

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

На правах рукописи

ГУБАНОВ ПАВЕЛ ЮРЬЕВИЧ

**КИНЕТИКА КОАЛЕСЦЕНЦИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ:
РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ РОСТА ЗЕРНА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук

доцент И. Л. Максимов,

кандидат физико-математических наук

В. П. Морозов

Нижний Новгород 2007

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературных данных.....	13
Глава 2. Постнуклеационная стадия фазового перехода первого рода	21
2.1. Введение	21
2.2. Расчет длительности постнуклеационной стадии	22
2.3. Заключение.....	26
Глава 3. Кинетика коалесценции в однородном пересыщенном растворе. 27	
3.1. Введение	27
3.2. Транспорт атомов к растущему зерну, уравнение скорости роста зерна	27
3.3. Функция распределения зерен по размеру.....	30
3.4. Закон сохранения массы вещества	34
3.5. Влияние общего объема зерен в кинетике коалесценции	36
3.6. Влияние начального пересыщения на кинетику коалесценции.....	37
3.7. Заключение.....	38
Глава 4. Асимптотический анализ кинетики коалесценции	39
4.1. Введение	39
4.2. Кинетика роста зерен контролируется реакциями на поверхности зерна	39
4.3. Кинетика роста зерна контролируется диффузией мономеров	45
4.4. Предельный переход к классическому распределению.....	48
4.5. Кинетика коалесценции при отрицательном начальном пересыщении	49
4.6. Заключение.....	52
Глава 5. Кинетический кроссовер	53
5.1. Введение	53
5.2. Промежуточный режим коалесценции, кинетический кроссовер.....	54
5.3. Сравнение с экспериментом.....	58
5.4. Заключение.....	61
Глава 6. Кинетика коалесценции при альтернативном механизме роста зерен	62
6.1. Введение	62
6.2. Диффузии мономеров к зерну по границам блоков в трехмерной модели	63

6.3.	Диффузии мономеров к зерну по границам блоков в двухмерной модели	67
6.4.	Диффузия мономеров к зерну по дислокационным линиям	71
6.5.	Асимптотический анализ кинетики коалесценции	72
6.6.	Транспорт мономеров вблизи растущего кластера	76
6.7.	Иерархия переходных режимов коалесценции	77
6.8.	Заключение	80
Глава 7. Кинетика коалесценции с пространственно-неоднородным распределением зерен новой фазы по размерам		82
7.1.	Введение	82
7.2.	Пространственно неоднородное распределение зерен новой фазы	83
7.3.	Анализ модели на основе численных расчетов	86
7.4.	Заключение	90
Глава 8. Дополнение		91
8.1.	Вывод равновесной концентрации раствора у поверхности зерна.	91
8.2.	Расчет интегрального потока мономеров на поверхность зерна	92
Заключение		94
Литература		96

Введение

Теоретическое исследование процесса образования и роста зародышей новой фазы при фазовых переходах первого рода ведутся уже в течение многих лет. Основными причинами таких исследований является то, что в очень многих современных технологиях используются процессы, при которых происходят типичные фазовые переходы первого рода. К таким переходам можно отнести: конденсация тонких пленок из жидкости или пара; эпитаксия; затвердевание расплавов и т.д. Процесс образования и рост зародышей новой фазы влияет на важнейшие характеристики материала, например, ползучесть композиционных дисперсно-упрочненных материалов, рекристаллизацию гетерогенных структур, спекание, горячее прессование и др. В настоящее время приемлемых теоретических моделей описания кинетики фазового перехода первого рода создано очень мало, это объясняется сложной нелинейной связью между основными характеристиками системы.

Актуальность работы

К моменту появления работ с основными результатами этой диссертации в изучении фазового перехода первого рода на стадии коалесценции сложилась следующая ситуация. Согласно общепризнанной теории коалесценции Лифшица – Слезова, при больших временах существует универсальное распределение зерен по размерам, которое не зависит от начального распределения зерен по размеру. Весьма важным предположением модели Лифшица - Слезова было введение в описание зерен произвольных размеров (включая и бесконечный размер). Однако существенное влияние на процесс коалесценции оказывает вид граничного условия вблизи зерна максимального размера.

В процессе коалесценции важную роль играет механизм роста зерна, который определяет вид конечного распределения зерен по размерам. Основными механизмами роста зерен являются: реакции атомов на поверхности зерна (инкорпорирование атомов внутрь зерна), объ-

емная диффузия атомов к зерну, диффузия атомов к зерну по границам блоков или вдоль дислокационных линий. В большинстве работ кинетика коалесценция исследовалась только при действии одного из перечисленных механизмов. Однако, в реальных системах могут действовать одновременно несколько механизмов роста, тем самым изменяя конечное распределение зерен по размеру.

Основываясь на современном состоянии изучения процесса коалесценции можно сделать следующие выводы. Во-первых, классическая теория коалесценции Лифшица-Слезова не может в полной мере описать поведение системы в ходе кинетики коалесценции, так как страдает рядом недостатков: нет зависимости конечного распределения зерен по размерам от их начального распределения, применяемая теория описания коалесценции Лифшица-Слезова допускает существование зерен бесконечного размера. Во-вторых, в последующих работах либо строились модифицированные методы теории, основанные на теории Лифшица-Слезова, либо применялись численные методы решения моделирования процесса коалесценции не дающие аналитического решения.

В связи с вышесказанным, весьма актуальной задачей является построение более точной теории кинетики коалесценции при фазовом переходе первого рода, которая отражает наличие зерна максимального размера, и позволяет учесть одновременное действие различных механизмов роста зерен. Построению нового класса решений кинетики коалесценции и посвящена эта диссертация.

Цели и основные задачи работы

Цель диссертационной работы – исследование процесса коалесценции зерен при фазовых переходах первого рода в твердом растворе, построение автомодельного класса решений, описывающих коалесценцию, с учетом конечности максимального размера зерна.

Основные задачи работы:

1. Количественное описание закономерностей изменения среднего, максимального и критического размера зерна во времени, в зависимости от действующего механизма доставки атомов вещества к растущему зерну.

2. Теоретическое описание асимптотического распределения зерен в пространстве размеров. Исследование эволюции изменения во времени распределения зерен в пространстве размеров.

3. Исследование роли различных механизмов роста зерна (реакции на поверхности зерна, объемной диффузии мономеров к зерну и межблочной диффузии мономеров) на различных стадиях процесса коалесценции.

4. Изучение влияния плоской границы раздела между раствором и другой фазой на кинетику коалесценции в твердых растворах с пространственным – неоднородным распределением зерен по размерам.

Научная новизна

В работе впервые дано описание кинетики коалесценции с учетом конечности максимального размера зерна. Определены кинетики коалесценции при различных механизмах роста зерен новой фазы. Показано явно, что для начальных распределений зерен по размерам со степенным законом спада вблизи максимального размера зерна, при больших временах устанавливается распределение зерен по размерам, зависящее от начального распределения. При одновременном действии различных механизмов роста зерен описаны промежуточные режимы коалесценции. При смене контролирующего механизма роста зерен обнаружен эффект кроссовера степенных показателей в законе роста зерен с течением времени. Показано, что при наличии границы раздела между твердым раствором и другой твердой фазой (подложка, стенка), происходит растворение зерен в приграничной области, размер которой увеличивается с течением времени по степенному закону.

Практическое значение

Найденный автомодельный класс решения кинетики коалесценции, в предположении конечности максимального размера зерна, применим для механизмов роста зерен, таких как реакция на поверхности зерна, объемная диффузия мономеров и диффузии мономеров к зерну по границам блоков или дислокационным линиям. Полученный класс автомодельных решений позволяет количественно описывать кинетику коалесценции при промежуточных режимах, когда одновременно действуют несколько механизмов роста.

