{[0]N^{-1}}(\lambda^{[0]N^{-1}} - 2) - \lambda^{[0]N^{-1}}S_{2AA}^{[0](12)} + \\
&\quad + \frac{S_{2AA}^{[0](12)} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0) + X_{AB}^{[0](12)}(0) \sum_{\delta} S_{2A\delta}^{[0](12)} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)}{\left(\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)\right)^2}; \\
\alpha_{32} &= R\lambda^{[0]N^{-1}}; \\
\alpha_{33} &= \left(\frac{X_{AA}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)}\right)^2 \left(S_{2AB}^{[0](12)} - S_{2AA}^{[0](12)}\right); \\
\alpha_{35} &= 2RN^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1} \left(X_{AA}^{[0](12)}(0) - \lambda^{[0]N^{-1}} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)\right) + \\
&\quad + N^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1} S_{2AA}^{[0](12)} X_{AA}^{[0](12)}(0); \\
\alpha_{36} &= X_{AA}^{[0](12)}(0) \left[\lambda^{[0]N^{-1}} S_{2AA}^{[0](12)} - \frac{\sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)}\right]; \\
\alpha_{52} &= R\lambda^{[0]N^{-1}}(\lambda^{[0]N^{-1}} - 2) - \lambda^{[0]N^{-1}}S_{2AB}^{[0](12)} + \\
&\quad + \frac{S_{2AB}^{[0](12)} X_{AB}^{[0](12)}(0) \sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0) + X_{AA}^{[0](12)}(0) \sum_{\delta} S_{2A\gamma}^{[0](12)} X_{A\gamma}^{[0](12)}(0)}{\left(\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)\right)^2}; \\
\alpha_{54} &= \left(\frac{X_{AB}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)}\right)^2 \left(S_{2AA}^{[0](12)} - S_{2AB}^{[0](12)}\right); \\
\alpha_{55} &= 2RN^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1} \left(X_{AB}^{[0](12)}(0) - \lambda^{[0]N^{-1}} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)\right) + \\
&\quad + N^{-1}\lambda^{[0]N^{-1}-1} S_{2AB}^{[0](12)} X_{AB}^{[0](12)}(0); \\
\alpha_{56} &= \frac{X_{AB}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)} (1 - \lambda^{[0]N^{-1}}) S_{2AB}^{[0](12)} X_{AB}^{[0](12)}(0) + \\
&\quad + \frac{X_{AB}^{[0](12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{A\delta}^{[0](12)}(0)} X_{AA}^{[0](12)}(0) \left(S_{2AA}^{[0](12)} - \lambda^{[0]N^{-1}} S_{2AB}^{[0](12)}\right).
\end{aligned}
\tag{3.4.3}$$

Уравнения линейной алгебраической системы (3.4.2) сохраняют свойства симметрии исходной системы трансцендентных уравнений (2.5.1),

которая инвариантна относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$, т.е. пары уравнений 1-е и 2-е, 3-е и 4-е, 5-е и 6-е переходят друг в друга. С учетом свойств симметрии функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)(\alpha, \beta = A, B)$ и параметра λ :

$$\begin{aligned} X_{AA}^{(12)}(0)[q_1, -\eta] &= X_{BB}^{(12)}(0)[q_1, \eta], \\ X_{AB}^{(12)}(0)[q_1, -\eta] &= X_{BA}^{(12)}(0)[q_1, \eta], \\ \lambda(\eta) &= \lambda(-\eta), \end{aligned}$$

что характерно для 50% двухкомпонентных металлических систем, малые параметры Δx_i ($i = 1, \dots, 5$), фигурирующие в уравнениях системы (3.4.2), можно представить в виде следующих разложений по степеням малого параметра $\eta \ll 1$ с точностью до членов $\sim \eta^3$ (так называемое квази-приближение Брэгга-Вильямса) при наличии очевидных соответствий $\Delta x_1 \rightleftharpoons \Delta x_4$, $\Delta x_2 \rightleftharpoons \Delta x_3$, $\Delta x_5 = inv, \beta_0 \rightarrow -\beta_0$ при преобразовании $\eta \rightarrow -\eta$:

$$\Delta x_1 \simeq a_1 \eta + b_1 \eta^2 + c_1 \eta^3, \Delta x_2 \simeq a_2 \eta + b_2 \eta^2 + c_2 \eta^3, \quad (3.4.4)$$

$$\Delta x_3 \simeq -a_2 \eta + b_2 \eta^2 - c_2 \eta^3, \Delta x_4 \simeq -a_1 \eta + b_1 \eta^2 - c_1 \eta^3, \Delta x_5 = b_3 \eta,$$

где $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, b_3$ — некоторые константы.

В рассмотренных приближениях Брэгга-Вильямса после вычитания 2-го уравнения из 1-го системы (3.4.2) и операции деления разности на $|(m-1)\ln q_1|$ можно получить следующее уравнение 3-ей степени относительно параметра η :

$$A_1 \eta + K_1 \eta^3 = 0 \quad (3.4.5)$$

где $A_1 = (\alpha_{11} - \alpha_{14})a_1^\Pi + \alpha_{12}a_2^\Pi - \alpha_{16}$, $K_1 = (\alpha_{11} - \alpha_{14})c_1^\Pi + \alpha_{12}c_2^\Pi$

$$\begin{aligned} a_1^\Pi &\equiv \frac{a_1}{|(m-1)\ln q_1|}, a_2^\Pi \equiv \frac{a_2}{|(m-1)\ln q_1|}, \\ c_1^\Pi &\equiv \frac{c_1}{|(m-1)\ln q_1|}, c_2^\Pi \equiv \frac{c_2}{|(m-1)\ln q_1|}. \end{aligned}$$

После аналогичных операций 3-е и 4-е уравнения системы (3.4.2) можно привести к виду:

$$A_2\eta + K_2\eta^3 = 0,$$

где $A_2 = \alpha_{31}a_1^\Pi + (\alpha_{32} - \alpha_{33})a_2^\Pi + \alpha_{36}$, $K_2 = \alpha_{31}c_1^\Pi + (\alpha_{32} - \alpha_{33})c_2^\Pi$,

а уравнения 5-е и 6-е приводят к соотношению:

$$A_3\eta + K_3\eta^3 = 0,$$

где $A_3 = (\alpha_{32} - \alpha_{54})a_1^\Pi + \alpha_{52}a_2^\Pi + \alpha_{56}$, $K_3 = (\alpha_{32} - \alpha_{54})c_1^\Pi + \alpha_{52}c_2^\Pi$.

После деления полученных соотношений на $\eta \neq 0$ совместность функций

$$\begin{aligned} f_1(\eta) = A_1\eta + K_1\eta^3 = 0, \quad f_2(\eta) = A_2\eta + K_2\eta^3 = 0, \\ f_3(\eta) = A_3\eta + K_3\eta^3 = 0, \end{aligned}$$

выражаемая в виде равенств нулю соответствующих результатов:

$$\begin{aligned} R_1[f_1, f_3] &= \begin{vmatrix} K_1 & 0 & A_1 & 0 \\ 0 & K_1 & 0 & A_1 \\ K_3 & 0 & A_3 & 0 \\ 0 & K_3 & 0 & A_3 \end{vmatrix} = (K_1A_3 - A_1K_3)^2 = 0, \\ R_2[f_2, f_3] &= \begin{vmatrix} K_2 & 0 & A_2 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 & A_2 \\ K_3 & 0 & A_3 & 0 \\ 0 & K_3 & 0 & A_3 \end{vmatrix} = (K_2A_3 - A_2K_3)^2 = 0, \\ R_3[f_1, f_2] &= \begin{vmatrix} K_1 & 0 & A_1 & 0 \\ 0 & K_1 & 0 & A_1 \\ K_2 & 0 & A_2 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 & A_2 \end{vmatrix} = (K_1A_2 - A_1K_2)^2 = 0, \end{aligned}$$

при условиях $K_2 \neq 0, K_3 \neq 0$ приводит к следующим соотношениям:

$\frac{A_1}{A_3} = \frac{K_1}{K_3} = \Omega_1$, $\frac{A_2}{A_3} = \frac{K_2}{K_3} = \Omega_2$, $\frac{A_1}{A_2} = \frac{K_1}{K_2} = \Omega_3$, где $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ — новые неизвестные величины. Полученные выражения приводят к двум неоднородным алгебраическим системам уравнений относительно неизвестных $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$:

$$\begin{cases} A_1 - \Omega_1 A_3 = 0 \\ A_2 - \Omega_2 A_3 = 0 \\ A_1 - \Omega_3 A_2 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} K_1 - \Omega_1 K_3 = 0 \\ K_2 - \Omega_2 K_3 = 0 \\ K_1 - \Omega_3 K_2 = 0, \end{cases} \quad (3.4.6)$$

в каждом из которых независимыми уравнениями являются лишь два.

Решения каждой из систем (3.4.6) есть соответственно:

$$\Omega_1 = \frac{(\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{14})a_1^{\Pi} - \alpha_{16}}{(\alpha_{32} - \alpha_{52} - \alpha_{54})a_1^{\Pi} + \alpha_{56}}; \Omega_2 = \frac{(\alpha_{31} - \alpha_{32} - \alpha_{33})a_1^{\Pi} + \alpha_{36}}{(\alpha_{32} - \alpha_{52} - \alpha_{54})a_1^{\Pi} + \alpha_{56}}; \Omega_3 = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \quad (3.4.7)$$

$$\Omega_1 = \frac{(\alpha_{11} - \alpha_{14})c_1^{\Pi} + \alpha_{12}c_2^{\Pi}}{(\alpha_{32} - \alpha_{54})c_1^{\Pi} + \alpha_{52}c_2^{\Pi}}; \Omega_2 = \frac{\alpha_{31}c_1^{\Pi} + (\alpha_{32} - \alpha_{33})c_2^{\Pi}}{(\alpha_{32} - \alpha_{54})c_1^{\Pi} + \alpha_{52}c_2^{\Pi}}; \Omega_3 = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$$

Адекватность величин Ω_1 и Ω_2 , получаемых из систем уравнений (3.4.6), приводит к соотношению после введения новой неизвестной константы $c^{\Pi} \equiv \frac{c_1^{\Pi}}{c_2^{\Pi}}$.

$$\frac{(\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{14})a_1^{\Pi} - \alpha_{16}}{(\alpha_{32} - \alpha_{52} - \alpha_{54})a_1^{\Pi} + \alpha_{56}} = \frac{(\alpha_{11} - \alpha_{14})c^{\Pi} + \alpha_{12}}{(\alpha_{32} - \alpha_{54})c^{\Pi} + \alpha_{52}}; \quad (3.4.8)$$

$$\frac{(\alpha_{31} - \alpha_{32} + \alpha_{33})a_1^{\Pi} + \alpha_{36}}{(\alpha_{32} - \alpha_{52} - \alpha_{54})a_1^{\Pi} + \alpha_{56}} = \frac{\alpha_{31}c^{\Pi} + \alpha_{32} - \alpha_{33}}{(\alpha_{32} - \alpha_{54})c^{\Pi} + \alpha_{52}}$$

Результат деления 1-го из соотношений (3.4.8) на 2-ое и само 1-ое соотношение приводят к следующим двум неоднородным уравнениям относительно неизвестной величины c^{Π} :

$$\begin{aligned} f(c^{\Pi}) = & \{[(\alpha_{11} - \alpha_{14})\alpha_{52} - \alpha_{12}(\alpha_{32} - \alpha_{54})]a_1^{\Pi} - \\ & - [\alpha_{16}(\alpha_{32} - \alpha_{54}) + \alpha_{56}(\alpha_{11} - \alpha_{14})]\}c^{\Pi} + \\ & + [(\alpha_{11} - \alpha_{14})\alpha_{52} - \alpha_{12}(\alpha_{32} - \alpha_{54})]a_1^{\Pi} - (\alpha_{12}\alpha_{56} + \alpha_{16}\alpha_{52}) = 0 \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

$$\begin{aligned} g(c^{\Pi}) = & \{[(\alpha_{32} - \alpha_{33})(\alpha_{11} - \alpha_{14}) - \alpha_{12}\alpha_{31}]a_1^{\Pi} - \\ & - [\alpha_{16}\alpha_{31} + \alpha_{36}(\alpha_{11} - \alpha_{14})]\}c^{\Pi} + \\ & + [(\alpha_{11} - \alpha_{14})(\alpha_{32} - \alpha_{33}) - \alpha_{12}\alpha_{31}]a_1^{\Pi} - \alpha_{12}\alpha_{36} - \alpha_{16}(\alpha_{32} - \alpha_{33}) = 0 \end{aligned}$$

Совместность уравнений $f(c^{\Pi}) = 0$, $g(c^{\Pi}) = 0$ относительно неизвестной величины c^{Π} , выражаемая в виде равенства нулю результата $R[f(c^{\Pi}), g(c^{\Pi})] = 0$, совместно с полученным в Приложении V условием инвариантности средней скорости кристаллизации ПДЗ относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$ дают выражение для констант a_1^{Π} , a_2^{Π} :

$$a_1^{\Pi} = -a_2^{\Pi} = -\frac{\alpha_{16}}{\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{14}} \quad (3.4.10)$$

Используя полученное выражение (3.4.10) из 2-го уравнения системы (3.4.8) можно получить величину для константы c^{Π} :

$$c^{\Pi} = \frac{\alpha_{12}\alpha_{16}(\alpha_{32}-\alpha_{52}-\alpha_{54})-(\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{14})(\alpha_{12}\alpha_{56}+2\alpha_{16}\alpha_{52})}{(\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{14})[\alpha_{16}(\alpha_{32}-\alpha_{54})+\alpha_{56}(\alpha_{11}-\alpha_{14})]-\alpha_{16}[\alpha_{12}(\alpha_{32}-\alpha_{54})-\alpha_{52}(\alpha_{11}-\alpha_{14})]} \quad (3.4.11)$$

Из полученных выражений для констант a_1^{Π} и c^{Π} с помощью уравнений (3.4.5) имеем следующие оценки для величин A_1 , K_1 , которые необходимы для определении закона изменения параметра дальнего порядка при приближении температуры системы расплав-кристалл к критической T_k :

$$A_1 = -2\alpha_{16}, \quad (3.4.12)$$

$$K_1 = c_2^{\Pi} \left\{ \frac{2\alpha_{16}(\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{14})[\alpha_{12}(\alpha_{32}-\alpha_{54})-\alpha_{52}(\alpha_{11}-\alpha_{14})]}{(\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{14})[\alpha_{16}(\alpha_{32}-\alpha_{54})+\alpha_{56}(\alpha_{11}-\alpha_{14})]-\alpha_{16}[\alpha_{12}(\alpha_{32}-\alpha_{54})-\alpha_{52}(\alpha_{11}-\alpha_{14})]} \right\}.$$

В таком случае из уравнения (3.4.5) получаем нетривиальные решения для параметра дальнего порядка, по которому можно в квази-приближении Брэгга-Вильямса оценить закон обращения параметра дальнего порядка в нуль при достижении критической температуры кристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны:

$$\eta = \sqrt{-\frac{A_1}{K_1}} = \frac{1}{\sqrt{c_2^{\Pi}}} \sqrt{\frac{\alpha_{16}(\alpha_{32}-\alpha_{54})+\alpha_{56}(\alpha_{11}-\alpha_{14})}{\alpha_{12}(\alpha_{32}-\alpha_{54})+\alpha_{52}(\alpha_{11}-\alpha_{14})} - \frac{\alpha_{16}}{\alpha_{11}-\alpha_{12}-\alpha_{14}}}. \quad (3.4.13)$$

Полученное выражение для определения закона процесса разупорядочения двухкомпонентных металлических кристаллов стехиометрического состава с простой кубической решеткой зависит от некоторой константы c_2^{Π} и коэффициентов α_{ij} , фигурирующих в линеаризованной системе однородных алгебраических уравнений (3.4.2).