Построенная теория кинетики коалесценции может быть применена для прогнозирования конечного распределения зерен новой фазы по размерам, если известно начальное распределение (и наоборот). Помимо этого, на основе анализа асимптотических режимов коалесценции можно идентифицировать доминирующие механизмы массопереноса, действующие в системе в различные временные интервалы. Эти результаты можно использовать при анализе экспериментальных результатов, имеющие прикладное значение: осаждение тонких пленок, эпитаксия, затвердевание расплавов и др.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При учете конечности максимального размера зерна автомодельный класс решений кинетики коалесценции показывает, что асимптотическая функция распределения зерен по размерам при больших временах существенно зависит от характера начального распределения и описывается степенным законом спада вблизи максимального размера зерна.
2. В процессе действия двух основных механизмов роста зерен, реакции на поверхности зерен и объемной диффузии мономеров, реализуется переходный режим коалесценции, сопровождающийся эффектом кроссовера - изменения степенного показателя в законе роста во времени максимального, среднего и критического размеров зерен.

3. При альтернативных механизмах роста зерен – диффузии мономеров к зерну по границам блоков или диффузия мономеров к зерну вдоль дислокационных линий, рост зерен проходит медленнее, чем при основных механизмах роста, и при больших временах распределение зерен по размерам имеет более крутое степенное спадание вблизи максимального размера зерен, зависящее от начального распределения.
4. При наличии границы раздела между твердым раствором и другой твердой фазой (подложка, стенка), происходит растворение зерен в приграничной области, размер которой увеличивается с течением времени по степенному закону, и при больших временах устанавливается локальное асимптотическое распределение зерен по размерам в каждой точке пространства свое.

Апробация

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- 1) 9 Нижегородская Сессия Молодых Ученых. 25 - 30 апреля 2004 г., Нижний Новгород, Россия.
- 2) VI Международный Конгресс по Математическому Моделированию. 20 – 26 сентября, 2004 г., Нижний Новгород, Россия.
- 3) V Международная Конференция «Нелинейные Процессы и Проблемы Самоорганизации в Современном Материаловедении». 1- 5 октября 2004 г., Воронеж, Россия.
- 4) XI Национальная конференция по росту кристаллов. 2004 г. Москва, Россия.
- 5) 10 Нижегородская Сессия Молодых Ученых. 25 - 30 апреля 2005 г., Нижний Новгород, Россия.
- 6) 6-ая Международная Конференция по «Рост Кристаллов и Тепломассоперенос» 26-30 сентября, 2005 г., Обнинск, Россия.
- 7) 11 Нижегородская Сессия Молодых Ученых. 16 - 21 апреля 2006 г., Нижний Новгород, Россия.

Публикации

По теме диссертации опубликованы статьи и тезисы автора в журналах:

1. П.Ю. Губанов, Ю. В. Желтов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов, “Кинетический кроссовер режимов коалесценции в пересыщенном твердом растворе”, Журнал Технической физики, т. 75, с. 81, 2005.
2. П.Ю. Губанов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов, “Промежуточно-асимптотический режим коалесценции в пересыщенном однородном растворе, изменение кинетических индексов”, Кристаллография, т. 51, с. 536, 2006.
3. P. Yu. Gubanov, I. L. Maksimov and V. P. Morozov, “Kinetics of Ostwald ripening: crossover from Wagner's mode to the Lifshitz - Slezov mode”, Journal Modern Physics Letters B, v. 21, p. 941-953, 2007.
4. П.Ю. Губанов, И. Л. Максимов, “Кинетика коалесценции в условиях действия альтернативных механизмов роста зерна”, Кристаллография, т. 52, с. 969–978, 2007.
5. П.Ю. Губанов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов, “Кинетика коалесценции в пространственно неоднородной среде” Сборник трудов 6-й международной конференции “Рост монокристаллов и тепломассоперенос”, Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ, с. 591- 594, 2005.

Краткое содержание

Диссертация состоит из введения и восьми глав с заключением по каждой главе. Общий объем диссертации составляет 100 страниц, включая рисунки и список цитируемой литературы, который содержит наименования и публикации по теме диссертации.

В первой главе диссертации приведен обзор современного состояния в изучении кинетики коалесценции. Сделан вывод о том, что существующая теория кинетики коалесценции требует дальнейшего обобщения в плане зависимости кинетических процессов от вида начальной функции распределения зерен по размерам.

Во второй главе диссертации рассматривается кинетика постнуклеационной стадии фазового перехода первого рода. Показано, что на стадии постнуклеации со временем пересыщение системы экспоненциально спадает, при этом критический размер зародышей экспоненциально увеличивается и достигает размера, сравнимого со средним размером зародышей.

В третьей главе рассмотрен транспорт мономеров к растущему зерну. При этом учтены следующие механизмы роста зерна: механизм реакции на поверхности зерна и механизм объемной диффузии мономеров. Выведено обобщенное уравнение скорости роста зерна. Введен новый подход в описании кинетики коалесценции в однородном пересыщенном твердом растворе в предположении конечности значения максимального размера зерна.

В четвертой главе построен новый класс решения задачи кинетики коалесценции в асимптотическом пределе при больших временах. Данный класс решений основан на подходе конечности максимального размера зерна. Получено соотношение, из которого следует, что максимальный размер зерна является конечной величиной. Показано, что поведение предельной функции распределения определяется только характером степенного поведения начальной функции распределения вблизи зерна максимального размера.

На основе построенного автомодельного решения получены асимптотические распределения зерен по размерам при больших временах, найдены зависимости от времени максимального и критического размеров зерен в условиях действия различных механизмов роста зерна.

В пятой главе рассмотрены промежуточные - асимптотические режимы коалесценции. Такие режимы возникают при одновременном действии нескольких механизмов роста зерен.

Получено условие, при котором реализуется переход между двумя различными режимами коалесценции: т.е. режимом, когда контролирующим механизмом роста зерна является реакция на поверхности зерна и режимом, контролируемым объемной диффузией.

Показано, что при изменении механизма роста зерна (от реакций на поверхности зерна на диффузию мономеров), имеет место эффекта кроссовера степенного показателя k , который описывает временную зависимость максимального и критического размера зерна $\sim t^k$.

Проведен сравнительный анализ экспериментальных результатов с полученным классом решений, на примере которых демонстрируются эффект кроссовера.

В шестой главе подробно рассмотрен процесс коалесценции в условиях дополнительного действия альтернативного механизма роста зерна. При альтернативном механизме роста зерна доставка вещества в зерно осуществляется за счет диффузии по границам блоков или по дислокационным линиям. В результате действия такого альтернативного механизма роста получено уравнение роста зерен, показано, что эффективный коэффициент диффузии, зависит от коэффициента диффузии по границам блоков, соотношения размеров блоков и зерна, и пространственного расположения блоков относительно растущего зерна. В результате применения автомодельного анализа получена новая асимптотическая функция распределения зерен. Описана зависимость максимального и критического размера зерен от времени.

Исследован процесс коалесценции при одновременном действии различных механизмов роста зерна, получено аппроксимационное выражение для скорости роста зерен. Построена иерархия переходных режимов коалесценции, возникающие в процессе смены доминирующего механизма роста зерен. Описаны условия, при которых может наблюдаться тот или иной режим коалесценции. Показано, что в зависимости от соотношения параметров модели кинетика коалесценции может претерпевать переходы (один или несколько) между различными режимами роста зерна.

В седьмой главе исследована кинетика коалесценции в среде с пространственно-неоднородным распределением в пространстве зерен новой фазы. Показано, что при наличии

границы раздела между твердым раствором и другой твердой фазой (подложка, стенка), происходит растворение зерен в приграничной области, размер которой увеличивается с течением времени по степенному закону. Продемонстрирована эволюция функции распределения зерен по размерам в пространстве, показано, что при больших временах устанавливается локальное асимптотическое распределение зерен по размерам, т.е. в каждой точке пространства возникает свое распределение по размерам.