Как отмечено в работе [90] и показано в Приложении V, если процесс разупорядочения ожидается в области значительных переохлаждений системы расплав-кристалл, то «шероховатость» границы раздела соприкасающихся фаз в модели ПДЗ сводится к минимуму, т.е. параметр

$\Delta_i \simeq 2N^{-1}$ принимает минимально возможное значение. В этом случае при условиях $\eta \ll 1$, $N \gg 1$ величины $(1 - \lambda^{[0]N^{-1}}) \simeq \frac{b_3\eta^2}{N}$, $(1 - \lambda^{[0]\Delta_i}) \simeq \frac{2b_3\eta^2}{N}$, $(\lambda^{[0]N^{-1}} - \lambda^{[0]\Delta_i}) \simeq \frac{b_3\eta^2}{N}$ оказываются одного порядка малости $\delta = \frac{b_3\eta^2}{N}$. Следовательно, желательно, чтобы все коэффициенты α_{ij} , фигурирующие в уравнениях системы (3.4.2) и в соотношении (3.4.13), определяющем закон процесса разупорядочения, были по порядку величины не меньше $\delta \ll 1$. Соответствующие оценки тех коэффициентов α_{ij} , которые представлены в формуле (3.4.13), дают следующие результаты:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &\simeq q_1^{m+2} \left(1 + q_1^{\frac{1}{2}(m+1)} \right) \delta, \quad \alpha_{12} \simeq -2R\delta, \\ \alpha_{14} &\simeq - \left[2R + q_1^{m+2} \left(1 + q_1^{\frac{1}{2}(m+1)} \right) \right] \delta, \\ \alpha_{16} &\simeq \left(\frac{N^{-1}}{\Delta_i - N^{-1}} \right) q_1^{m+2} \left(1 + \frac{3}{2} q_1^{\frac{1}{2}(m+1)} \right) \delta, \quad \alpha_{32} \simeq R(1 - 2\delta) \quad (3.4.14) \\ \alpha_{52} &\simeq \left[\frac{(2R - q_1^{2m+1})^2}{q_1^{m+1}(1 - q_1^{m-1})} - R \right] + q_1^{2m+1} \cdot \delta, \quad \alpha_{54} \simeq \frac{(q_1^{m+2} - 2R)^2}{q_1^{m+2}(1 - q_1^{m-1})}, \\ \alpha_{56} &\simeq \frac{N^{-1}}{2(\Delta_i - N^{-1})} \left\{ \frac{(2R - q_1^{2m+1})(q_1^{m+2} - 2R)}{[q_1^{m+2}(1 - q_1^{m-1})]^2} + \frac{q_1^{m-1}(q_1^{m+2} - 2R)\delta}{1 - q_1^{m-1}} \right\}. \end{aligned}$$

В указанном приближении (3.4.14) для оценки критического параметра q_{1k} , связанного с температурой разупорядочения T_k , при учете $R \ll 1$, имеем следующее выражение для параметра дальнего порядка:

$$\eta(q_1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{N^{-1}}{c_2^n R(\Delta_i - N^{-1}) q_1^{m+2}}} \sqrt{2R - q_1^{2m+1}}. \quad (3.4.15)$$

Поскольку $R = \frac{v_+}{v} q_1^{2n}$, то из условия $q_{1k} = (2R_k)^{\frac{1}{2m+1}}$ следует следующая оценка критического параметра q_{1k} , при достижении которого наступает полное разупорядочение двухкомпонентной металлической кристаллической фазы с простой кубической решеткой стехиометрического состава в модели

ПДЗ: $q_{1k} = \left(2 \frac{v_+}{v}\right)^{\frac{1}{2(m-n)+1}}$. Учитывая связь критического параметра $q_{1k} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_k}\right]$ с критической температурой разупорядочения T_k и разлагая функцию $F(q_1) = 2R - q_1^{2m+1}$ в окрестности точки разупорядочения q_{1k} в ряд Тейлора с точностью до первого порядка малого параметра $(q_1 - q_{1k})$ в виде: $F(q_1) \simeq (2n - 2m - 1) \left(2 \frac{v_+}{v}\right)^{\frac{2m+1}{2(m-n)+1}} \frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_k^2} (T - T_k)$, получаем закон Брэгга-Вильямса для обращения параметра дальнего порядка в нуль при достижении критической температуры кристаллизации системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл:

$$\eta(T) = \text{const} \sqrt{T - T_k}: \text{ где } \text{const} = \frac{1}{2T_k} \sqrt{\frac{v(2n-2m-1)N^{-1}\varepsilon_{AA}^{11}}{v_+(\Delta t - N^{-1})c_2^{\Pi}}}. \quad (3.4.16)$$

Это выражение справедливо при условиях $m \simeq 2$; $n \simeq \frac{1}{2}$. При таких значениях чисел $m > 1$, $n < 1$ следует, что константа c_2^{Π} отрицательна, что соответствует результатам работы [64], где был получен термодинамический закон Брэгга-Вильямса для обращений в нуль непрерывным образом параметра дальнего порядка, но без учета зависимости в модели ПДЗ частоты присоединения мономеров роста от температуры кристаллизации и конфигурации ПДЗ. Для оценки самой критической температуры кристаллизации, при достижении которой наступает полное разупорядочение двухкомпонентной кристаллической фазы стехиометрического состава с простой кубической решеткой, имеем следующее выражение (см. [90]):

$$T_k = -\frac{[2(m-n)+1]\varepsilon_{AA}^{11}}{K_B \ln\left(2 \frac{v_+}{v}\right)}. \quad (3.4.17)$$

где K_B – постоянная Больцмана.

Для конкретных оценок энергий взаимодействия тождественных частиц ε_{AA}^{11} , находящихся в кристаллической фазе, можно использовать, например, модель Борна-Кармана для цепочек односортовых атомов или квантовомеханические методы, используемые при описании энергий

взаимодействия многоэлектронных систем с использованием теории возмущений и самосогласованного поля (см. [88,89,91]).

3.5 Особенности кинетики роста двухкомпонентных металлических кристаллов в области температуры разупорядочения в модели переходной двухфазной зоны

Если для жидкого металлического двухкомпонентного расплава среднее расстояние между частицами $d \simeq 10A^{[0]} = 10^{-9} \text{ м}$, то при коэффициенте диффузии в расплаве $D = 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ и частоте колебаний около положения равновесия $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ частота перескока частицы из жидкого расплава в кристаллическую фазу будет пропорциональна частотному фактору $\nu_+ = \nu_0 \exp\left[-\frac{U}{K_B T}\right]$, где U – потенциальный барьер при переходе расплав-кристалл. Коэффициент диффузии в жидком расплаве согласно уравнению Аррениуса $D = \frac{1}{3} \frac{d^2}{\tau_0} \exp\left[-\frac{U}{K_B T}\right] = \frac{1}{3} d^2 \nu_0 \exp\left[-\frac{U}{K_B T}\right]$, где $\tau_0 \equiv \frac{1}{\nu_0}$ – период колебаний частицы около положения равновесия в расплаве. Следовательно $\exp\left[-\frac{U}{K_B T}\right] = \frac{3D}{d^2 \nu_0} = 3 \cdot 10^{-5}$, а частотный фактор $\nu_+ = \nu_0 \exp\left[-\frac{U}{K_B T}\right] = 3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. При $\nu = \nu_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, имеем для величины $2 \frac{\nu_+}{\nu} = 6 \cdot 10^{-5}$. Оценка критического значения параметра q_{1k} , связанного с температурой разупорядочения T_k , при $m = 2$; $n = \frac{1}{2}$ дает результат $q_{1k} = \left(2 \frac{\nu_+}{\nu}\right)^{\frac{1}{2(m-n)+1}} \simeq 0,08 = 8 \cdot 10^{-2}$. С другой стороны оценка параметра q_{1e} , соответствующего температуре кинетического равновесия T_e по формуле $q_{1e} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_e}\right]$, как видно из результатов раздела 3.2, оказалась равной $q_{1e} = 0,11 > q_{1k}$.

В работах [98,99] при кристаллизации **50%** двухкомпонентного расплава **Ag – Au** показаны с большой степенью достоверности признаки почти полного разупорядочения кристаллического сплава **Ag – Au**, имеющего простую кубическую элементарную ячейку с температурой линии ликвидус $T_p = 1308$ К (при данной концентрации **50%** обеих компонент) при нормальных переохлаждениях системы двухкомпонентный расплав-кристалл. Как показано выше, процесс разупорядочения в двухкомпонентном металлическом кристалле **AB** начинается при достижении параметром $q = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T}\right]$ величины $q_{1k} = 0,08 = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_k}\right]$. Если принять, что величина энергии взаимодействия двух одинаковых атомов в кристалле в приближении ближайших соседей составляет $\varepsilon_{AA} = 0,28$ эВ, то значение критической температуры разупорядочения в кристаллической двухкомпонентной фазе начинается при значении $T_k = \frac{\varepsilon_{AA}}{K_B \ln q_{1k}} = 1280$ К. Соответствующее этой критической температуре величина переохлаждения системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл оказывается равной $\Delta T_k = 28$ К.

Данное обстоятельство экспериментально подтверждает возможность, предсказанную теорией процесса порядок-беспорядок в металлических кристаллических двухкомпонентных фазах при температурах ниже температуры плавления соответствующих двухкомпонентных систем и соответствующей температуры разупорядочения Кюри.

Таким образом из приведенных оценок следует, что температура разупорядочения оказывается меньше температуры кинетического равновесия системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл. Это означает, что в соответствующей области переохлаждений системы двух фаз расплав-кристалл будет расти полностью разупорядоченная двухкомпонентная металлическая кристаллическая фаза стехиометрического состава с простой кубической решеткой.

Обращение параметра дальнего порядка $\eta(q_1)$ в нуль в рассмотренном приближении 50% двухкомпонентных металлических расплавов-кристалл в кристаллической фазе происходит согласно термодинамическому закону Брэгга-Вильямса, графическая иллюстрация которого представлена на рис.

3.1. Сплошная кинетическая кривая описывает стремление параметра дальнего порядка к нулю непрерывным образом. На рис. 3.1 показано взаимное расположение параметров q_{1k} , q_{1e} и q_{1c} , связанных соответственно с температурами разупорядочения T_k , кинетического равновесия T_e и температурой Кюри T_c согласно формулам:

$$q_{1k} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_k}\right], q_{1e} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_e}\right], q_{1c} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_c}\right].$$

Слева от критической точки q_{1k} , т. е. при температурах $T < T_k$, предполагается образование полностью разупорядоченной кристаллической двухкомпонентной металлической фазы, для которой в модели ПДЗ в пространстве концентраций мономеров роста будут характерны функции распределения $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)[q_1, 0]$, представленные формулами (3.3.5). В рассмотренном

приближении в самой точке разупорядочения $q_{1k} = \left(2 \frac{\nu_+}{\nu}\right)^{\frac{1}{2(m-n)+1}}$ значения функций распределения есть $X_{AA}^{(12)}(0)[q_{1k}, 0] = X_{BB}^{(12)}(0)[q_{1k}, 0] = 0$,

$X_{AB}^{(12)}(0)[q_{1k}, 0] = X_{BA}^{(12)}(0)[q_{1k}, 0] = q_{1k}^{m+2}$. На рис. 3.1 а) и б) штриховая линия, описывающая классическую термодинамическую кривую $\eta(T)$,

пересекает ось абсцисс в точке $q_{1c} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_c}\right]$. В случае, представленном

на рис. 3.1 а) кинетическая кривая пересекает классическую

термодинамическую кривую $\eta(q_1)$ в точке $q_{1e} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_e}\right]$, что

соответствует образованию при температуре кинетического равновесия

$T_e = -\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{K_B \ln 0,11}$ кристаллической двухкомпонентной металлической

фазы со значением параметра дальнего порядка

$\eta(T_e) = \frac{1}{2T_k} \sqrt{\frac{v(2n-2m-1)N^{-1}\varepsilon_{AA}^{11}}{v_+(\Delta_i-N^{-1})c_2^n}} \sqrt{T_e - T_k}$. Если температура разупорядочения двухкомпонентной металлической кристаллической фазы T_k близка к температуре Кюри T_c , то уже при незначительных переохлаждениях системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл следует ожидать образование полностью разупорядоченного двухкомпонентного кристалла.

При разложении всех коэффициентов $S_{\rho\alpha\beta}^{(12)}(\rho = 2, 3)$, функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$, параметра «шероховатости» $\lambda(\eta)$ по малому параметру $\eta \ll 1$ с точностью до членов второго порядка, т. е. η^2 , как следует из формулы (ПВ-6), в окрестности критического параметра $q_{1k} = \left(2 \frac{v_+}{v}\right)^{\frac{1}{2(m-n)+1}}$ средняя скорость кристаллизации переходной двухфазной зоны (ПДЗ) испытывает скачок, пропорциональный η^2 , т. е. имеют место равенства:

$$\langle V \rangle = \sum_{i=1}^{n_0} \langle V_i \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^{n_0} \langle C_1^{(i)} \rangle, & \text{при } q_1 \leq q_{1k} \\ \sum_{i=1}^{n_0} [\langle C_1^{(i)} \rangle - \langle C_2^{(i)} \rangle \eta^2], & \text{при } q_1 > q_{1k} \end{cases}, \quad (3.5.1)$$

$$\text{где } \langle C_1^{(i)} \rangle = q_{1k}^{2m-n+1} \left(\frac{1}{2} + q_{1k}^n \right) - \frac{2N^{-1}}{\Delta_i - N^{-1}} q_{1k}^{3(m+1)} \left(2 + q_{1k}^{\frac{1}{2}(m+1)} \right),$$

$$\begin{aligned} \langle C_2^{(i)} \rangle = & 4q_{1k}^{m+2} \{ [b_1 - a_1(m-1)\ln q_{1k}] + q_{1k}^{m-1} (b_2 + a_2(m-1)\ln q_{1k}) + \\ & + \frac{N^{-1}q_{1k}^{m+2}}{\Delta_i - N^{-1}} \left[\frac{1}{2} (m-1)^2 \ln^2 q_{1k} - \frac{b_3}{N} \right] \} + 2q_{1k}^{\frac{1}{2}(3m+5)} \{ [b_1 - \frac{3}{2}a_1(m-1)\ln q_{1k}] + \\ & + q_{1k}^{m-1} [b_2 + \frac{3}{2}a_2(m-1)\ln q_{1k} + \frac{9N^{-1}}{8(\Delta_i - N^{-1})} q_{1k}^{m+2} (m-1)^2 \ln^2 q_{1k}] \} + \frac{4}{3} \frac{Rb_3}{N}. \end{aligned}$$

а)

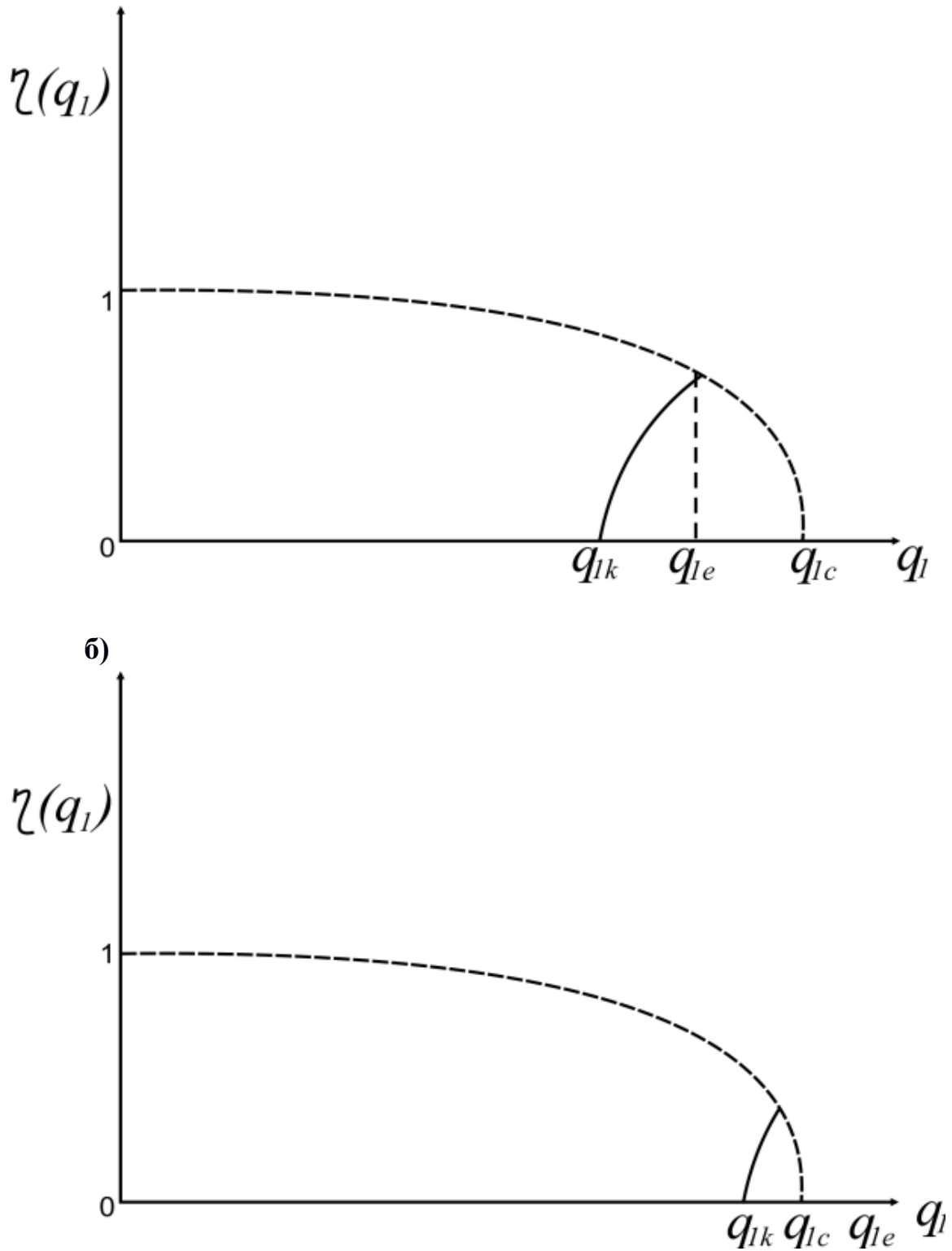


Рис.3.1 Зависимости параметра дальнего порядка от параметра $q_1 = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T}\right]$ для случаев а) $q_{1k} < q_{1e} < q_{1c}$ и б) $q_{1k} < q_{1c} < q_{1e}$. Штриховые линии – классические термодинамические зависимости $\eta(q_1) \sim \eta(T)$, сплошные линии – кинетические кривые, описывающие разупорядочение согласно закону $\sqrt{T - T_k}$ Брэгга-Вильямса.

При больших переохлаждениях (достаточно низких температурах границы раздела расплав-кристалл), когда, согласно работам [16,17,30,67], «шероховатость» поверхности раздела фаз расплав-кристалл (параметр Δ_i в модели ПДЗ) достигает минимально возможного значения $\Delta_i = 2N^{-1}$ ($i = 1, \dots, n_0$), константы $\langle C_1^{(i)} \rangle$, $\langle C_2^{(i)} \rangle$ принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle C_{1min} \rangle &= q_{1k}^{2m-n+1} \left(\frac{1}{2} + q_{1k}^n \right) - 2q_{1k}^{3(m+1)} \left(2 + q_{1k}^{\frac{1}{2}(m+1)} \right), \\ \langle C_{2max} \rangle &= 4q_{1k}^{m+2} \{ b_1 - a_1(m-1) \ln q_{1k} + \\ &+ q_{1k}^{m-1} [b_2 + a_2(m-1) \ln q_{1k} + \frac{1}{2} q_{1k}^{m+2} (m-1)^2 \ln^2 q_{1k}] \} + \\ &+ 2q_{1k}^{\frac{1}{2}(3m+5)} \{ b_1 - \frac{3}{2} a_1(m-1) \ln q_{1k} + \\ &+ q_{1k}^{m-1} [b_2 + \frac{3}{2} a_2(m-1) \ln q_{1k} + \\ &+ \frac{9}{8} q_{1k}^{m+2} (m-1)^2 \ln^2 q_{1k}] \} \text{ при } N \gg 1. \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

В таком случае средняя скорость кристаллизации в модели ПДЗ имеет вид:

$$\langle V \rangle = \sum_{i=1}^{n_0} \langle V_i \rangle = \begin{cases} n_0 \langle C_{1min} \rangle & \text{при } q_1 \leq q_{1k} = \left(2 \frac{v_+}{v} \right)^{\frac{1}{2(m-n)+1}} \\ n_0 [\langle C_{1min} \rangle - \langle C_{2max} \rangle \eta^2] & \text{при } q_1 > q_{1k} = \left(2 \frac{v_+}{v} \right)^{\frac{1}{2(m-n)+1}}. \end{cases} \quad (3.5.3)$$

В результате проведенных исследований оказывается, что в точке полного разупорядочения двухкомпонентной металлической кристаллической фазы средняя скорость кристаллизации системы расплав-кристалл в модели ПДЗ испытывает, как функция $\langle V(q_1) \rangle$, угловую особенность, что графически иллюстрирует рис. 1.7. При этом оказывается, что в рассмотренном квази-приближении Брэгга-Вильямса топологическая особенность ПДЗ (ее «ступенчатый» вид) не оказывает влияние на характер самого процесса разупорядочения кристаллической фазы (форма кинетической кривой $\eta(q_1)$).

Таким образом, в рассмотренном выше случае процесса кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны для кристаллов с простой кубической решеткой установлено, что явление полного разупорядочения двухкомпонентной металлической кристаллической фазы при учете зависимости частоты присоединения мономеров роста от температуры кристаллизации и от конфигурации ПДЗ происходит в соответствии с классическим термодинамическим переходом Брэгга-Вильямса, когда параметр дальнего порядка стремится к нулю непрерывным образом согласно закону $\eta(T) \sim \sqrt{T - T_k}$. Отметим, что в рассмотренном приближении температура полного разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы находится в области, удаленной от температуры кинетического равновесия системы двухкомпонентный расплав-кристалл, а следовательно, и температуры Кюри, когда, согласно представлениям классической термодинамики, должна расти полностью упорядоченная кристаллическая фаза. Этот процесс разупорядочения имеет особенности кинетического перехода и сопровождается скачком величины средней скорости кристаллизации переходной граничной двухфазной зоны, отделяющей собой двухкомпонентный расплав от кристалла.

В этой связи следует обратить внимание на одно важное обстоятельство: в силу условий существования в определенном интервале температур (переохлаждений) одновременно двух фаз (переходная двухфазная зона ПДЗ), то фазовый переход двухкомпонентный расплав-кристалл и обратно следует отнести к категории размытых фазовых переходов, термодинамика и кинетика которых впервые была изложена в работах [92–96]. По этой причине рассмотренные выше процессы разупорядочения в кристаллической двухкомпонентной фазе можно отнести к категории кинетических фазовых переходов [27, 28, 97].

3.6 Выводы

1. Рассмотрены системы стационарных кинетических уравнений, описывающих структуру переходной двухфазной зоны (ПДЗ) при различных моделях ее «ступенчатой» формы.
2. Описана кинетика эволюции (кристаллизации) переходной двухфазной зоны в случае произвольных переохлаждений системы расплав-кристалл и в состоянии кинетического равновесия **50%** двухкомпонентный металлический расплав — кристаллическая двухкомпонентная фаза.
3. Определена в модели переходной двухфазной зоны температура кинетического равновесия системы двухкомпонентный расплав-кристалл для случая **50%** металлических сплавов.
4. Получены функции распределения мономеров роста твердой фазы в слоях ПДЗ для полностью разупорядоченного двухкомпонентного кристалла стехиометрического состава с простой кубической решеткой.
5. Исследован процесс разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы при ее росте из **50%** двухкомпонентных металлических расплавов в квази-приближении Брэгга-Вильямса. Установлено, что топологическая особенность переходной двухфазной зоны в рассмотренных приближениях не влияет на характер процесса разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы.
6. Отмечено, что при характерных для металлических расплавов условиях кристаллизации температура разупорядочения T_k значительно меньше температуры кинетического равновесия системы расплав-кристалл T_e .

7. Установлено, что процесс разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы в точке обращения параметра дальнего порядка в нуль непрерывным образом сопровождается скачком на конечную величину средней скорости кристаллизации ПДЗ.
8. Отмечено, что в силу условий существования и эволюции переходной двухфазной зоны процесс разупорядочения двухкомпонентных кристаллов относится к категории размытых фазовых переходов с присущими им особенностями в кинетике и термодинамике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной выше работе были рассмотрены вопросы кинетики образования кристаллов из различных исходных фаз (паро-газовых смесей или жидких металлических расплавов) с использованием различных математических методов (функций вероятностей сохранения, дифференциально-разностных уравнений). Эти методы позволяют изучать вопросы бездиффузионной кристаллизации на основе кинетики обмена частицами или их эквивалентами на границе раздела двух соприкасающихся массивных фаз. Эта граница может быть описана как реальными, так и виртуальными схемами с присущими им необходимыми свойствами. Эти свойства включают в себя условие конечности размеров подобной граничной среды и качественный состав составляющих ее элементов.

В исследованном выше случае кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов с образованием двухкомпонентных кристаллических матриц стехиометрического состава с простой кубической решеткой была использована модель так называемой переходной двухфазной зоны (ПДЗ) в виртуальном пространстве концентраций мономеров роста двух агрегатных состояний – расплава и кристалла. Рассмотрение кинетики обмена мономерами роста между обеими соприкасающимися массивными фазами позволило с одной стороны описать структуру по составу и геометрической форме подобной граничной переходной двухфазной области, а с другой стороны позволило описать процесс бездиффузионной кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов. Этот процесс кристаллизации при соблюдении определенных условий приводит к образованию разупорядоченной двухкомпонентной матрицы твердого состояния. Качественно процесс разупорядочения двухкомпонентных металлических кристаллов стехиометрического состава и с простой кубической решеткой характеризовался стремлением параметра дальнего порядка к нулю при

достижении некоторой критической температуры кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов, а с количественной стороны этот процесс при исследованных термодинамических условиях описывался непрерывной математической функцией $\sqrt{T - T_k}$, которая характерна для классического термодинамического перехода Брэгга-Вильямса.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в модели переходной двухфазной зоны в виртуальном пространстве концентраций мономеров роста, заменяющих собой реальные частицы поверхности раздела расплав-кристалл, процесс разупорядочения двухкомпонентной кристаллической матрицы сопровождается особенностью в самой кинетике кристаллизации переходной двухфазной зоны, которая заключается в наличии угловой особенности средней скорости кристаллизации в точке разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы.
2. Показано, что указанная выше угловая особенность представляет собой скачок на конечную величину средней скорости роста кристаллической фазы из **50%** двухкомпонентного металлического расплава, пропорциональную квадрату параметра дальнего порядка η^2 .
3. Показано, что в силу самого существования переходной двухфазной области конечных размеров и состоящей из мономеров роста различных агрегатных состояний (фаз) и особенности кинетики ее эволюции, рассмотренное выше бездиффузионное превращение в системе расплав-кристалл можно отнести к категории кинетических фазовых эффектов, обладающих одним присущим фазовым переходам **2-го** рода свойством: параметр дальнего порядка стремится к нулю непрерывным образом, хотя термодинамические потенциалы в точке разупорядочения не испытывают разрывов, что характерно для любого фазового перехода **2-го** рода.

4. Установлено, что рассмотренный выше процесс кристаллизации **50%** двухкомпонентных металлических расплавов при учете зависимости частот обмена мономерами роста между расплавом и кристаллом в обоих направлениях от структуры и состава виртуальной переходной двухфазной области, а также от температуры кристаллизации подтвердил известные ранее в более простых моделях кристаллизации законы разупорядочения двухкомпонентных металлических кристаллов при температурах ниже температуры Кюри и кинетического равновесия и угловой особенности кинетики реализации процесса роста кристаллической фазы.
5. Показано, что движущей силой процесса кристаллизации (в том числе скорости эволюции переходной двухфазной зоны) является переохлаждение двухкомпонентной металлической системы. В рассмотренных условиях кристаллизации температура полного разупорядочения сместилась в область более низких температур (больших переохлаждений системы расплав–кристалл).
6. Установлено, что учет зависимости частоты обмена мономерами роста между расплавом и кристаллом в обоих направлениях от структуры и состава виртуальной переходной двухфазной области, а также от температуры кристаллизации сказывается на положении точки разупорядочения кристаллической двухкомпонентной системы. Требуется большее переохлаждение двухкомпонентной металлической системы для реализации процесса порядок-беспорядок. Отмечено, что в указанных приближениях разупорядочения Брэга-Вильямса топология ПДЗ (ее ступенчатая форма) не оказывает влияния на закон разупорядочения.
7. Использованы элементы математической теории результатов для определения температуры разупорядочения и характера закона разупорядочения, что позволило упростить получение закона разупорядочения кристаллической фазы.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Рассмотрим частоты присоединения мономеров роста к столбикам концентраций этих мономеров твердого состояния по схеме двухкомпонентный расплав-кристалл в модели ПДЗ, фигурирующие в дифференциально-разностном кинетическом уравнении (2.4.2), т. е. частоты присоединения $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1})$ и $\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1})$. При этом будем предполагать, что выполняются соотношения (2.3.3), накладываемые на энергии связи ближайших мономеров роста разных сортов и разных агрегатных состояний при условии, что хотя бы один мономер роста принадлежит жидкому состоянию (один из верхних индексов есть 2). Эти соотношения справедливы для металлических двухкомпонентных систем расплав-кристалл.