Восьмая глава представляет собой дополнение к результатам диссертации. В этой главе, носящей вспомогательный характер, рассмотрен вывод равновесной концентрации у поверхности зерна, дан расчет интегрального потока мономеров на поверхность зерна.

Глава 1. Обзор литературных данных

Образование новой фазы в процессе фазового перехода первого рода в пересыщенном твердом растворе может происходить по двум принципиально различным механизмам: путем спиноподобного распада или путем флуктуационного зарождения и последующего роста дискретных областей новых фаз [1, 2, 3, 4]. Обычно при спиноподобном распаде исходный раствор спонтанно распадается на два твердых раствора с одинаковыми структурами и близкими параметрами решеток, не требуя образования зародышей новой фазы. Спиноподобный распад происходит во всем объеме раствора при непрерывном уменьшении свободной энергии системы. При механизме флуктуационного зарождения новой фазы, сопровождающемся общим снижением свободной энергии, на начальных стадиях распада не будет происходить из-за энергетического невыгодного эффекта появления поверхности раздела до тех пор, пока не возникнут жизнеспособные выделения, размер которых больше некоторого критического. Поэтому процесс распада в этом случае первоначально носит флуктуационный характер и определяется флуктуационным образованием закритических выделений. Развитие таких представлений о процессе зародышеобразования связано главным образом с именами Фольмера и Вебера [5], Беккера и Деринга [6]. В этих работах [5, 6] впервые сформулирована кинетическая задача для случая стационарного зарождения из пересыщенного пара и получено выражение для потока зародышей в пространстве размеров, в предположении, что зародыши образуются не путем внезапной большой флуктуации, а в результате большого числа мелких флуктуаций. В качестве элементарного механизма изменения размеров зародышей ими рассматривались процессы присоединения или испарения одного атома к зародышу. Я. И. Френкелем [7, 8, 9] был сделан важный вывод о том, что выделения новой фазы присутствуют и в стабильной системе в виде так называемых равновесных гетерофазных флуктуаций. Дальнейшим существенным продвижением явилась фундаментальная работа Я. Б. Зельдовича [10], в которой рассмотрена общая задача об образовании выделений новой фазы в ме-

тастабильной системе. Полученное им кинетическое уравнение для функции распределения по размерам выделений новой фазы имеет вид уравнения Фоккера – Планка с двумя коэффициентами, выраженными через вероятности переходов, связанных с изменением числа атомов в выделении на единицу. В определении этих вероятностей и состоит главная задача в описании кинетики распада метастабильной системы. Существующая связь между входящими в кинетическое уравнение коэффициентами, полученная в [10], позволяет свести задачу об описании распада к нахождению одного из коэффициентов, например, скорости роста выделений, если известно распределение равновесных гетерофазных флуктуаций. Особенно плодотворно применение такого подхода для малых выделений. В случае больших выделений такой подход не подходит. Это связано с тем, что при росте (растворении) вокруг выделений имеются градиенты концентраций растворенных веществ, в то время как функция распределения равновесных гетерофазных флуктуаций определяется из термодинамики в предположении однородности раствора вокруг выделений.

В процессе распада метастабильной системы, распадающейся по механизму образования зародышей новой фазы, можно выделить три стадии.

Первая стадия (нуклеационная) обуславливается тем, что когда пересыщение мономеров (атомов) достаточно велико, происходит интенсивное образование жизнеспособных зародышей зерен, размер которых больше критического. На этой стадии количество вещества в зародышах мало по сравнению с раствором, и пересыщение практически постоянно. Исследование стадии нуклеации в рамках классических представлений [7 - 10] сводится к вычислению установившегося потока зародышей зерен в пространстве размеров. Описание стадии нуклеации существенно зависит от механизмов зародышеобразования, начального распределения инициирующих дефектов зародышеобразования и не допускает пока полного теоретического описания.

Вторая стадия фазового перехода – рост зерен или постнуклеационная стадия (переходная стадия) наступает тогда, когда количество вещества в новой фазе сравнимо с началь-

ным значением и пересыщение в системе начинает спадать. На этой стадии число зародышей практически постоянно, а объем новой фазы увеличивается в основном за счет роста зародышей.

Третья стадия (более поздняя стадия распада) характеризуется тем, что зародыши достигают достаточно больших размеров, и к ним применимы макроскопические понятия, а пересыщение становится малым, определяющую роль начинают играть действие поверхностного натяжения и законы сохранения точечных дефектов, формирующие своеобразную кинетику роста макродефектов. Впервые эта стадия распада была обнаружена в 1900 г. Оствальдом [11]. Она характеризуется тем, что в дисперсных системах на поздней стадии распада средний размер зерен увеличивается в результате диффузионного массопереноса вещества от частиц меньшего размера к частицам большего размера (большие частицы «поедают» малые), что обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Флуктуационное возникновение новых зародышей на этой стадии, практически исключено, поскольку они должны иметь макроскопические размеры. Между зернами возникает существенное диффузионное взаимодействие, связанное с тем, что на каждое зерно действует самосогласованное диффузионное поле мономеров, определяемое всем ансамблем зерен, связанное с законом сохранения массы вещества. Эта стадия получила название «Оствальдское созревание (ОС)» или коалесценция.

Коалесценция является поздней стадией фазового перехода первого рода и проявляется, когда система, претерпевающая этот переход, стремится к равновесию. Согласно классической теории зарождения (Гиббс [1], Фольмер и Вебер [5], Беккер [6], Зельдович [10], Френкель [9] и др.), полное изменение свободной энергии при образовании частиц новой фазы (зародышей) внутри исходной матрицы имеет вид

$$\Delta F = \frac{g}{3} \Delta f R^3 + \frac{\mu}{2} \sigma R^2, \quad (1.1)$$

где g и μ – безразмерные положительные коэффициенты порядка единицы, связанные с формой зародыша, в случае если зародыш имеет сферическую формулу $g = 4\pi$, $\mu = 8\pi$,

$\Delta f < 0$ – разность удельных свободных энергий обеих фаз, σ – коэффициент поверхностного натяжения, R – размер зародыша. Первое слагаемое в (1.1) описывает изменение свободной энергии, пропорциональное объему зародыша, второе – изменение свободной энергии, пропорциональное поверхности. Из уравнения (1.1) следует, что зародыш, размер которого меньше критического размера (определяется из максимума ΔF) будет рассасываться, так как уменьшение его размера сопровождается уменьшением свободной энергии ΔF . Наоборот, зародыши, размеры которых больше критического, будут расти, так как увеличение размера по сравнению с критическим размером приводит к уменьшению свободной энергии ΔF .

В работах Лифшица и Слезова [12] (ЛС) впервые вычислены асимптотика основных характеристик процесса коалесценции – пересыщения, критического размера зерен, концентрации зерен новой фазы. Для диффузионного механизма роста зерен размера a , скорость роста зерен определяется уравнением:

$$\frac{da}{dt} = \frac{v\sigma D}{a} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right). \quad (1.2)$$

Для механизма роста зерен за счет реакции мономеров на поверхности зерна задача о кинетике коалесценции впервые была решена Wagner [13] (Вагнер). Лифшиц – Слезов и Вагнер показали, что при больших временах функция распределения зерен по размерам имеет автомодельный вид и *не зависит от начальных условий*. Для диффузионного механизма роста [12] ФР имеет вид:

$$P_{LS}(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e u^2 \exp(-1/(1-2u/3))}{2^{5/3}(u+3)^{7/3}(3/2-u)^{11/3}}, & u \leq u_0 = 3/2, \\ 0, & u > u_0 \end{cases}, \quad (1.3)$$

где $u = a/b$ – отношение размера зерна a к его критическому размеру b , D – коэффициент диффузии, v – объем атома, σ – коэффициент, связанный с поверхностным натяжением. В их работе делается следующее предположение, что в процессе распада твердого раствора с течением времени любая система «забывает» о своем начальном состоянии и переходит в устойчивое асимптотическое состояние, характеризуемое универсальной функцией распределения (1.3), зависящая только от действующих внутри системы механизмов массопереноса.

Примененный подход ЛС описания кинетики коалесценции выдвигает ряд вопросов:

- 1) Для всех ли классов начального распределения зерен по размеру справедлива универсальная функция распределения Лифшица – Слезова?
- 2) Имеет ли место зависимость конечного распределения от начального распределения?

В последующих работах, посвященные исследованию кинетики коалесценции, либо применялась теория ЛС/В [14, 15, 16], либо строились модифицированные методы, основанные на теории ЛС/В, либо применялись численные методы решения моделирования процесса коалесценции.

В работах С.А. Кукушкина и А. В. Осипова [17-19] кинетика коалесценции рассматривалась при использовании равномерно пригодного решения характеристического уравнения скорости роста зерен. Кукушкин и Осипов делают вывод, что поведение решения уравнения роста зерен вблизи запирающей точки определяет асимптотику функции распределения зародышей новой фазы по размерам, которое справедливо при больших временах во всей области размеров. На примере послойного роста пленок в их работах была получена функция распределения зерен $\varphi_{KO}(\xi)$ отличная от функции распределения $\varphi_{LS}(\xi)$ Лифшица – Слезова:

$$\varphi_{LS}(x) = \frac{8x}{(2-\xi)^4} \exp\left(-\frac{2\xi}{2-\xi}\right), \quad (1.4)$$

$$\varphi_{KO}(\xi) = \frac{\xi_0 \xi}{(\xi_0 - \xi)^3} \exp\left(-\frac{\xi}{\xi_0 - \xi}\right), \quad (1.5)$$

где $\xi_0 = 1/\bar{U}$, $x = U/\bar{U}$, $U = a/2b$, b - критический размер зерна. Область наиболее сильного различия этих двух функций (1.4) и (1.5) лежит в окрестности запирающей точки $\xi = \xi_0$. Так же в работе Кукушкина Осипова [17-19] сделано предположение, что конечность времени зародышеобразования приводит к финитности начальной функции распределения, но так и не было ими учтено. Полученная асимптотическая функция распределения (1.5) обладает таким же экспоненциальным характером спада, как и распределение ЛС.

Модификацией классической теории, а так же созданием иных моделей, описывающих термодинамику и кинетику фазового перехода первого рода, занимались и занимаются

многие исследователи, однако теории, удовлетворительным образом описывающей все стороны этого явления, до сих пор не существует. При попытке избавиться от такого макроскопического параметра, как поверхностное натяжение, теряется наглядность и обобщенный характер, присущей классической теории.

В последнее время в ряде работ [20-24], процесс образования новой фазы анализируется с позиции общей теории фазовых переходов Ландау [25, 26]. При этом свободная энергия фазовых превращений записывается в форме гамильтониана Гинзбурга – Ландау [25, 26]. Так, например Хачатурян [20], анализирует топологию гиперповерхности свободной энергии во всем функциональном пространстве функций распределения концентраций. В такой постановке задача определения критического зародыша сводится к задаче определения неоднородного распределения концентрации, отвечающего минимальному значению точки перевала на гиперповерхности свободной энергии.

В 2002 г. в работе [21] М. Conti, В. Meerson, А. Peleg и P.V. Sasorov провели исследование кинетики коалесценции в системе с узким диапазоном корреляции используя двухмерную модель фазового поля уравнения Гинзбурга – Ландау с глобальным законом сохранения (см так же [22, 23, 24]). Изменение свободной энергии при образовании частиц новой фазы имеет вид:

$$F(u) = \int \left(\frac{D}{2\mu} \nabla^2 u + V(u) + Hu \right) d^d r, \quad (1.6)$$

где $u(r, t)$ - концентрация зерен, $V(u) = 1/4(1 - u)^2$ – симметричный двухямный потенциал, D - коэффициент диффузии, μ - характер скорости релаксации поля $u(r, t)$ в состояние равновесия, d – размерность пространства. Закон сохранения массы зерен:

$$\langle u(r, t) \rangle = L^{-d} \int u(r, t) d^d r = const,$$

где L – размер системы и $H(t) = \langle u - u^3 \rangle$ - эффективное магнитное поле. В итоге, уравнение Гинзбурга – Ландау записывается в виде:

$$\partial_t u = D \nabla^2 u + \mu(u - u^3) - \mu \langle u - u^3 \rangle. \quad (1.7)$$

На основе такого подхода ими было показано, что характерные размеры критического и некритического зерна имеют закон изменения $\sim t^{1/2}$, совпадающие с результатами Вагнера [13]. Так же ими было учтено слипание зерен между собой, в этом случае уравнение для функции распределения зерен по размеру обладает динамической масштабной инвариантностью и представляет собой нелинейное интегро-дифференциальное уравнение. Численные расчеты показали, что функция распределения зерен по размерам в нулевом приближении имеет другой вид относительно результата Вагнера и зависит от начальных параметров:

$$f_{0\beta}(\xi) = \frac{\xi}{(\xi^2 - 2\beta\xi + 2)^2} \exp\left(-\frac{2\beta}{\sqrt{2-\beta^2}} \arctan\left(\frac{\xi-\beta}{\sqrt{2-\beta^2}}\right)\right), \quad (1.8)$$

где параметр $0 < \beta < \sqrt{2}$ определяется из начальных условий, ξ – эффективный размер зерна. Однако предложенный подход [21] позволяет аналитически найти функцию распределения только в нулевом приближении, для вычисления в полном виде ФР надо применять численные методы расчета.

В 1999 г. в работе В.П. Морозова и И.Л. Максимова [27] был предложен иной подход в описания кинетики коалесценции при диффузионном механизме роста зерен для класса начальных распределений, имеющий степенной закон спада вблизи зерна максимального размера:

$$\varphi(a_0) = \begin{cases} \Phi(a_0), & 0 < a_0 < l \\ \frac{\Phi(l)}{(L-l)^m} (L-a_0)^m, & l < a_0 < L \end{cases}, \quad (1.9)$$

где $\Phi(a_0)$ – произвольная функция, показатель m – произвольное число ($m > -1$), а $l < L$ – промежуточный размер, определяющий область локализации степенного «хвоста» начальной функции распределения. Было получено, что в ходе эволюции системы при больших временах функция распределения зерен по размерам имеет вид:

$$P_{LS}^{(m)}(V) = \frac{3|V_2|^{A_2(m+1)} V_1^{A_1(m+1)} (1-V)^m V^2}{(V_1-V)^{A_1(m+1)+1} (V-V_2)^{A_2(m+1)+1}}, \quad (1.10)$$

где $V = a/a_L$ - отношение фактического размера зерна к максимальному в момент времени t , константы A_1, A_2, V_1, V_2 определены далее в тексте. Функция (1.10) существенно отличается от распределения Лифшица – Слезова (1.3), где следует положить $u = 3V/2$. Отметим, что возможность существования решения локализованного типа (в пространстве размеров) для системы уравнений коалесценции обсуждалась на примере моделей Вагнера и ЛС независимо в ряде работ [21, 22, 23, 24]. Основываясь на результатах работы [27] можно сделать вывод, что предложенный подход описания кинетики коалесценции более соответствует реальным системам и способствует лучшему пониманию происходящих процессов. В работе Морозова и Максимова [27] рассмотрена кинетика коалесценции только при одном механизме роста зерен и нет подробного анализа поставленной задачи, в связи с этим есть актуальность дальнейшего развития кинетики коалесценции при учете конечного размера максимального размера зерна.

В этой главе был дан обзор современного состояния теории кинетики коалесценции. Была приведена классическая теория Лифшица – Слезова, а так же другие модификации классической теории. Был представлен подход к изучению кинетики коалесценции, использующий общую теорию фазовых переходов Ландау, при этом свободная энергия фазовых превращений определяется гамильтонианом Гинзбурга – Ландау.