При выполнении требований на высоты изломов $K_i = (\langle C_i \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0$, $K_{i+1} = \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_i \rangle = 0$ имеем следующие соотношения для частот присоединения:

$$\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, 0) \equiv \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\beta\delta}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] \quad (\text{III-1})$$

$$\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, 0) \equiv \omega_{+1\beta\gamma}^{(kj)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{(kj)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\gamma\delta}^{(kj)} x_{\delta}^{(k)}}{T} \right]$$

При выполнении требований на высоты изломов $K_i = (\langle C_i \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0$, $K_{i+1} = \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_i \rangle < 0$ аналогично получим такие же соотношения:

$$\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) \equiv \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(jk)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\beta\delta}^{(jk)} x_{\delta}^{(j)}}{T} \right] \quad (\text{III-2})$$

$$\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) \equiv \omega_{+1\beta\gamma}^{(kj)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{(kj)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\gamma\delta}^{(kj)} x_{\delta}^{(k)}}{T} \right]$$

Следовательно, получаем следующие равенства для частот присоединения мономеров роста из расплава к твердой фазе в модели ПДЗ, имеющей «ступенчатую» форму ступени кристалла Косселя:

$$\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, 0) = \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1} < 0) = \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)} \quad (\text{III-3})$$

$$\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, 0) = \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1} < 0) = \omega_{+1\beta\gamma}^{(kj)}$$

где $\alpha, \beta, \delta, \gamma = A, B$; $j, k = 1, 2$; K_i и K_{i+1} определены при $i = 1, \dots, n_0 - 1$.

Рассмотрим частоты присоединения $\omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)}$ для случая $j = 1$ $k = 2$, когда $X_A^{(1)} = X_B^{(2)} = \frac{1}{2}(1 + \eta)$; $X_B^{(1)} = X_A^{(2)} = \frac{1}{2}(1 - \eta)$. Возможны следующие типы частот присоединения мономеров роста в таких условиях:

$$\omega_{+1AA}^{(12)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{(12)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta A}^{(12)} x_{\delta}^{(1)}}{T} \right], \omega_{+1AB}^{(12)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{AB}^{(12)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta B}^{(12)} x_{\delta}^{(1)}}{T} \right],$$

$$\omega_{+1BA}^{(12)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{BA}^{(12)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta A}^{(12)} x_{\delta}^{(1)}}{T} \right], \omega_{+1BB}^{(12)} = v_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{BB}^{(12)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta B}^{(12)} x_{\delta}^{(1)}}{T} \right],$$

или в новых обозначениях, отмечающих верхними индексами агрегатные состояния присоединения мономеров роста (кристалл **1**, расплав **2**), имеем следующие равенства с учетом приложений (2.3.3):

$$\varepsilon_{AA}^{12} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta A}^{(12)} x_{\delta}^{(1)} = \varepsilon_{AA}^{12} + \varepsilon_{AA}^{12} \frac{1}{2}(1 + \eta) + \varepsilon_{BA}^{12} \frac{1}{2}(1 - \eta) = \varepsilon_{AA}^{12} + \varepsilon_{AA}^{12} = 2\varepsilon_{AA}^{12},$$

$$\omega_{+1AA}^{(12)} = v_+ \exp \left[-\frac{2\varepsilon_{AA}^{(12)}}{T} \right]. \text{ Аналогичным образом в силу соотношений}$$

$$\varepsilon_{AB}^{12} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta B}^{(12)} x_{\delta}^{(1)} = \varepsilon_{AB}^{12} + \varepsilon_{AB}^{12} \frac{1}{2} (1 + \eta) + \varepsilon_{BB}^{12} \frac{1}{2} (1 - \eta) = 2\varepsilon_{AB}^{12} = 2\varepsilon_{AA}^{12},$$

$$\varepsilon_{BA}^{12} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta A}^{(12)} x_{\delta}^{(1)} = \varepsilon_{BA}^{12} + \varepsilon_{AA}^{12} \frac{1}{2} (1 + \eta) + \varepsilon_{BA}^{12} \frac{1}{2} (1 - \eta) = 2\varepsilon_{BA}^{12} = 2\varepsilon_{AA}^{12},$$

$$\varepsilon_{BB}^{12} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta B}^{(12)} x_{\delta}^{(1)} = \varepsilon_{BB}^{12} + \varepsilon_{AB}^{12} \frac{1}{2} (1 + \eta) + \varepsilon_{BB}^{12} \frac{1}{2} (1 - \eta) = 2\varepsilon_{BB}^{12} = 2\varepsilon_{AA}^{12},$$

получаем равенства $\omega_{+1AB}^{(12)} = \omega_{+1BA}^{(12)} = \omega_{+1BB}^{(12)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{2\varepsilon_{AA}^{(12)}}{T} \right]$. Если ввести

новую величину $q_2 \equiv \exp \left[-\frac{2\varepsilon_{AA}^{(12)}}{T} \right]$, тогда частоты присоединения мономера

роста βN^{-1} из двухкомпонентного расплава к мономеру роста αN^{-1} , принадлежащего узлу подрешетки $j = 1$ в кристалле $(\alpha, \beta = A, B)$, можно записать в общем виде таким образом:

$$\omega_{+1\alpha\beta}^{(12)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(12)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\beta\delta}^{(12)} x_{\delta}^{(1)}}{T} \right] = \nu_+ q_2. \quad (\text{III-4})$$

Рассмотрим частоты присоединения мономера роста γN^{-1} из двухкомпонентного расплава к мономеру роста βN^{-1} , принадлежащего узлу k -подрешетки кристалла, при $k = 2$, $j = 1$, $\gamma, \beta = A, B$, т. е.

$$\omega_{+1\beta\gamma}^{(21)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{(21)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\gamma\delta}^{(21)} x_{\delta}^{(2)}}{T} \right]. \quad \text{Здесь возможны следующие четыре}$$

частоты присоединения:

$$\begin{aligned} \omega_{+1AA}^{(21)} &= \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{(21)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta A}^{(21)} x_{\delta}^{(2)}}{T} \right], \quad \omega_{+1AB}^{(21)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{AB}^{(21)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta B}^{(21)} x_{\delta}^{(2)}}{T} \right], \\ \omega_{+1BA}^{(21)} &= \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{BA}^{(21)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta A}^{(21)} x_{\delta}^{(2)}}{T} \right], \quad \omega_{+1BB}^{(21)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{BB}^{(21)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\delta B}^{(21)} x_{\delta}^{(2)}}{T} \right]. \end{aligned}$$

В силу эквивалентности узлов обеих подрешеток для простой кубической решетки, когда из приближения (2.3.3) следуют равенства $\varepsilon_{AA}^{(21)} = \varepsilon_{AA}^{(12)}$, $\varepsilon_{BA}^{(21)} = \varepsilon_{BA}^{(12)}$ и т. д., аналогичным образом можно получить следующие выражения для рассматриваемых частот присоединения мономеров роста из двухкомпонентного расплава к мономерам роста кристаллической фазы:

$$\omega_{+1AA}^{(21)} = \omega_{+1AB}^{(21)} = \omega_{+1BA}^{(21)} = \omega_{+1BB}^{(21)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{2\varepsilon_{AA}^{(21)}}{T} \right] = \nu_+ q_2.$$

Таким образом, в общем виде имеем равенства:

$$\omega_{+1\beta\gamma}^{(21)} = \nu_+ \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{(21)} + \sum_{\delta} \varepsilon_{\gamma\delta}^{(21)} x_{\delta}^{(2)}}{T} \right] = \nu_+ q_2 \text{ при всех } \beta, \gamma, \delta = A, B. \quad (\text{III-5})$$

Следовательно, в силу полученных выражений (III-3), (III-4), (III-5) для принятых приближений типа (2.3.3), эквивалентности узлов обеих подрешеток, что характерно для систем двухкомпонентный металлический расплав-кристалл, имеем следующие равенства для частот присоединения мономеров роста из расплава к соответствующим мономерам роста твердого состояния в модели ПДЗ, имеющей «ступенчатую» форму (модель «шероховатой» ступени кристалла Косселя):

$$\begin{aligned} \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1} \leq 0) &= \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1} \leq 0) = \\ &= \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)} = \omega_{+1\beta\gamma}^{(kj)} = \nu_+ q_2, \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

где $\alpha, \beta, \gamma = A, B$; $j, k = 1, 2$; $i = 1, \dots, n_0 - 1$.

В силу полученных соотношений (III-6) можно сделать следующий вывод: в случае конфигурации ПДЗ, представленной на рис. 2.1, и фрагментов этой конфигурации, изображенных на рис. 2.3, а также условий, накладываемых на энергии взаимодействия двух ближайших мономеров роста в виде равенств (2.3.3), частоты присоединения одного мономера роста к другому по схеме двухкомпонентный расплав-двухкомпонентный кристалл не зависит от конкретной конфигурации ПДЗ (высот изломов слева и справа от конкретного столбика средней концентрации мономеров роста твердого состояния) и сортов взаимодействующих ближайших мономеров роста. Эти частоты зависят от энергии связи двух односортовых мономеров роста, принадлежащих разным агрегатным состояниям, температуры кристаллизующейся системы двухкомпонентный расплав-кристалл и частотного фактора, характеризующего колебания частиц в расплаве (мономеров роста жидкой фазы в модели ПДЗ пространства концентраций).

Согласно определению частот отрыва мономеров роста от кристаллической фазы и перехода их в расплав в модели ПДЗ при любых соотношениях знаков величин высот изломов K_i, K_{i+1} , (см. формулы (2.3.2)),

в силу эквивалентности узлов обеих подрешеток простой кубической сингонии, а также для случая кристаллизации металлических **50%** двухкомпонентных расплавов все частоты отрыва и присоединения мономеров роста должны быть инвариантны относительно одновременных преобразований $A \rightleftharpoons B$, $1 \rightleftharpoons 2$. Эта же инвариантность имеет место для любых величин, зависящих от полного набора индексов, отмечающих сорта частиц (мономеров роста в модели ПДЗ) и типы подрешеток. Например:

$$\begin{cases} \omega_{1AA}^{(12)} = \omega_{1BB}^{(21)}, \omega_{1AB}^{(12)} = \omega_{1BA}^{(21)} \\ \omega_{2AA}^{(12)} = \omega_{2BB}^{(21)}, \omega_{2AB}^{(12)} = \omega_{2BA}^{(21)}, \text{ и т. д. } \omega_{+1AA}^{(12)} = \omega_{+1BB}^{(21)}, \omega_{+1AB}^{(12)} = \omega_{+1BA}^{(21)} \\ \omega_{3AA}^{(12)} = \omega_{3BB}^{(21)}, \omega_{3AB}^{(12)} = \omega_{3BA}^{(21)} \end{cases}$$

Эти важные свойства кристаллизации металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны пространства концентраций будут использованы при исследовании процессов порядок-беспорядок двухкомпонентных кристаллов с простой кубической решеткой.

В разделе **3** главы **II** введены следующие соотношения для абсолютных значений энергии связей частиц (мономеров роста в модели ПДЗ) разных и одинаковых сортов в твердом состоянии $\varepsilon_{AB}^{11} = m\varepsilon_{AA}^{11}$, $\varepsilon_{BA}^{11} = m\varepsilon_{BB}^{11}$, а также для случаев, когда одна из них или обе находятся в жидкой фазе $\varepsilon_{AA}^{12} = \varepsilon_{AA}^{22} = \varepsilon_{AB}^{12} = \varepsilon_{AB}^{22} = n\varepsilon_{AA}^{11}$, где $m > 1$; $n < 1$. Эти соотношения полезны для оценок коэффициентов $S_{p\alpha\beta}^{(12)} = \frac{\omega_{p\alpha\beta}^{(12)}}{\nu}$, связанных с частотами отрыва мономеров роста от кристалла $\omega_{p\alpha\beta}^{(12)}$ ($p = 1, 2, 3$) и фигурирующих в стационарных кинетических трансцендентных уравнениях при описании структуры ПДЗ и возможных процессов разупорядочения кристаллической двухкомпонентной фазы в области значительных переохлаждений системы расплав-кристалл.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Рассмотрим стационарное кинетическое уравнение (2.4.2), когда на высоты изломов наложены требования $K_i < 0$; $K_{i+1} \leq 0$, $i = 1, 2 \dots, n_0 - 1$. С учетом соотношения (III-6), а также характерных для металлических сплавов равенств (2.3.3) это уравнение можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} = & \nu_+ q_2 \left[\sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) - \right. \\ & \left. - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) \right] + \\ & + \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ & - \sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = 0. \end{aligned} \quad (\text{III-1})$$

С учетом выражений для частот отрыва мономеров роста в модели ПДЗ это соотношение можно переписать таким образом:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} = & \nu_+ q_2 \left[\sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(j)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) - \right. \\ & \left. - \sum_{\gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) \right] + \\ & + \sum_{\gamma} [\omega_{3\beta\gamma}^{(kj)} X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, 0) + \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{2\beta\gamma}^{(kj)} X_{\alpha\beta\gamma}^{(jkj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1})] - \\ & - \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) - \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, 0) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

Учитывая, что для двухкомпонентных систем $\Sigma_\gamma = 2$, после суммирования (III-2) по α , получаем следующее выражение с использованием свертки (2.4.5):

$$\begin{aligned} \frac{dX_\beta^{(k)}(K_i)}{dt} = & \nu_+ q_2 \left[X(K_i - N^{-1}) - 2X_\beta^{(k)}(K_i) \right] + \\ & + \sum_\gamma [\omega_{3\beta\gamma}^{(kj)} X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, 0) + \\ & + \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{2\beta\gamma}^{(kj)} X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1})] - \\ & - \sum_\alpha [\omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) + \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, 0)] = 0. \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