На основе представленного обзора показано, что существующая теория кинетики коалесценции требует дальнейшего обобщения в плане зависимости кинетических процессов от вида начальной функции распределения зерен новой фазы по размерам, чему и посвящена данная диссертация.

Глава 2. Постнуклеационная стадия фазового перехода первого рода

2.1. Введение

В процессе диффузионного распада пересыщенной метастабильной системы, распадающейся по механизму образования зародышей новой фазы можно выделить три стадии. Начальная стадия распада это нуклеационная стадия. На стадии нуклеации пересыщение мономеров достаточно велико и практически постоянно, при этом в системе идет интенсивное образование жизнеспособных зародышей, размер которых больше критического и количество вещества в зародышах мало. Исследование кинетики диффузионного распада на этой стадии в рамках классических представлений [17, 18, 28, 29, 30, 31, 32] примыкает к микроскопической теории и сводится к вычислению установившегося потока зародышей зерен в пространстве размеров. Описание происходящих процессов на нуклеационной стадии существенно зависит от механизмов зародышеобразования, что представляет достаточно сложную задачу.

Следующей стадией фазового перехода является постнуклеационная стадия. Эта стадия характерна тем, что пересыщение системы начинает уменьшаться со временем, при этом критический размер зародышей начинает увеличиваться и достигает размера сравнимого со средним размером зародышей, который в свою очередь растет медленнее со временем [32].

После завершения стадии постнуклеации начинается третья стадия фазового перехода стадия коалесценция [12]. Стадия коалесценции начинается при достаточно малом источнике атомов, когда пересыщение в системе мало и стремится к нулю, новых зародышей при этом не образуется.

2.2. Расчет длительности постнуклеационной стадии

Проведем оценку длительности постнуклеационной стадии. На стадии постнуклеации скорость роста зародышей размера a можно определить следующим образом [32]:

$$V_a = \frac{da}{dt} = v\beta \frac{2\varepsilon n_{0\infty}}{kT} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right), \quad (2.1)$$

где β - эффективная константа реакции на поверхности зерна, отвечающая за присоединение и отсоединения атомов, v - удельный объем атома растворенного вещества, $n_{0\infty}$ - равновесная концентрация раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества, ε - поверхностная энергия, T - температура, k - постоянная Больцмана, $b = \sigma / (n_0 - n_{0\infty}) = \sigma / \Delta(t)$ - критический размер зародыша, n_0 - концентрация атомов раствора на бесконечности ($n(\infty) = n_0$), $\Delta(t)$ - пересыщение, $\sigma = 2\varepsilon n_{0\infty} / kT$.

На стадии постнуклеации критический размер зерен будет много меньше размера зерен $b \ll a$, тогда имеем:

$$V_a \approx v\beta\sigma \frac{1}{b} = v\beta\Delta(t). \quad (2.2)$$

Из (2.2) видно, что скорость роста зерна контролируется, только пересыщением $\Delta(t) = 1/b = (n_0 - n_{0\infty}) / \sigma$, $\partial V_a / \partial a = 0$. Запишем кинетическое уравнение в гидродинамическом приближении для функции распределения зерен по размеру [25, 26]:

$$\frac{\partial f(a, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} (V_a f(a, t)) = 0. \quad (2.3)$$

С учетом (2.2) кинетическое уравнение можно представить в виде:

$$\frac{\partial f(a, t)}{\partial t} + v\beta\Delta(t) \frac{\partial f(a, t)}{\partial a} = 0. \quad (2.4)$$

Для удобства перейдем к безразмерным переменным $a = \tilde{a}b_0$, $b = \tilde{b}b_0$, $t = \tilde{t}\tau$, $\Delta = \tilde{\Delta}\Delta_0$, где введены обозначения $b_0 = \sigma / (n_{00} - n_{0\infty}) = \sigma / \Delta_0$ - начальный критический размер зерна,

$\tau = b^2_0 / (v\beta\sigma\Delta_0) = \sigma / (v\beta\Delta_0^2)$, Δ_0 - начальное пересыщение, n_{00} начальная концентрация атомов. Тогда уравнение (2.4) примет вид:

$$\frac{N_0}{\tau} \frac{\partial f(\tilde{a}, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} + v\beta \frac{\tilde{\Delta}(t)\Delta_0 N_0}{b_0} \frac{\partial f(\tilde{a}, \tilde{t})}{\partial \tilde{a}} = 0, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial f(\tilde{a}, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tilde{\Delta}(t)}{\Delta_0} \frac{\partial f(\tilde{a}, \tilde{t})}{\partial \tilde{a}} = 0.$$

Далее символ «волна» опустим для удобства записи. Введем величину $\delta(t)$, которая характеризует относительное пересыщение системы:

$$\delta(t) = \frac{\Delta(t)}{\Delta_0} \leq 1, \quad (2.6)$$

тогда уравнение (2.5) перепишем в новом виде:

$$\frac{1}{\delta(t)} \frac{\partial f(a, t)}{\partial t} + \frac{\partial f(a, t)}{\partial a} = 0. \quad (2.7)$$

Снова введя для удобства новую переменную времени:

$$z(t) = \int_{t_0}^t \delta(t') dt', \quad (2.8)$$

где t_0 – время начало постнуклеационной стадии, имеем уравнение:

$$\frac{\partial f(a, z)}{\partial z} + \frac{\partial f(a, z)}{\partial a} = 0. \quad (2.9)$$

Решение уравнения (2.9) имеет вид $f(a, z) = \chi(z - a)$, для которого (2.9) удовлетворяется тождественно, $\chi(\xi)$ – произвольная функция, которая определяется из начальных условий. Явный вид функции $\chi(\xi)$ определяется нуклеационной стадией фазового перехода роста зародышей [15, 18, 26, 28, 29, 30, 31, 32]. Согласно результатам [15, 18, 26, 28, 29, 30, 31, 32] распределение зародышей по размерам можно определить, как функцию вида $\chi(\xi) = \chi_0 \exp(\tau\xi)$, где параметр τ подлежит определению. Эта функция распределения удовлетворяет условию конечности массы зародышей $\int_0^\infty a^3 f(a, z) da$. В итоге получаем функцию распределения, состоящую из двух слагаемых зависящих только от размера и от времени:

$$f(a, z) = \chi_0 e^{\tau z(t)} e^{-\tau a}. \quad (2.10)$$

Условие начальной нормировки функции распределения при $t = 0$:

$$\int_0^{\infty} f(a, 0) da = \chi_0 \int_0^{\infty} e^{-\lambda a} da = \frac{\chi_0}{\tau} = 1. \quad (2.11)$$

Заметим, что выбирая функцию распределения в виде (2.10), подразумевается, что зародыши могут иметь любой размер, смотреть условие нормировки (2.11). Тогда получаем, что $\chi_0 = \tau$

и $f(a, z) = \tau e^{\tau z(t)} e^{-\tau a}$. Учтем закон сохранения массы вещества, в размерном виде:

$$m(n_0 - n_{0\infty}) + \frac{4}{3} \pi \rho \int_0^{\infty} a^3 f(a, t) da = m(n_{00} - n_{0\infty}) + \frac{4}{3} \pi \rho \int_0^{\infty} a^3 f(a, 0) da, \quad (2.12)$$

где ρ плотность атома, далее перейдя к переменной пересыщения, получим:

$$\Delta + \frac{4}{3} \frac{\pi}{v} \int_0^{\infty} a^3 f(a, t) da = \Delta_0 + \frac{4}{3} \frac{\pi}{v} \int_0^{\infty} a^3 f(a, 0) da.$$

И далее в безразмерном виде:

$$\tilde{\Delta} \Delta_0 + \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v} \int_0^{\infty} \tilde{a}^3 f(\tilde{a}, \tilde{t}) d\tilde{a} = \Delta_0 + \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v} \int_0^{\infty} \tilde{a}^3 f(\tilde{a}, 0) d\tilde{a}.$$

Символ «волна» опускаем:

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} + \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v \Delta_0^2} \int_0^{\infty} a^3 f(a, t) da = \frac{1}{\Delta_0} + \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v \Delta_0^2} \int_0^{\infty} a^3 f(a, 0) da. \quad (2.13)$$

Подставляя в выражение (2.13) функцию $f(a, z) = \tau e^{\tau z(t)} e^{-\tau a}$, получаем:

$$\int_0^{\infty} a^3 f(a, z) da = \tau e^{\tau z(t)} \int_0^{\infty} a^3 e^{-\tau a} da = \frac{6\tau}{\tau^4} e^{\tau z(t)} = \frac{6}{\tau^3} e^{\tau z(t)},$$

$$\int_0^{\infty} a^3 f(a, 0) da = \tau \int_0^{\infty} a^3 e^{-\tau a} da = \frac{6}{\tau^3},$$

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} + \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v \Delta_0^2} \frac{6}{\tau^3} e^{\tau z(t)} = \frac{1}{\Delta_0} + \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v \Delta_0^2} \frac{6}{\tau^3}, \quad (2.14)$$

где:

$$p = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 b_0^4}{v \Delta_0^2} \frac{6}{\tau^3},$$

имеем следующее уравнение:

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} + p e^{\tau z(t)} = \frac{1}{\Delta_0} + p.$$

Перейдя к переменной $\delta(t)$, получаем уравнение:

$$\delta(t) + p e^{\tau z(t)} = \frac{1}{\Delta_0} + p,$$

$$p e^{\tau z(t)} = c - \delta(t),$$

где введено обозначение $c = \frac{1}{\Delta_0} + p$, подставляя выражение для $z(t)$, получим:

$$\exp\left(\tau \int_{t_0}^t \delta(t') dt'\right) = \frac{1}{p}(c - \delta(t)),$$

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = -\tau(c - \delta(t))\delta(t). \quad (2.15)$$

Решение уравнения (2.15) имеет вид:

$$\delta(t) = \frac{c \delta_0}{\delta_0 + (c - \delta_0)e^{\tau(t-t_0)}}, \quad (2.16)$$

$$\delta(0) = \delta_0 = \frac{\Delta(0)}{\Delta_0} = \frac{\Delta_0}{\Delta_0} = 1, \quad (2.17)$$

Тогда легко получаем зависимость для пересыщения системы:

$$\Delta(t) = \frac{\Delta_0 c}{1 + (c-1)e^{\tau(t-t_0)}}. \quad (2.18)$$

Из (2.18) видно, что с течением времени пересыщение системы экспоненциально спадает, а критический размер зерен экспоненциально растет со временем

$$b(t) = \frac{1}{\Delta(t)} = \frac{1 + (c-1)e^{\tau(t-t_0)}}{\Delta_0 c}. \quad (2.19)$$

Получив выражение для критического размера зерна, нетрудно найти закон изменения размера зерна:

$$\frac{da}{dt} = \delta(t), \quad (2.20)$$

$$a(t) = \int_{t_0}^t \frac{c}{1 + (c-1)e^{\tau(\tau-t_0)}} d\tau = \frac{c}{\tau} \ln\left(\frac{1}{c-1+e^{-\tau(t-t_0)}}\right), \quad (2.21)$$

Нетрудно вычислить средний размер зерен $\bar{a}(t)$:

$$\bar{a}(t) = \int_0^\infty a f(a, t) da = \frac{1}{\tau} \exp\left(c \ln\left(\frac{1}{c-1+e^{-\tau(t-t_0)}}\right)\right) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c-1+e^{-\tau(t-t_0)}}\right)^c. \quad (2.22)$$

Характерным временем постнуклеационной стадии является параметр τ :

$$\Delta t = \frac{1}{\tau}, \quad (2.23)$$

где параметр λ определяется параметрами системы и выражается из уравнения:

$$\bar{a}(0) = a_0 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{\frac{1}{\Delta_0} + p} \right)^{\frac{1}{\Delta_0} + p} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{\frac{1}{\Delta_0} + p} \right)^{\frac{1}{\Delta_0} + p}. \quad (2.24)$$

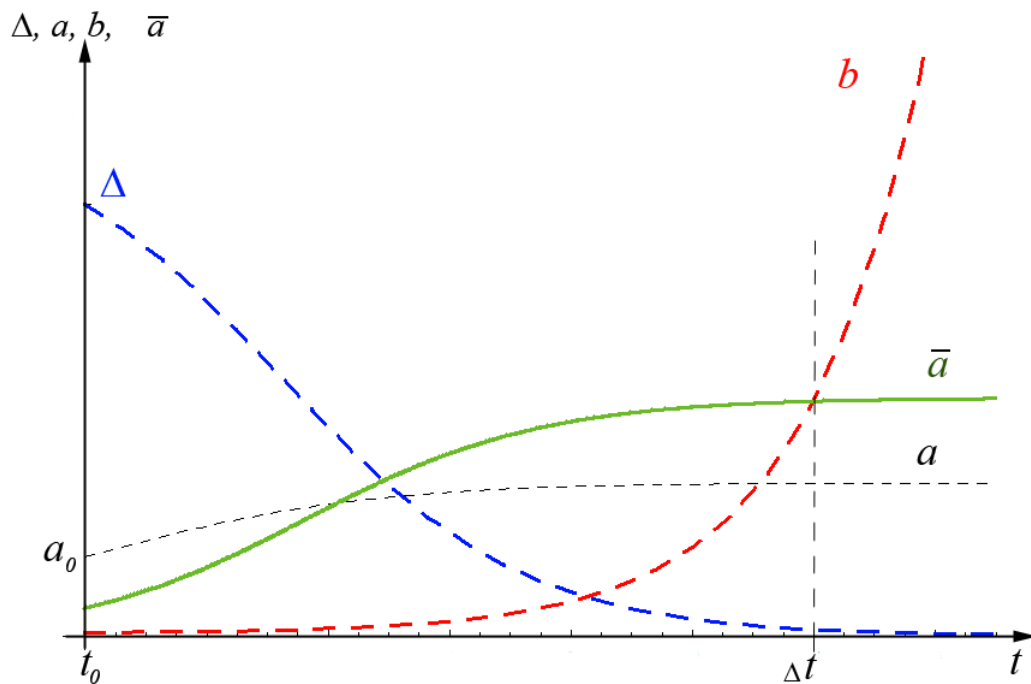


Рис. 2.1. Зависимость критического размера $b(t)$, среднего размера зародыша $\bar{a}(t)$ и пересыщения $\Delta(t)$ от времени на постнуклеационной стадии роста зерен.

2.3. Заключение

Из полученных расчетов видно, что на стадии постнуклеации пересыщение системы экспоненциально быстро падает во времени (2.18), критический размер зерен экспоненциально растет (2.19). Длительность переходной стадии зависит от параметров системы $\Delta t = 1/\tau$, в течение этого времени критический размер нагоняет средний размер (2.22), который растет крайне медленно во времени (см. рис. 2.1).

Глава 3. Кинетика коалесценции в однородном пересыщенном растворе

3.1. Введение

В данной работе построена асимптотическая теория, описывающая кинетику коалесценции, использующая то, что в системе существует максимальный размер зерна, зависящий от времени, тем самым, *определяя область разрешенных размеров зерен*. Определение области разрешенных размеров зерен снимает проблему существования зерен размеров больше чем “запирающая точка” - величина U_0 в (1.3). На основе этого подхода автором совместно с И.Л. Максимовым и В. П. Морозовым (см. работы [33, 34, 35, 36, 37]) получен новый авторский модельный класс решения кинетики коалесценции. Новый класс решений показал, что при наличии класса функций распределений зерен по размеру, обладающих степенным стремлением к нулю вблизи максимального размера, возникает существенно иное асимптотическое поведение распределения зерен новой фазы по размеру. Рассмотрим этот новый подход подробнее.