После использования формулы (2.4.8), описывающей корреляции соседних изломов, из (III-3) получаем выражение:

$$\begin{aligned} \frac{dX_\beta^{(k)}(K_i)}{dt} = & \nu_+ q_2 \left[X(K_i - N^{-1}) - 2X_\beta^{(k)}(K_i) \right] + \\ & + \sum_\gamma [\omega_{3\beta\gamma}^{(kj)} + \frac{X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}) X_{\beta\gamma}^{(kj)}(0)}{X_{\beta\gamma}^{(kj)}} + \\ & + \omega_{2\beta\gamma}^{(kj)} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \frac{X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}) X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_{i+1})}{X_{\beta\gamma}^{(kj)}}] - \\ & - \sum_\alpha [\omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1})}{X_{\alpha\beta}^{(jk)}} + \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)}{X_{\alpha\beta}^{(jk)}}] = 0. \end{aligned} \quad (\text{III-4})$$

После представления функций $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i)$ в виде произведений (2.4.7) и последующего вычисления следующих сумм:

$$\sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|} = \frac{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}}{1 - \lambda^{N^{-1}}};$$

$$\begin{aligned}
\sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|} &= \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|} - \mathbf{1} = \\
&= \frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}}{1 - \lambda^{N^{-1}}}; \\
X_{\alpha\beta}^{(jk)} &= \left(\sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|} \right) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(\mathbf{0})
\end{aligned}$$

и следующих из них очевидных соотношений:

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(jk)} &= \mathbf{1} = X(\mathbf{0}) \sum_{K_{i+1}=0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|}; \\
\frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(\mathbf{0})}{X_{\alpha\beta}^{(jk)}} &= \frac{X_{\beta\gamma}^{(jk)}(\mathbf{0})}{X_{\beta\gamma}^{(jk)}} = X(\mathbf{0}) = \frac{1 - \lambda^{N^{-1}}}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}}; \\
\sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \frac{X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_{i+1})}{X_{\beta\gamma}^{(kj)}} &= \frac{X_{\beta\gamma}^{(kj)}(\mathbf{0})}{X_{\beta\gamma}^{(kj)}} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|} = \\
&= \frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}},
\end{aligned}$$

получаем из (III-4) следующее выражение:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_{\beta}^{(jk)}(K_i)}{dt} &= \nu_+ q_2 \left[X(K_i - N^{-1}) - 2X_{\beta}^{(k)}(K_i) \right] + \\
&+ \left(\frac{1 - \lambda^{N^{-1}}}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}} \right) \left[\sum_{\gamma} \omega_{3\beta\gamma}^{(kj)} X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}) + \sum_{\alpha} \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) \right] + \\
&+ \left(\frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}} \right) \left[\sum_{\gamma} \omega_{2\beta\gamma}^{(kj)} X_{\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}) + \sum_{\alpha} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) \right] = 0
\end{aligned} \tag{III-5}$$

Используя представление функций вероятностей $X(K_i - N^{-1})$, $X_{\beta}^{(k)}(K_i)$ и всех остальных в виде произведений (2.4.7), получаем из (III-5) следующее уравнение:

$$\frac{dX_{\beta}^{(k)}(K_i)}{dt} = v_+ q_2 \left[\frac{(1 - \lambda^{N-1}) \lambda^{|K_i - N^{-1}|}}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}} - 2 \lambda^{|K_i|} X_{\beta}^{(k)}(0) \right] +$$

(III-6)

$$+ \frac{(1 - \lambda^{N-1})}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}} \left[\sum_{\gamma} \omega_{3\beta\gamma}^{(kj)} X_{\beta\gamma}^{(kj)}(0) \lambda^{|K_i + N^{-1}|} - \sum_{\alpha} \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \lambda^{|K_i|} \right] +$$

$$+ \frac{(\lambda^{N-1} - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle})}{1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle}} \left[\sum_{\gamma} \omega_{2\beta\gamma}^{(kj)} X_{\beta\gamma}^{(kj)}(0) - \sum_{\alpha} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \lambda^{|K_i|} \right] = 0$$

Умножая (III-6) на $v^{-1} \lambda^{-|K_i - N^{-1}|} (1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle})$, используя соотношение $|K_i| - |K_i - N^{-1}| = -K_i + K_i + N^{-1} = N^{-1}$, вводя систему обозначений: $R \equiv \frac{v_+}{v} q_2$; $\Delta_i \equiv \langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle$, $S_{p\alpha\beta}^{(12)} = \frac{\omega_{p\alpha\beta}^{(12)}}{v}$ ($p = 2, 3$), $A_i(v) \equiv v^{-1} \lambda^{-|K_i + N^{-1}|} (1 - \lambda^{\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle})$ и используя принцип инвариантности величин $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) = inv$, $S_{p\alpha\beta}^{(12)} = inv$ относительно одновременных переобозначений $A \rightleftharpoons B$, $1 \rightleftharpoons 2$ при $j = 1$; $k = 2$; $\beta = A$ получаем окончательное выражение для (III-6) ($\frac{dX_A^{(2)}(K_i)}{dt} = \frac{dX_B^{(1)}(K_i)}{dt}$):

$$A_i(v) \frac{dX_A^{(2)}(K_i)}{dt} = A_i(v) \frac{dX_B^{(1)}(K_i)}{dt} =$$

$$= R \lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1} (1 - \lambda^{N-1}) - 2(1 - \lambda^{\Delta_i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] +$$

(III-7)

$$+ (1 - \lambda^{N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3B\gamma}^{(12)} X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] +$$

$$+ (\lambda^{N-1} - \lambda^{\Delta_i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2B\gamma}^{(12)} X_{B\gamma}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha A}^{(12)} X_{\alpha A}^{(12)}(0) \right] = 0$$

Аналогичным образом, положив в соотношении (III-6) $\beta = B$; $j = 1$; $k = 2$, используя инвариантность $X_B^{(2)}(K_i) = X_A^{(1)}(K_i)$, получаем выражение:

$$\begin{aligned}
& A_i(\boldsymbol{v}) \frac{dX_B^{(2)}(K_i)}{dt} = A_i(\boldsymbol{v}) \frac{dX_A^{(1)}(K_i)}{dt} = \\
& = R\lambda^{N-1} \left[\lambda^{N-1}(\mathbf{1} - \lambda^{N-1}) - 2(\mathbf{1} - \lambda^{4i}) \sum_{\alpha} X_{\alpha B}^{(12)}(\mathbf{0}) \right] + \\
& \hspace{15em} \textbf{(III-8)} \\
& + (\mathbf{1} - \lambda^{N-1}) \left[\sum_{\gamma} S_{3A\gamma}^{(12)} X_{A\gamma}^{(12)}(\mathbf{0}) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{3\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(\mathbf{0}) \right] + \\
& + (\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}) \left[\sum_{\gamma} S_{2A\gamma}^{(12)} X_{A\gamma}^{(12)}(\mathbf{0}) - \lambda^{N-1} \sum_{\alpha} S_{2\alpha B}^{(12)} X_{\alpha B}^{(12)}(\mathbf{0}) \right] = \mathbf{0}
\end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Если взять за основу стационарное кинетическое уравнение (2.4.3), то фигурирующие в нем частоты отрыва и присоединения мономеров роста при соблюдении условий $K_i < 0$, $K_{i+1} < 0$ имеют вид:

$$\begin{aligned}\omega_{-\beta\gamma}^{(kj)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) &= \omega_{2\beta\gamma}^{(kj)}; \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)}; \\ \omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) &= \omega_{+1\alpha\beta}^{(jk)}; \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{+1\beta\gamma}^{(kj)}.\end{aligned}$$

Положив для определенности индексы изломов подрешеток равными $j = 1$, $k = 2$, получаем для соответствующих частот отрыва и присоединения мономеров роста следующие выражения:

$$\begin{aligned}\omega_{-\beta\gamma}^{(21)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) &= \omega_{2\beta\gamma}^{(21)}; \omega_{-\alpha\beta}^{(12)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{2\alpha\beta}^{(12)}; \\ \omega_{+\alpha\beta}^{(12)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) &= \omega_{+1\alpha\beta}^{(12)}; \omega_{+\beta\gamma}^{(21)}(K_i, K_{i+1}) = \omega_{+1\beta\gamma}^{(21)}.\end{aligned}$$

В таком случае стационарное кинетическое уравнение (2.4.3) можно записать так:

$$\begin{aligned}\frac{dX_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)}{dt} &= \omega_{+1\alpha\beta}^{(12)} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} X_{\alpha}^{(1)}(K_i - N^{-1}, K_{i+1}) + \\ &+ \sum_{\gamma} \omega_{2\beta\gamma}^{(21)} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(K_i + N^{-1}, K_{i+1}) - \\ &- \sum_{\gamma} \omega_{+1\beta\gamma}^{(21)} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i, K_{i+1}) - \\ &- \omega_{2\alpha\beta}^{(12)} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i, K_{i+1}) = 0\end{aligned}\tag{III-1}$$

Используя формулы для корреляции изломов (2.4.8), уравнение (III-1) можно записать в виде:

$$\frac{dX_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)}{dt} = \omega_{+1\alpha\beta}^{(12)} \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} \frac{X_{\alpha}^{(1)}(K_i - N^{-1})X_{\alpha}^{(1)}(K_{i+1})}{X_{\alpha}^{(1)}} +$$

(IIII-2)

Полученные в Приложении II суммы

$$\sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \lambda^{|K_{i+1}|}$$

позволяют записать следующие выражения для сумм, фигурирующих в соотношении (III-2):

$$\begin{aligned} & \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(1)}(K_{i+1}) = X_{\alpha}^{(1)}(0) \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{\langle N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle < 0} \lambda^{|K_{i+1}|} = \\ & = \frac{(\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{\Delta_i})}{1 - \lambda^{N^{-1}}} X_{\alpha}^{(1)}(0), \quad \text{где } \Delta_i \equiv (\langle C_{i-1} \rangle - \langle C_{i+1} \rangle) > 0, \\ & \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(K_{i+1}) = \left(\frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}} \right) X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(0), \\ & \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{(N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_{i+1}) = \left(\frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}} \right) X_{\alpha\beta}^{(12)}(0). \end{aligned}$$

Следовательно, уравнение (ПШ-2) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dX_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)}{dt} = \left(\frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{A_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}} \right) \{ \omega_{+1\alpha\beta}^{(12)} X_{\alpha}^{(1)}(K_i - N^{-1}) \frac{X_{\alpha}^{(1)}(0)}{X_{\alpha}^{(1)}} +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\gamma} [\omega_{2\beta\gamma}^{(21)} \frac{X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(K_i + N^{-1})X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(0)}{X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}} - \frac{X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)}{X_{\alpha\beta}^{(12)}} \omega_{+1\beta\gamma}^{(21)}] - \\
& - \omega_{2\alpha\beta}^{(12)} \frac{X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)}{X_{\alpha\beta}^{(12)}} \} = 0
\end{aligned}
\tag{III-3}$$

Из условия

$$X_{\alpha}^{(1)} = \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{N^{-1}+\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle} X_{\alpha}^{(1)}(K_{i+1}) = X_{\alpha}^{(1)}(0) \left(\frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{A_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}} \right)$$

следует:

$$\frac{X_{\alpha}^{(1)}(0)}{X_{\alpha}^{(1)}} = \frac{1 - \lambda^{N^{-1}}}{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{A_i}}$$

Из аналогичных условий свертки следуют равенства

$$\frac{X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)}{X_{\alpha\beta}^{(12)}} = \frac{X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(0)}{X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}} = \frac{1 - \lambda^{N^{-1}}}{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{A_i}}$$

и уравнение (III-3) можно переписать в виде:

$$\frac{dX_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)}{dt} = \omega_{+1\alpha\beta}^{(12)} X_{\alpha}^{(1)}(K_i - N^{-1}) +
\tag{III-4}$$

$$+ \sum_{\gamma} [\omega_{2\beta\gamma}^{(21)} X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(K_i + N^{-1}) - \omega_{+1\beta\gamma}^{(21)} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)] - \omega_{2\alpha\beta}^{(12)} X_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i) = 0$$

Используя соотношение $X_{\alpha\beta\gamma}^{(121)}(K_i + N^{-1}) = \frac{X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)X_{\beta\gamma}^{(21)}(K_i + N^{-1})}{X_{\beta}^{(2)}(0)}$, которое

легко доказывается двойным суммированием $\sum_{\alpha,\gamma}$, а также используя

равенство $X_{\beta}^{(2)}(0) = \sum_{\delta} X_{\delta\beta}^{(12)}(0)$, уравнение (III-4) можно переписать в

виде:

$$\frac{dX_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)}{dt} = \nu_+ q_2 (X_{\alpha}^{(1)}(0) \lambda^{|K_i - N^{-1}|} - 2X_{\alpha\beta}^{(12)} \lambda^{|K_i|}) +
\tag{III-5}$$

$$+ \frac{\lambda^{|K_i+N^{-1}|} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta\beta}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} \omega_{2\beta\gamma}^{(21)} X_{\beta\gamma}^{(21)}(0) - \omega_{2\alpha\beta}^{(12)} \lambda^{|K_i|} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = 0$$

После умножения (III-5) на $\nu^{-1} \lambda^{-|K_i+N^{-1}|}$ с учетом равенств $|K_i| - |K_i + N^{-1}| = N^{-1}$, $|K_i - N^{-1}| - |K_i + N^{-1}| = 2N^{-1}$ и введения новых величин $R = \frac{\nu_+}{\nu} q_2$, $S_{2\alpha\beta}^{(12)} = \frac{\omega_{2\alpha\beta}^{(12)}}{\nu}$, $S_{2\beta\gamma}^{(21)} = \frac{\omega_{2\beta\gamma}^{(21)}}{\nu}$ получаем, учитывая инвариантность функций и коэффициентов: $X_{\delta\alpha}^{(21)}(0) = X_{\alpha\delta}^{(12)}(0)$, $S_{2\beta\gamma}^{(21)} = S_{2\gamma\beta}^{(12)}$, $S_{2\beta\gamma}^{(21)} X_{\beta\gamma}^{(21)}(0) = S_{2\gamma\beta}^{(12)} X_{\gamma\beta}^{(12)}(0)$, следующее уравнение:

$$\nu^{-1} \lambda^{-|K_i+N^{-1}|} \frac{dX_{\alpha\beta}^{(12)}(K_i)}{dt} = R \lambda^{N^{-1}} [\lambda^{N^{-1}} \sum_{\delta} X_{\alpha\delta}^{(12)}(0) - 2X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)] + \quad (III-6)$$

$$+ \frac{X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta\beta}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma\beta}^{(12)} X_{\gamma\beta}^{(12)}(0) - \lambda^{N^{-1}} S_{2\alpha\beta}^{(12)} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) = 0$$

Откуда при различных комбинациях индексов $\alpha, \beta = A, B$ получаем четыре следующие независимые уравнения:

$$\begin{aligned} C_i(\nu) \frac{dX_{AA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N^{-1}} [\lambda^{N^{-1}} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0) - 2X_{AA}^{(12)}(0)] + \\ &+ \frac{X_{AA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \lambda^{N^{-1}} S_{2AA}^{(12)} X_{AA}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(\nu) \frac{dX_{BB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N^{-1}} [\lambda^{N^{-1}} \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0) - 2X_{BB}^{(12)}(0)] + \\ &+ \frac{X_{BB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \lambda^{N^{-1}} S_{2BB}^{(12)} X_{BB}^{(12)}(0) = 0 \end{aligned} \quad (III-7)$$

$$\begin{aligned} C_i(\nu) \frac{dX_{AB}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N^{-1}} [\lambda^{N^{-1}} \sum_{\delta} X_{A\delta}^{(12)}(0) - 2X_{AB}^{(12)}(0)] + \\ &+ \frac{X_{AB}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta B}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma B}^{(12)} X_{\gamma B}^{(12)}(0) - \lambda^{N^{-1}} S_{2AB}^{(12)} X_{AB}^{(12)}(0) = 0 \\ C_i(\nu) \frac{dX_{BA}^{(12)}(K_i)}{dt} &= R \lambda^{N^{-1}} [\lambda^{N^{-1}} \sum_{\delta} X_{B\delta}^{(12)}(0) - 2X_{BA}^{(12)}(0)] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{X_{BA}^{(12)}(0)}{\sum_{\delta} X_{\delta A}^{(12)}(0)} \sum_{\gamma} S_{2\gamma A}^{(12)} X_{\gamma A}^{(12)}(0) - \lambda^{N-1} S_{2BA}^{(12)} X_{BA}^{(12)}(0) = 0,$$

где $C_i(v) \equiv v^{-1} \lambda^{-|K_i + N^{-1}|}$.