3.2. Транспорт атомов к растущему зерну, уравнение скорости роста зерна

Физическая основа коалесценции заключается в следующем. На поздней стадии фазового перехода первого рода между зернами новой фазы возникает взаимодействие за счет самосогласованного диффузионного поля. Это поле зависит от функции распределения зерен по размерам и находится в равновесии с зернами, имеющими критический размер. Зерна, имеющие размер меньше критического растворяются в диффузионном поле, так как вблизи них равновесная концентрация атомов больше, чем средняя концентрация поля. Зерна размером больше критического растут. В свою очередь критический размер зерен тоже увеличивается, поскольку зерна поглощают вещество из раствора, уменьшая пересыщение.

Рассмотрим пространственно-однородную среду, в которой имеется раствор вещества и зёрна того же вещества сферической формы, в предположении, что движение зерен в реальном пространстве не происходит, слипание зерен между собой отсутствует, т.е. укрупнение зерен происходит только за счет коалесценции. Подвод вещества к растущему зерну из окружающего раствора осуществляется диффузией. Тогда концентрация мономеров раствора $n(r)$ вокруг сферического зерна радиуса a , удовлетворяет уравнению диффузии при $n \neq n_a$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D\Delta n = -\beta(n - n_a)\delta(|\vec{r}| - a), \quad (3.1)$$

где D - объемный коэффициент диффузии, β - эффективная константа скорости реакции на поверхности зерна (отвечающая за присоединение и отсоединение мономеров к зерну), n_a - равновесная концентрация мономеров вблизи поверхности зерна. Интегрируя (3.1) по объему $a + \delta$, при $\delta \rightarrow 0$ получим следующее граничное условие (ГУ):

$$D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=a} = \beta(n - n_a) \Big|_{r=a}. \quad (3.2)$$

Такое ГУ отвечает за то, что молекулы, доставляемые к поверхности зерна, за счет диффузионного потока должны быть инкорпорированы в состав зерна за счет реакций на поверхности зерна, обеспечивающих включение мономеров в состав растущего зерна (см. рис.3.1). ГУ предполагает установление локального термодинамического равновесия на поверхности зерна, справедливое при малом пересыщении.

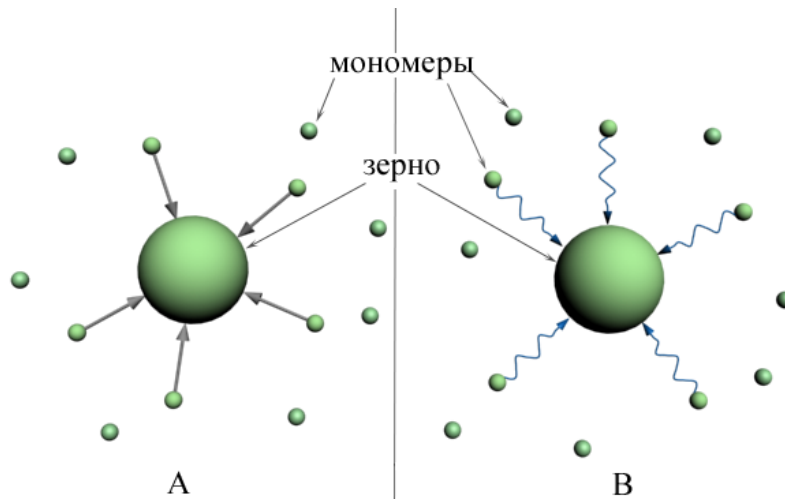


Рис 3.1. Транспорт мономеров к растущему зерну

А – реакция на поверхности зерна, В – диффузия мономеров

В условии малости начального пересыщения, для нахождения потока мономеров из раствора к зерну достаточно решить уравнение диффузии в стационарном режиме в виде

$$\Delta n = 0, \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dn(r)}{dr} = 0. \quad (3.3)$$

Решение уравнения (3.3) с граничными условиями (3.2) и $n(\infty) = n_0$, получаем в виде:

$$r^2 \frac{dn(r)}{dr} = n_1, \quad n(r) = n_0 - \frac{n_1}{r}, \quad (3.4)$$

где n_0 в тоже время является средним значением концентрации мономеров в растворе,

$$n_1 = \frac{a^2 \beta}{D + \beta a} (n_0 - n_a). \quad (3.5)$$

Получаем полный поток мономеров, приходящийся на всю поверхность зерна:

$$J(a) = 4\pi a^2 D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (3.6)$$

Записав уравнение баланса вещества для зерна радиуса a :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi \rho a^3 \right) = mJ(a), \quad (3.7)$$

нетрудно получить уравнение для скорости роста зерна:

$$\frac{da}{dt} = vD \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_a = \frac{vD\beta}{D + \beta a} (n_0 - n_a), \quad (3.8)$$

где $v = m/\rho$ – удельный объем атома. Равновесная концентрация атомов n_a в близи зерна радиуса a , определяемая формулой Гиббса – Томсона [26] (вывод приведен в дополнении см. глава 8.1):

$$n_a = n_{0\infty} \left(1 + \frac{2\varepsilon v}{kTa} \right), \quad (3.9)$$

где $n_{0\infty}$ - равновесная концентрация раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества, ε - поверхностная энергия, T – температура, k – постоянная Больцмана. Введем для удобства обозначения:

$$b(t) = \frac{\sigma}{n_0(t) - n_{0\infty}}, \quad (3.10)$$

$$\sigma = \frac{2\varepsilon v n_{0\infty}}{kT}. \quad (3.11)$$

Физический смысл величины $b(t)$ – это критический размер зерен. В итоге получаем уравнение для скорости роста зерен размера a :

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{v\sigma D\beta}{D + \beta a(t)} \left(\frac{1}{b(t)} - \frac{1}{a(t)} \right). \quad (3.12)$$

3.3. Функция распределения зерен по размеру

Рассмотрим пространственно-однородную среду, в которой имеются раствор вещества и зёрна того же вещества сферической формы с радиусом a . Движение зерен в пространстве не происходит, слипание зерен между собой отсутствует, т.е. укрупнение зерен происходит только за счет остwaldского созревания. Введем функцию распределения в пространстве размеров зерен $f(a, t)$, которую будем нормировать на относительную концентрацию зерен:

$$N_0 \int f(a,t) da = N(t), \quad (3.13)$$

где N_0 – начальная концентрация зерен при $t = 0$. Функция распределения $f(a,t)$ в пространстве размера зёрен в гидродинамическом приближении удовлетворяет уравнению непрерывности [26]:

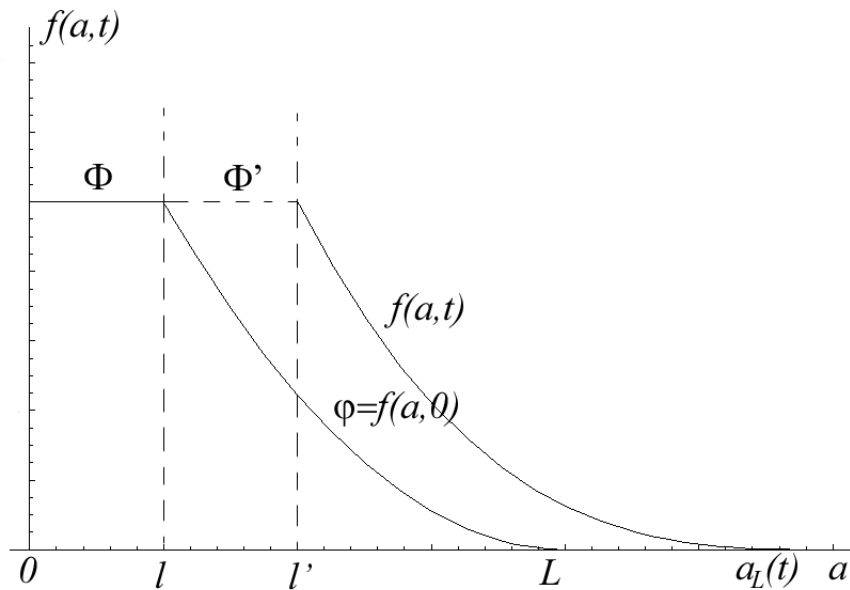
$$\frac{\partial f(a,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a}(V_a f(a,t)) = 0. \quad (3.14)$$