Из уравнения

$$X_{\alpha}^{(1)} = \sum_{K_{i+1}=-N^{-1}}^{(N^{-1} + \langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\alpha}^{(1)}(K_i) = X_{\alpha}^{(1)}(0) \frac{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{A_i}}{1 - \lambda^{N^{-1}}}$$

после его суммирования по α и из условия нормировки $\sum_{\alpha} X_{\alpha}^{(1)} = 1$ получаем важное условие свертки

$$X(0) = \sum_{\delta, \gamma} X_{\delta \gamma}^{(12)} = \frac{1 - \lambda^{N^{-1}}}{\lambda^{N^{-1}} - \lambda^{A_i}}.$$

Полученные уравнения **(ППП-7)** являются линейно независимыми друг от друга, поскольку не могут быть получены друг из друга путем алгебраических преобразований. В силу инвариантности функций $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$ и коэффициентов $S_{2\alpha\beta}^{(12)}$ относительно преобразований $A \rightleftharpoons B$, $1 \rightleftharpoons 2$ оказывается, что первое и второе уравнения системы **(ППП-7)** переходят друг в друга, аналогично третье и четвертое уравнения этой же системы меняются местами при переобозначениях $A \rightleftharpoons B$, но остаются инвариантными при одновременном переобозначении индексов, отмечающих сорта мономеров роста и номера узлов обеих подрешеток.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

В модели переходной двухфазной зоны, состоящей из конечного числа моноатомной толщины слоев n_0 , на языке функций $X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1})$ и $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, частот присоединения мономеров роста к кристаллу $\omega_{+\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ и их отрыва от кристалла и переходу в 50% двухкомпонентный металлический расплав $\omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$ можно дать следующее определение для скорости динамики эволюции ПДЗ в пространстве концентраций V :

$$\begin{aligned}
 V &= \sum_{i=1}^{n_0} V_i, \text{ где} \\
 V_i &= \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) - \\
 &\quad - \sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}).
 \end{aligned}
 \tag{PIV-1}$$

Рассмотрим 1-ую четверную сумму в выражении для скорости эволюции ПДЗ.

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) = \\
 &= \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_i \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) + \\
 &\quad + \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(0, K_{i+1}) =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_i \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+1\beta\gamma}^{(kj)} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) + \\
&+ \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(0, K_{i+1}) =
\end{aligned}$$

(PIV-2)

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\beta, \gamma} v_+ q_2 \sum_{K_i \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\beta}^{(k)}(K_i) + \\
&+ \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(0, K_{i+1}) + \sum_{\beta, \gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, 0) X_{\beta}^{(k)}(0, 0)
\end{aligned}$$

Используя выражение для частот присоединения мономеров роста к кристаллу из расплава (PI-1), а также вытекающие из анализа рис. 2.2 очевидные формулы $\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, K_{i+1}) = v_+ \exp\left[-\frac{\varepsilon_{\beta\gamma}^{12}}{T}\right] = v_+ q_2^{1/2}$, $\omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, 0) = v_+ q_2^{1/2}$ и условия нормировок для функций $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1})$, когда $K_i \leq 0$, $K_{i+1} \leq 0$, т. е. $X_1(0) = \frac{1-\lambda^{N-1}}{1-\lambda^{N-1+\Delta_i}}$, $\sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha\beta}^{(jk)} = 1$, можно получить следующие оценки для сумм, фигурирующих в формуле (PIV-2):

$$\begin{aligned}
v_+ q_2 \sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_i \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X_{\beta}^{(k)}(K_i) &= 2 v_+ q_2 X_1(0) \lambda^{N-1} \left(\frac{1 - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N-1}} \right) = \\
&= 2 v_+ q_2 \lambda^{N-1} \left(\frac{1 - \lambda^{\Delta_i}}{1 - \lambda^{N-1+\Delta_i}} \right)
\end{aligned}$$

(PIV-3)

$$\sum_{\beta, \gamma} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(0, K_{i+1}) =$$

$$\begin{aligned}
&= 2\nu_+ q_2^{1/2} X_1(0) \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} X(K_{i+1}) = \\
&= 2\nu_+ q_2^{1/2} X_1^2(0) \left(\frac{1 - \lambda^{A_i}}{1 - \lambda^{N-1}} \right) = 2\nu_+ q_2^{1/2} \lambda^{N-1} \frac{(1 - \lambda^{N-1})(1 - \lambda^{A_i})}{(1 - \lambda^{N-1+A_i})^2}, \\
&\sum_{\beta, \gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(0, 0) X_{\beta}^{(k)}(0, 0) = 2\nu_+ q_2^{1/2} X_1^2(0) = 2\nu_+ q_2^{1/2} \left(\frac{1 - \lambda^{A_i}}{1 - \lambda^{N-1+A_i}} \right)^2
\end{aligned}$$

Используя соотношения (PIV-3), для первой четверной суммы, определяющей скорость эволюции ПДЗ в пространстве концентраций, получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned}
&\sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{\beta, \gamma} \omega_{+\beta\gamma}^{(kj)}(K_i, K_{i+1}) X_{\beta}^{(k)}(K_i, K_{i+1}) = \\
&= 2\nu_+ q_2 \frac{\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{A_i})}{1 - \lambda^{N-1+A_i}} + 2\nu_+ q_2^{1/2} \frac{(1 - \lambda^{N-1})(1 - \lambda^{N-1+A_i})}{(1 - \lambda^{N-1+A_i})^2}
\end{aligned}$$

Рассмотрим 2-ую четверную сумму, фигурирующую в определении скорости V_i . После использования формул для корреляции изломов в виде:

$$X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1})}{X_{\alpha\beta}^{(jk)}}, X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, 0) = \frac{X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)}{X_{\alpha\beta}^{(jk)}},$$

а также формул для частот отрыва мономеров роста от кристаллической фазы с последующим их переходом в двухкомпонентный расплав (2.3.2) можно получить следующее выражение для этой четверной суммы:

$$\begin{aligned}
&\sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \\
&= \sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1}) + \sum_{\alpha, \beta} \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)
\end{aligned} \tag{PIV-4}$$

Используя соответствующее условие нормировки, можно получить выражение для тройной суммы в (PIV-4):

$$\sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_{i+1} \neq 0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_{i+1}) = \lambda^{N-1} \left(\frac{1 - \lambda^{4i}}{1 - \lambda^{N-1}} \right) \sum_{\alpha, \beta} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0).$$

В таком случае формулу (PIV-4) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{K_i=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \sum_{K_{i+1}=0}^{(\langle C_{i+1} \rangle - \langle C_{i-1} \rangle) < 0} \omega_{-\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) X_{\alpha\beta}^{(jk)}(K_i, K_{i+1}) = \\ = \lambda^{N-1} \left(\frac{1 - \lambda^{4i}}{1 - \lambda^{N-1}} \right) \sum_{\alpha, \beta} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) + \sum_{\alpha, \beta} \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) \end{aligned}$$

В результате имеем следующее выражение для i -ой компоненты скорости эволюции ПДЗ системы расплав-кристалл с учетом обмена мономерами роста между обеими фазами:

$$V_i = 2 v_+ q_2 \lambda^{N-1} \left(\frac{1 - \lambda^{4i}}{1 - \lambda^{N-1+4i}} \right) + 2 v_+ q_2^{1/2} \frac{(1 - \lambda^{N-1})}{1 - \lambda^{N-1+4i}} - \quad (\text{PIV-5})$$

$$- \frac{\lambda^{N-1} (1 - \lambda^{4i})}{1 - \lambda^{N-1}} \sum_{\alpha, \beta} \omega_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) - \sum_{\alpha, \beta} \omega_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$$

Используя следующие выражения для двойных сумм, вытекающие из нормировок функций $X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0)$:

$$\sum_{\alpha, \beta} S_{3\delta\gamma}^{(kj)} X_{\delta\gamma}^{(kj)}(0) = 2R \lambda^{N-1} \left(1 - \frac{\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}}{1 - \lambda^{4i}} \right),$$

$$\sum_{\delta, \gamma} S_{2\delta\gamma}^{(kj)} X_{\delta\gamma}^{(kj)}(0) = 2R \lambda^{N-1} \frac{(1 - \lambda^{N-1})}{\lambda^{N-1} - \lambda^{4i}},$$

где $S_{2\delta\gamma}^{(kj)} \equiv \frac{\omega_{2\delta\gamma}^{(kj)}}{v}$, $S_{3\delta\gamma}^{(kj)} \equiv \frac{\omega_{3\delta\gamma}^{(kj)}}{v}$, после деления (PIV-5) на частотный фактор v и

введения новых коэффициентов $R = \frac{v_+}{v} q_2$, $R_1 = \frac{v_+}{v} q_2^{1/2}$, получаем

следующее выражение для приведенной скорости эволюции ПДЗ
 $\langle V \rangle = \nu^{-1} V$, $\langle V \rangle = \sum_{i=1}^{n_0} \langle V_i \rangle$ где

$$\langle V_i \rangle = 2 \left\{ \frac{[R\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{A_i}) + R_1(1 - \lambda^{N-1})]}{1 - \lambda^{N-1+A_i}} - \right. \\ \left. - \frac{R\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{N-1})}{1 - \lambda^{A_i}} - \frac{R\lambda^{2N-1}(1 - \lambda^{A_i})}{\lambda^{N-1} - \lambda^{A_i}} \right\}$$

или

$$\langle V_i \rangle = 2 \left[\frac{R\lambda^{N-1}(1 - \lambda^{A_i}) + R_1(1 - \lambda^{N-1})}{1 - \lambda^{N-1+A_i}} \right] -$$

(PIV-6)

$$- \lambda^{N-1} \left(\frac{\lambda^{N-1} - \lambda^{A_i}}{1 - \lambda^{A_i}} \right) \sum_{\alpha, \beta} S_{2\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0) - \sum_{\alpha, \beta} S_{3\alpha\beta}^{(jk)} X_{\alpha\beta}^{(jk)}(0).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Рассмотрим условие инвариантности средней скорости кристаллизации ПДЗ относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$ в окрестности температуры разупорядочения двухкомпонентной кристаллической фазы, когда параметр дальнего порядка $\eta \ll 1$. Введя введенный в разложениях коэффициентов $S_{\rho\alpha\beta}^{(12)}(\rho = 2, 3; \alpha, \beta = A, B)$ параметр малости $\beta_0(\eta)$, когда $|\beta_0| \ll 1$, коэффициенты $S_{2\alpha\beta}^{(12)}, S_{3\alpha\beta}^{(12)}$ с точностью до членов $\sim \beta_0^2$ можно записать в виде:

$$\begin{aligned} S_{2AA}^{(12)} &\simeq S_{2AA}^{[0](12)} \left(1 - \beta_0 + \frac{1}{2}\beta_0^2\right), \quad S_{2AB}^{(12)} \simeq S_{2AB}^{[0](12)} \left(1 + \beta_0 + \frac{1}{2}\beta_0^2\right), \\ S_{2BA}^{(12)} &\simeq S_{2AB}^{[0](12)} \left(1 - \beta_0 + \frac{1}{2}\beta_0^2\right), \quad S_{2BB}^{(12)} \simeq S_{2AA}^{[0](12)} \left(1 + \beta_0 + \frac{1}{2}\beta_0^2\right), \\ S_{3AA}^{(12)} &\simeq S_{3AA}^{[0](12)} \left(1 - \frac{3}{2}\beta_0 + \frac{9}{8}\beta_0^2\right), \quad S_{3AB}^{(12)} \simeq S_{3AB}^{[0](12)} \left(1 + \frac{3}{2}\beta_0 + \frac{9}{8}\beta_0^2\right), \\ S_{3BA}^{(12)} &\simeq S_{3AB}^{[0](12)} \left(1 - \frac{3}{2}\beta_0 + \frac{9}{8}\beta_0^2\right), \quad S_{3BB}^{(12)} \simeq S_{3AA}^{[0](12)} \left(1 + \frac{3}{2}\beta_0 + \frac{9}{8}\beta_0^2\right) \end{aligned}$$

Разложения функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$ по параметру η с той же точностью имеют вид:

$$X_{AA}^{(12)}(0) \simeq X_{AA}^{[0](12)}(0) + a_1\eta + b_1\eta^2, \quad X_{AB}^{(12)}(0) \simeq X_{AB}^{[0](12)}(0) + a_2\eta + b_2\eta^2, \quad (\text{ПV-1})$$

$$X_{BA}^{(12)}(0) \simeq X_{AB}^{[0](12)}(0) - a_2\eta + b_2\eta^2, \quad X_{BB}^{(12)}(0) \simeq X_{AA}^{[0](12)}(0) - a_1\eta + b_1\eta^2,$$

Предполагая, что средняя скорость кристаллизации ПДЗ инвариантна относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$, т. е. $\langle V \rangle(-\eta) = \langle V \rangle(\eta)$, что эквивалентно исчезновению всех членов разложения слагаемых $\langle V_i \rangle$ по малому параметру $\eta \ll 1$ нечетной степени, получаем для сумм, фигурирующих в выражении (ПV-1), следующие формулы с точностью до членов $\sim \eta^2$:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\alpha, \beta} S_{2\alpha\beta}^{(12)} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) \simeq 2q_1^{m+2} X_{AA}^{[0](12)}(0) + \\
& + 2q_1^{m+2} \eta^2 \left[b_1 - a_1(m-1) \ln q_1 + \frac{1}{2} X_{AA}^{[0](12)}(0) (m-1)^2 \ln^2 q_1 \right] + \\
& + 2q_1^{2m+1} X_{AB}^{[0](12)}(0) + \\
& + 2q_1^{2m+1} \eta^2 \left[b_2 + a_2(m-1) \ln q_1 + \frac{1}{2} X_{AB}^{[0](12)}(0) (m-1)^2 \ln^2 q_1 \right]
\end{aligned}
\tag{IV-2}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\alpha, \beta} S_{3\alpha\beta}^{(12)} X_{\alpha\beta}^{(12)}(0) \simeq 2q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)} X_{AA}^{[0](12)}(0) + \\
& + 2q_1^{\frac{1}{2}(3m+5)} \eta^2 \left[b_1 - \frac{3}{2} a_1(m-1) \ln q_1 + \frac{9}{8} X_{AA}^{[0](12)}(0) (m-1)^2 \ln^2 q_1 \right] + \\
& + 2q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} X_{AB}^{[0](12)}(0) + \\
& + 2q_1^{\frac{1}{2}(5m+3)} \eta^2 \left[b_2 + \frac{3}{2} a_2(m-1) \ln q_1 + \frac{9}{8} X_{AB}^{[0](12)}(0) (m-1)^2 \ln^2 q_1 \right]
\end{aligned}$$

В известных классических работах [16,17] было отмечено существование некоторой критической температуры перехода на поверхности кристаллизующегося твердого тела, при достижении которой поверхность раздела фаз расплав-кристалл становится существенно «шероховатой». Чем больше «шероховатость» этой поверхности, тем меньше величина параметра λ , фигурирующего в модели ПДЗ в пространстве концентраций. По мере увеличения переохлаждения системы двухкомпонентный металлический расплав-кристалл (уменьшения температуры поверхности раздела фаз) параметр «шероховатости» λ стремится к своему максимуму, т. е. $\lim_{q_1 \rightarrow 0} \lambda = 1$. Это обстоятельство в условиях модели ПДЗ можно оценить минимумом параметра $\Delta_i = 2N^{-1}$ ($i = 1, 2, \dots, n_0 - 1$). Имея ввиду то обстоятельство, что процесс разупорядочения кристаллической двухкомпонентной фазы наступает при значительных переохлаждениях, когда $\eta \ll 1$ и $\lambda_i^{[0]} \simeq 1$ ($i = 1, 2, \dots, n_0 - 1$),

получаем следующие оценки параметров, фигурирующих в выражении для средней скорости кристаллизации ПДЗ:

$$\begin{aligned}\lambda^{N-1} &= (1 - b_3 \eta^2)^{1/N} \simeq 1 - \frac{b_3 \eta^2}{N}, & 1 - \lambda^{N-1} &\simeq \frac{b_3 \eta^2}{N}, \\ \lambda^{A_i} &= (1 - b_3 \eta^2)^{2/N} \simeq 1 - \frac{2b_3 \eta^2}{N}, & 1 - \lambda^{A_i} &\simeq \frac{2b_3 \eta^2}{N}, \\ 1 - \lambda^{N-1+A_i} &\simeq \frac{3b_3 \eta^2}{N}.\end{aligned}$$

В таком случае положительные члены, определяющие среднюю скорость кристаллизации, в выражении (PIV-6) принимают вид с точностью до членов $\sim \eta^2$:

$$\begin{aligned}2 \left[\frac{R \lambda^{N-1} (1 - \lambda^{A_i}) + R_1 (1 - \lambda^{N-1})}{1 - \lambda^{N-1+A_i}} \right] &\simeq \\ &\simeq \frac{2}{3} (2R + R_1) - \frac{4 R b_3}{3 N} \eta^2.\end{aligned}\tag{PIV-3}$$

В таком случае при учете, что в указанном приближении

$$\frac{\lambda^{N-1} (1 - \lambda^{A_i})}{(1 - \lambda^{N-1})} \simeq \frac{2(1 - b_3)^2}{N}$$

оказывается, что все члены, определяющие среднюю скорость кристаллизации $\langle V \rangle = \sum_{i=1}^{n_0} \langle V_i \rangle$, оказываются инвариантными относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$.

При разложении коэффициентов $S_{2\alpha\beta}^{(12)}$, $S_{3\alpha\beta}^{(12)}$, функций распределения $X_{\alpha\beta}^{(12)}(0)$ ($\alpha, \beta = A, B$) с точностью до членов порядка малости η^2 условие исчезновения всех нечетных степеней η , η^3 в выражении для i -той компоненты скорости кристаллизации $\langle V_i \rangle$ ($i = 1, 2, \dots, n_0$), что необходимо для инвариантности $\langle V_i \rangle = inv$ относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$, сводится к совместности двух уравнений относительно параметра η , а именно:

$$f(\eta) = \mu_0 \eta^2 + \mu_1 = 0, \quad g(\eta) = \chi_0 \eta^2 + \chi_1 = 0,$$

где

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \frac{3}{4} (a_1 + a_2) (m-1)^2 \ln^2 q_1 + (b_2 - b_1) (m-1) \ln q_1, \\ \mu_1 &= \left[X_{AB}^{[0](12)}(0) - X_{AA}^{[0](12)}(0) \right] (m-1) \ln q_1 + \frac{2}{3} (a_1 + a_2), \end{aligned} \quad (\text{ПV-4})$$

$$\begin{aligned} \chi_0 &= \frac{1}{2} (a_1 + a_2) (m-1)^2 \ln^2 q_1 + (b_2 - b_1) (m-1) \ln q_1, \\ \chi_1 &= \left[X_{AB}^{[0](12)}(0) - X_{AA}^{[0](12)}(0) \right] (m-1) \ln q_1 + (a_1 + a_2). \end{aligned}$$

Требование совместности этих функций относительно параметра дальнего порядка η эквивалентно равенству нулю результата для функций $f(\eta)$, $g(\eta)$, т.е.:

$$R[f, g] = \begin{vmatrix} \mu_0 & 0 & \mu_1 & 0 \\ 0 & \mu_0 & 0 & \mu_1 \\ \chi_0 & 0 & \chi_1 & 0 \\ 0 & \chi_0 & 0 & \chi_1 \end{vmatrix} = (\mu_0 \chi_1 - \mu_1 \chi_0)^2 = 0, \quad (\text{ПV-5})$$

что приводит к следующему уравнению:

$$\frac{1}{4} (a_1 + a_2) \left(X_{AB}^{[0](12)}(0) - X_{AA}^{[0](12)}(0) \right) (m-1)^3 \ln^3 q_1 + \quad (\text{ПV-6})$$

$$+ \frac{5}{12} (a_1 + a_2)^2 (m-1)^2 \ln^2 q_1 + \frac{1}{3} (a_1 + a_2) (b_2 - b_1) (m-1) \ln q_1 = 0$$

Требование инвариантности $\langle V_i \rangle(\eta) = inv$ относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$ при произвольных q_1 и фиксированных a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , как видно из уравнения (ПV-6), может быть достигнуто лишь при условии $a_1 + a_2 = 0$, т.е. $a_2 = -a_1$. Поскольку $a_1 = \frac{\partial X_{AA}^{(12)}(0)}{\partial \eta}$, $a_2 = \frac{\partial X_{AB}^{(12)}(0)}{\partial \eta}$, то требование уменьшения функций $X_{AA}^{(12)}(0)$ и увеличения функций $X_{AB}^{(12)}(0)$ с ростом параметра η (увеличение упорядочения двухкомпонентной металлической кристаллической фазы с простой кубической решеткой)

приводит к условиям $a_1 < 0$, $a_2 > 0$ в окрестности точки разупорядочения двухкомпонентной матрицы, т.е. вблизи параметра $q_{1k} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_{AA}^{11}}{T_k}\right]$, где T_k — температура, связанная с критическим переохлаждением $\Delta T_k = T - T_k$, при котором образующаяся при кристаллизации двухкомпонентная металлическая фаза становится полностью разупорядоченной. Полученное условие инвариантности средней скорости кристаллизации переходной двухфазной зоны относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$ необходимо для определения самой температуры (переохлаждения) на поверхности раздела системы **50%** двухкомпонентный металлический расплав-кристалл, при достижении которой происходит полное разупорядочение металлической двухкомпонентной кристаллической матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Brice J.C. The Growth of Crystals from Liquids. /J.C. Brice – Amsterdam: North-Holland publishing company, 1973. – 379 p.
- [2] Söhnel C. The thermodynamic driving force for crystallization from solution /C. Söhnel, J. Garside //Journal of Crystal Growth, v. 46. – 1979. – № 2. – p. 238.
- [3] van Leeuwen C. On the driving force for crystallization: The growth affinity /C. van Leeuwen. //Journal of Crystal Growth, v. 46. – 1979. – № 1. – p. 91.
- [4] van Leeuwen. On the presentation of growth curves for growth from solution /C. van Leeuwen. //Journal of Crystal Growth, v. 46. – 1979. – № 1. – p. 96.
- [5] Klein F.J. The influence of impurities on the crystallization of supercooled copper melts /F.J. Klein, J. Potschke //Journal of Crystal Growth, v. 46. – 1979. – № 1. – p. 112.
- [6] Jackson K.A. Jn: Liquid Metals and Solidification /K.A. Jackson //Ann, Soc Metals, Metals Park, Ohio. – 1958. – p. 174.
- [7] Bennema P., G.H. Gilmer. Jn: Crystal Growth /P. Bennema, G.H. Gilmer //An Introduction. Ed.P. Hartman, North-Holland publishing company, Amsterdam, – 1973. – p. 263.
- [8] Bennema P. Crystal growth from solution: Development in computer simulation /P. Bennema, J.P. van der Eerdan //Journal of Crystal Growth, v. 42. – 1977. – p. 201.

- [9] Muller-Krumbhaar H. A generalized kinetic equation for crystal growth / H Muller-Krumbhaar, T.W. Burkhardt, D. Kroll //Journal of Crystal Growth, v. 38. – 1977. – p. 13.
- [10] Bollman W. Crystal Defects and Crystalline Interfaces /W. Bollman – Springer-Verlag, Berlin, 1970. – 254 p.
- [11] Champness P.E. A direct lattice-resolution study of precipitation (exsolution) in orthopyroxene /P.E. Champness, G.V. Lorimer //Phil, Mag, v. 30. – 1977. – № 2. – p. 357.
- [12] Barin J. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. /J. Barin, C. Kracke, O. Kubaschewski – Springer-Verlag, Berlin: 1977, – 861 p.
- [13] Хирс Д. Испарение и конденсация. /Д. Хирс, Г. Паунд – Москва: Металлургия, 1966, – 225 с.
- [14] Jackson K.A. Current concepts in crystal growth from the melt /K.A. Jackson //Progress in solid state chemistry – Pergamon-Press, Oxford, v. 4. – 1967. – p. 53.
- [15] Бартон В. Сб. Элементарные процессы роста кристаллов /В. Бартон, Н. Кабрера, Ф. Франк – Москва. И.Л. 1959, – 308 с.
- [16] Onsager L. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition /L. Onsager //Phys. Rev., v. 65. – 1944. – p. 117.
- [17] Wannier G .H. The Statistical Problem in Cooperative Phenomena /G .H. Wannier //Rev. Mod Phys., v. 17. – 1945. – p. 50.
- [18] Cahn J.W. Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials /J.W. Cahn //Acta Metallurgica, v. 8. – 1960. – p. 554.

- [19] Cahn J.W. The molecular mechanism of solidification /J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.H. Sears //Acta Metallurgica, v. 12. – 1964. – p. 1421.
- [20] Кан Дж. Молекулярный механизм кристаллизации /Дж. Кан, В. Хиллиг, Дж. Сирс //УФН, т. 91. – 1967. – с. 691.
- [21] Jackson K.A. On the nature of crystal growth from the melt /K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt //Journal of Crystal Growth, v. 1. – 1967. – № 1. – p. 1.
- [22] Schneider H.G. In: Collection «Advances in Epitaxy and Endotaxy» /H.G. Schneider, V. Ruth. //Hungarian Academy of Sciences – Kiado. Budapest. – 1976. – p. 15. – p. 23.
- [23] Чистяков Ю.Д. Физико-химическое исследование механизма ориентированного нарастания (эпитаксии) металлов и полупроводников: Автореф. дис. ... д-ра техн. Наук /Чистяков, Юрий Дмитриевич – М., 1967. - 35 с,
- [24] Борисов В.Т. Кинетика и механизмы кристаллизации металлов /В.Т. Борисов, И.Н. Голиков, Ю.Е. Матвеев. //Сб. трудов ЦНИИЧМ, Металлургия, – Москва, – 1969. – с. 182.
- [25] Gilmer G.H. Computer simulation of crystal surface structure and growth kinetics /G.H. Gilmer, P. Bennema. //Journal of Crystal Growth, v. 13/14. – 1972. – p. 148.
- [26] Чистяков Ю.Д. Некоторые особенности теории роста кристаллов по Косселю-Странскому, связанные с наличием вакансий в его объеме /Ю.Д. Чистяков, Ю.А. Байков. //Сб. научных трудов по проблемам

микроэлектроники, Вып. IV (физ.-хим. серия). Эпитаксия. – М.: МИЭТ, – 1969. – с. 73.

- [27] Чернов А.А. Кристаллизация многокомпонентной цепочки /А.А.Чернов. //ДАН СССР, т. 170. – № 3. – 1966. – с. 580.
- [28] Байков Ю.А. Теоретическое исследование кинетического фазового перехода. /Ю.А. Байков. //Сб. научных трудов по проблемам микроэлектроники, Вып. IV (физ.-хим. серия. Эпитаксия. – М.: МИЭТ, – 1969. – с. 82.
- [29] Чистяков Ю.Д. Исследование кинетического фазового перехода при росте бинарных кристаллов движением шероховатых ступеней /Ю.Д. Чистяков, Ю.А. Байков. //Сб. научных трудов по проблемам микроэлектроники, Вып. VIII (хим.-технол. серия). Эпитаксия. – М.: МИЭТ, – 1972. – с. 148.
- [30] Chistyakov Yu. D. A kinetic phase transition in a binary crystal growing from the 50%-alloy melt initiated by the movement of rough steps /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov. //Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy. Academiai Kiado. – Budapest, – 1976. – p. 257.
- [31] Байков Ю.А. К теории флуктуационного механизма нормального роста кристаллов /Ю.А. Байков, Ю.Д. Чистяков. //Сб. научных трудов по проблемам микроэлектроники, Вып.28, – М.: МИЭТ, – 1976. – с. 230.
- [32] Jackson K.A. On the theory of crystal growth: The fundamental rate equation /K.A. Jackson. //Journal of Crystal Growth, v. 5. – 1969. – p. 13
- [33] Черепанова Т.А. Кинетика кристаллизации многокомпонентных сплавов. /Т.А. Черепанова. //ДАН СССР, т. 238, – № 1. – 1978. – с. 162.

- [34] Cherepanova T.A. Sublattice models of the binary crystal growth. I. The growth kinetics of ordering binary crystals from solution and melt. /T.A. Cherepanova, A.B. Koziejowska. //Phys. stat. Sol. (a), v. 77, – № 2. – 1983. – p. 35.
- [35] Чистяков Ю.Д. Теоретическое исследование возможности существования тонкой сплошной пленки жидкой фазы на поверхности нагретого твердого тела /Ю.Д. Чистяков, Ю.А. Байков. //Сб. научных трудов по проблемам микроэлектроники, Вып. IV (физ.-хим. серия). Эпитаксия. – М.: МИЭТ, – 1969. – с. 145.
- [36] Chistyakov Yu. D. Some question concerning thermodynamics of crystal growth /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov. //Collection: Advances in Epitaxy and Endotaxy. Academiai Kiado. – Budapest, – 1976. – p. 159.
- [37] Lewis J. Computer model of crystallization of binary systems; Kinetic phase transitions /J. Lewis, A.A. Chernov. //Journal of Phys. Chem. Solids, v. 28, – 1967. – p. 2185.
- [38] Чернов А.А. Кинетические фазовые переходы /А.А.Чернов. //ЖЭТФ, т. 53, – №12. – 1967. – с. 2090.
- [39] Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов /А.А. Смирнов – Москва: Наука, – 1965, – 380с.
- [40] Чернов А.А. Рост цепей сополимеров и смешанных кристаллов — статистика проб и ошибок /А.А.Чернов. //УФН, т. 100, – вып. 2. – 1970. – с. 277.

- [41] Иванцов Г.П. Диффузионное переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава /Г.П. Иванцов. //ДАН СССР, т. 81, – № 2. – 1951. – с. 179.
- [42] Попов А.А. К теории кристаллизации металлических сплавов. /А.А. Попов //Сб. Проблемы металловедения и термической обработки, Машгиз, – Москва, – 1956. – с. 5.
- [43] Аптекарь И.А. К теории фазовых превращений в бинарных системах /И.А. Аптекарь, Д.С. Каменецкая. //Физика металлов и металловедение, т. 14, – № 3. – 1962. – с. 358.
- [44] Report №41 /B.K. Jindal, W.A. Tiller. Report №41. AF-AFOSH, 68-1360, SU-DSH, Report, № 68-7-94
- [45] Темкин Д.Е. К теории бездиффузионного роста кристаллов. /Д.Е. Темкин. //Кристаллография, т. 14, – вып. 2. – 1969. – с.423.
- [46] Di Marzio E.A. Kinetics of Growth of Multicomponent Chains /E.A. Di Marzio, J.T. Lauritzen, E. Passaglia. //Journal of Chem. Phys., v. 45, – № 12. – 1966. – p. 4444.
- [47] Chistyakov Yu. D. A theory of order-disorder transition during crystallization of binary systems /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Journal of Phys. Chem. Solids, v. 44, – № 2. – 1983. – p. 141.
- [48] Cherepanova T.A. Sublattice Models of the Binary Crystal Growth. II. Influence of Diffusion in the Melt on the Crystallization Kinetics of Binary Alloys /T.A. Cherepanova, A.B. Koziejowska. //Phys. stat. Sol. (a), v. 77, – № 2. – 1983. – p. 561.

- [49] Pfeiffer H. Anisotropy of step motion /H. Pfeiffer. //Phys. stat. Sol. (a), v. 66, – № 1. – 1981. – p. 165.
- [50] Nimmrichter A. Step growth of many-component systems /A. Nimmrichter, H. Pfeiffer, W. Haubenreisser. //Phys. stat. Sol. (a), v. 71, – № 2. – 1982. – p. 239.
- [51] Борисов В.Т. Флуктуационная теория нормального роста кристаллов /В.Т. Борисов. //Сб. научных трудов IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Рост и кинетика. Изд-во АН Арм. ССР, – Ереван, – 1972. – с. 25.
- [52] Chistyakov Yu. D. Fluctuation mechanism of normal crystal growth during solidification of metals /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Acta Metallurgica, v. 29, – № 2. – 1981. – p. 415.
- [53] Chistyakov Yu. D. Fluctuation mechanism of normal crystal growth during solidification of binary metallic melts /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Crystal Research and Technology, v. 18, – № 6. – 1983. – p. 711.
- [54] Mathematical Appendix to Fluctuation mechanism of normal crystal growth during solidification of binary metallic melts //Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Acta Metallurgica, v. 29, – № 2. – 1981. p. 1.
- [55] Chistyakov Yu. D. A fluctuation theory of normal crystal growth in the case of one-component metallic macrosystems /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Crystal Research and Technology, v. 20, – № 9, – 1985, – p. 1143.

- [56] Chistyakov Yu. D. A fluctuation theory of normal crystal growth for the very dilute binary metallic solid solution's crystallization in the case of macroscopic systems /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Crystal Research and Technology, v. 20, – № 10. – 1985. – p. 1301.
- [57] Pfeiffer H. Kinetic equation approach to one-component crystal growth. Comparison with monte-carlo results /H. Pfeiffer, Yu. A. Baikov. //Phys. Stat. Sol(a), v. 66, – № 2. – 1981. – p. 521.
- [58] Chistyakov Yu. D. Fluctuation theory of the one-component and binary metallic melt's crystallization in the case of micro- and macro-systems /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, M. V. Akulionok. //Crystal Research and Technology, v. 23, – № 5. – 1988. – p. 609.
- [59] Chistyakov Yu. D. On normal kinetics in the case of some refractory and transition metals' crystallization /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov. //Crystal Research and Technology, v. 24, – № 11, – 1989, – p. 1083.
- [60] Chistyakov Yu. D. Effective kinetic coefficients for some binary metallic alloys within the small and finite supercooling region /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov. //Crystal Research and Technology, v. 25, – № 2. – 1990. – p. 171.
- [61] Байков Ю.А. Флуктуационная теория нормального роста кристаллов в случае одномерных металлических макросистем /Ю.А. Байков, Ю.Д. Чистяков. //Известия вузов (сер. Физика), – № 2. – 1988. – с. 5.
- [62] Байков Ю.А. Нормальная кинетика кристаллизации некоторых двойных металлических расплавов в области малых и конечных переохлаждений /Ю.А. Байков, Ю.Д. Чистяков. //Известия вузов (сер. Физика), – № 12. – 1990. – с. 89.

- [63] Байков Ю.А. Статистическая термодинамика переходной двухфазной зоны для однокомпонентных металлических расплавов /Ю.А. Байков, В.П. Мешалкин. //Неорганические материалы, т. 35, – № 9 – 1999. – с. 1061.
- [64] Саркисов П.Д. Процессы разупорядочения в кристаллах при кристаллизации двойных металлических расплавов /П.Д. Саркисов, Ю.А. Байков, В.П. Мешалкин. //ДАН РФ, т. 390, – № 6, – 2003, – с. 763.
- [65] Sarkisov P.D. The order-disorder process in crystals growing from the binary vapour-gas mixtures and metallic melts /P.D. Sarkisov, V.P. Meshalkin, Yu. A. Baikov. //Collection of Works. The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano – and Amorphous Materials, Russia-Israel Conference, Moscow – Yekaterinburg, – 2002. – p. 184.
- [66] Sarkisov P.D. Order-disorder processes in crystals when crystallizing binary metallic melts /P.D. Sarkisov, Yu. A. Baikov, V.P. Meshalkin. //Doklady Physics, v. 48, – № 6. – 2003. – p. 290.
- [67] Саркисов П.Д. Математическое моделирование кристаллизации одно- и двухкомпонентных металлических расплавов. /П.Д. Саркисов, Ю.А. Байков, В.П. Мешалкин. – Москва: Физматлит, 2003. – 378 с.
- [68] Sarkisov P.D. The one-component and binary metallic melts crystallization mechanisms within the small and finite super cooling's of the melt-crystal interface /P.D. Sarkisov, Yu. A. Baikov, V.P. Meshalkin. //Collection of Works. The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano – and Amorphous Materials, Russia-Israel Conference, Moscow – Yekaterinburg, – 2002. – p. 172.

- [69] Байков Ю.А. Разупорядочение в двухкомпонентных кристаллах с кубической решеткой, кристаллизующихся из двойных металлических расплавов /Ю.А. Байков, В.П. Мешалкин. //Сб. трудов С-23. Москва, Компания Спутник, – 1999. – с. 94.
- [70] Baikov Yu. A. On the analytical theory of kinetic order-disorder phase transition in binary crystals. Influence of topological restrictions /Yu. A. Baikov, Yu. V. Zelenev, W. Haubenreisser, H. Pfeiffer. //Phys. stat. Solidi (a), 1980, – Bd. 61. – № 2. – s. 435.
- [71] Zelenev Yu. V. On theory of normal growth of crystals in the case of binary systems /Yu. V. Zelenev, Yu. A. Baikov, A.P. Molotkov. //Kristall und Technik, 1979, – Bd. 14. – № 4. – s. 389.
- [72] Chistyakov Yu. D. The order-disorder transformation at supercooled melt/crystal transition region of binary melts (I) the master equation /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Crystal Research and Technology, v. 20, – № 8. – 1985. – p. 1007.
- [73] Chistyakov Yu. D. The order-disorder transformation at supercooled melt/crystal transition regions of binary melts (II). The steady-state solution /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, H.G. Schneider, V. Ruth. //Crystal Research and Technology, v. 20, – № 9. – 1985. – p. 1149.
- [74] Lauritzen J. Fractionation in polymer crystallization /J. Lauritzen, E.A. Di Marzio, E. Passaglia. //Bull American Phys. Society, v. 10, – № 3, – 1965, – p. 354.
- [75] Chernov. A.A. Crystallization of Binary Systems as a random walk problem. /A.A. Chernov //Proc. Intern. Conference on Crystal Growth, Boston, – 1966. – p. 856.

- [76] Lauritzen J. Kinetics of crystallization in multi component systems: I binary mixtures of n-paraffin's /J. Lauritzen, E.A. Di Marzio, E. Passaglia. //Journ. Research (USA), NNS, 71A, – № 4. – 1967. – p. 245.
- [77] Чернов А.А Современная кристаллография, т. 3. Образование кристаллов /А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров – Москва: Наука, 1980. – 407 с.
- [78] Байков Ю.А. Кинетический коэффициент нормального закона кристаллизации для некоторых тугоплавких и переходных металлов /Ю.А. Байков, Ю.Д. Чистяков. //Известия АН СССР, сер. Металлы, – № 4. – 1990. – с. 53.
- [79] Чистяков Ю.Д. Механизм кристаллизации однокомпонентных и двойных металлических расплавов /Ю.Д. Чистяков, Ю.А. Байков, М.В. Акуленок. //Известия АН СССР, сер. Металлы, – № 5. – 1988. – с. 61.
- [80] Байков Ю.А. О кристаллизации некоторых двойных металлических расплавов в области малых и конечных переохлаждений /Ю.А. Байков, Ю.Д. Чистяков. //Известия АН СССР, сер. Металлы, – № 3. – 1991. – с. 62.
- [81] Chistyakov Yu. D. A fluctuation mechanism of crystallization processes for the one-component metallic melts /Yu. D. Chistyakov, Yu. A. Baikov, M.V. Akulionok. //Crystal Research and Technology, v. 23, – № 3. – 1988. – p. 299.

- [82] Чистяков Ю.Д. Кинетический коэффициент нормального закона кристаллизации в случае однокомпонентных металлических макросистем /Ю.Д. Чистяков, Ю.А. Байков. //Известия АН СССР, Неорганические материалы, т. 25, – № 7. – 1989. – с. 1126.
- [83] Байков Ю.А. Кинетический коэффициент нормального закона кристаллизации макросистем в случае разбавленного бинарного твердого раствора /Ю.А. Байков, Ю.В. Зеленев. //Известия АН СССР, Неорганические материалы, т. 22, – № 10. – 1986. – с. 1656.
- [84] Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. /В.Т. Борисов – Москва, Металлургия, 1987. – 223 с.
- [85] Байков Ю.А. Структура переходной двухфазной зоны при кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов /Ю.А. Байков, Н.И. Петров. //Известия высших учебных заведений, сер. Физика, т. 57, – № 4. – 2014. – с. 35.
- [86] Байков Ю.А. Процессы разупорядочения в двухкомпонентных кристаллах с простой кубической решеткой при их росте из различных маточных фаз /П.Д. Саркисов, Ю.А. Байков, В.П. Мешалкин. //Теоретические основы химической технологии, т. 39, – № 4. – 2005. – с. 415.
- [87] Байков Ю.А. Изучение явления разупорядочения двухкомпонентных кристаллов, растущих из металлических 50 % двухкомпонентных расплавов в области температур ниже точки Кюри /Ю.А. Байков, Н.И. Петров. //Вестник МГОУ, сер. Физика-Математика, – № 2. – 2014. – с. 62.

- [88] Байков Ю.А. Физика конденсированного состояния. /Ю.А. Байков, В.М. Кузнецов – Москва, Изд-во Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 298 с.
- [89] Байков Ю.А. Квантовая механика. /Ю.А. Байков, В.М. Кузнецов – Москва, Изд-во Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 291 с.
- [90] Байков Ю.А. Особенности разупорядочения при кристаллизации двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны /Ю.А. Байков, Н.И. Петров. //Известия высших учебных заведений, сер. Физика, т. 57, – № 5. – 2014. – с. 32.
- [91] Саркисов П.Д. Метод согласованного поля в приближении Хартри двухэлектронных систем для различных электронных конфигураций /П.Д. Саркисов, Ю.А. Байков, В.П. Мешалкин. //ДАН, т. 423, – № 3. – 2008. – с. 331.
- [92] Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. /Б.Н. Ролов. – Рига, Изд-во «Занатне», 1972. – 311 с.
- [93] Rolovs B. Termodinamika un statist fizika. /B. Rolovs. – Riga, «Liesma», 1967. – 185 s.
- [94] Ролов Б.Н. Изменение термодинамических свойств при аллотропических превращениях /Б.Н. Ролов. //Известия АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, т. 3, – 1965.– с. 27.
- [95] Ролов Б.Н. Обобщение термодинамической классификации фазовых переходов в твердых телах /Б.Н. Ролов, Т.Б. Романовский. //Известия АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, т. 4, – 1969. – с. 46.

- [96] Ролов Б.Н. Влияние флуктуаций состава на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов /Б.Н. Ролов. //ФТТ. т. 6, – 1964. – с. 2128.
- [97] Байков Ю.А. Исследование фазовых переходов при образовании кристаллических систем: дис. ... канд. физ.-мат. наук /Байков Юрий Алексеевич. – Москва - Рига, 1973. – 121 с.
- [98] Guinier A. J. Imperfections of crystal lattices as investigated by the study of X-ray diffuse scattering /A. J. Guinier, R. Griffoul. // Proceedings of the Physical Society, v. 57, – № 4. – 1945, – p. 310.
- [99] Guinier A. J. /A. J. Guinier, R. Griffoul. //Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. v. 260 – 1945, - p. 555
- [100] Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко - Москва : Металлургиздат, Т. 1. - 1962. - 608 с.