где $V_a = \frac{da}{dt}$ – скорость изменения радиуса зерна a . Начальную функцию распределения

$f(a_0,0) = \varphi(a_0)$, учитывающую конечность максимального размера зерна выберем в виде:

$$\varphi(a_0) = \begin{cases} \Phi(a_0), & 0 < a_0 < l \\ \frac{\Phi(l)}{(L-l)^m} (L-a_0)^m, & l < a_0 < L \end{cases} \quad (3.15)$$

Распределение (3.15) имеет характерное степенное поведение вблизи максимально возможного начального размера зерна $a(L,t=0) \equiv L$, а также вполне реалистично описывает отсутствие зерен новой фазы с $a = a_0 > L$ при $t = 0$. Отметим, что используемая в (3.15) величина $\Phi(a_0)$ – произвольная функция, показатель m – произвольное число ($m > -1$), а $l < L$ – промежуточный размер, определяющий область локализации степенного «хвоста» начальной ФР. Основной особенностью выбранной ФР является степенное поведение $f(a,t)$ вблизи максимального размера зерна $a = a(L,t) \equiv a_L(t)$, по существу, это условие отражает наличие предельного размера зерна также и в произвольный момент времени (см. рис. 3.1) – факт, вполне очевидный и действительно встречающийся в реальных экспериментах (см. результаты численных расчетов [32]). На рис. 3.1 показана локализация степенного «хвоста» функции распределения зерен по размерам в начальный момент времени и произвольный, где $f(a_0, t = 0) = \varphi(a_0)$ – начальная ФР, l – начальный промежуточный размер, определяющий зону локализации степенного «хвоста», Φ – начальная произвольная функция и $f(a,t)$, l' , Φ' в произвольный момент времени.



**Рис. 3.1. Локализация степенного «хвоста»
функции распределения зерен по размерам**

Вид начальной функции распределения будет определяться поведением истинной ФР, рассчитанной на основе предыдущей нуклеационной (или постнуклеационной) задачи роста зародышей (см. главу 2). К сожалению, известные решения постнуклеационной задачи (см. например [17, 18]) не являются удовлетворительными, поскольку страдают набором дефектов. Между тем, численные расчеты [32], посвященные анализу кинетики фазового перехода подтверждают, что к моменту завершения стадии зародышеобразования, ФР зерен по размерам характеризуется наличием максимального размера $a_L(0)$, причем поведение ФР при $a \rightarrow a_L(t)$ характеризуется степенным поведением с индексом $m \approx 2$ [32]. На рис 3.2. показана эволюция распределения зерен по размерам, от начальной стадии фазового перехода первого рода, дальнейшего роста зародышей, до конечной стадии коалесценции (размер зерен $a(t)$ нормирован на критический размер зерна $b(t)$).

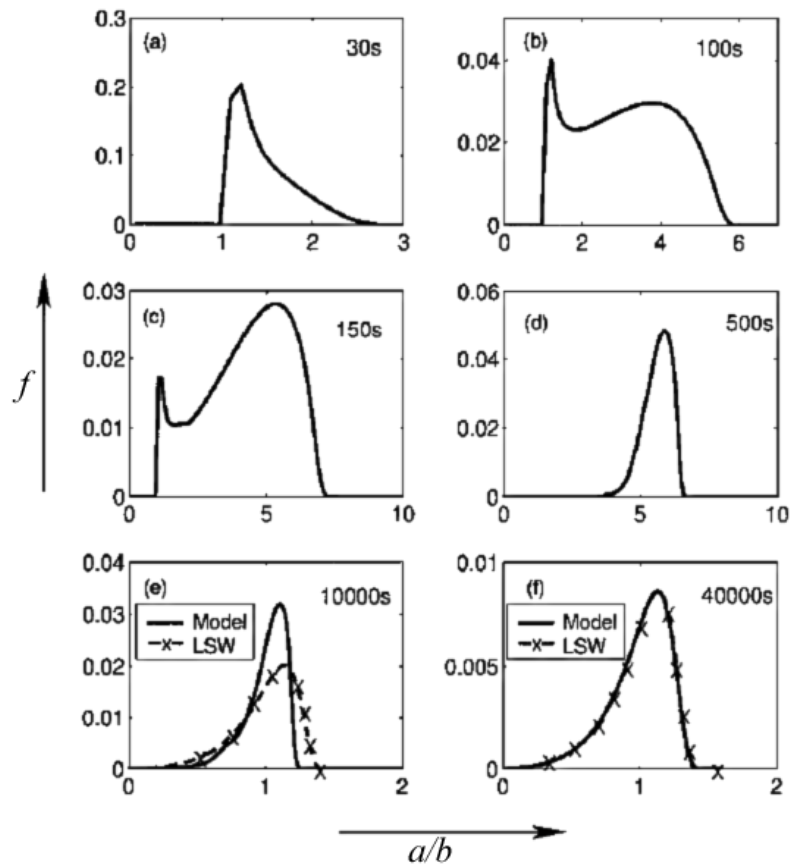


Рис. 3.2 Эволюция функции распределения зерен Co , для сплава $Cu - 1.02 \% Co$ после нагрева до $600^{\circ}C$ [32],

Пунктирная линия соответствует распределению Лифшица - Слезова.

С другой стороны, известно, что асимптотическое описание в пределе $t \rightarrow \infty$ слабо зависит от деталей начальной ФР. В результате поведение предельной ФР определяется только величиной степенного индекса m .

Решение кинетического уравнения (3.14) будем искать в следующем виде:

$$f(V, \tau) = -\chi(\tau - \tau(V)) \frac{d\tau}{dV}, \quad (3.16)$$

где $\chi(\tau) = k \text{Exp}(-3\tau/\lambda)$, $V = a/a_L$ - является отношением фактического радиуса зерна a к максимальному радиусу зерна a_L , это решение удовлетворяет уравнению (3.14), так же надо, чтобы объем новой фазы был конечной величиной:

$$I = a_L^3 \int_0^1 V^3 f(V, \tau) dV, \quad (3.17)$$

$$I = -a_L^3 \int_0^1 V^3 \chi(\tau - \tau(V)) \frac{d\tau}{dV} dV = -ka_L^3 e^{-\frac{3\tau}{\lambda}} \int_0^1 V^3 e^{\frac{3\tau(V)}{\lambda}} \frac{d\tau}{dV} dV. \quad (3.18)$$

Чтобы при больших временах $\tau \rightarrow \infty$ объем новой фазы (3.17) был конечен, надо чтобы величина максимального размера зерен была:

$$a_L^3 = C e^{3\tau/\lambda}. \quad (3.19)$$

где величины C и λ - подлежат определению. Таким образом, функцию распределения можно представить в виде функции с разделяющимися переменными:

$$f(V, \tau) = -Ba_L^{-3} \frac{3}{\lambda} \text{Exp}(3\tau(V)/\lambda) \frac{d\tau}{dV}, \quad (3.20)$$

Выражение (3.20) можно представить как произведение функций:

$$f(V, \tau) = N(\tau)P(V), \quad (3.21)$$

где $P(V)$ - функции распределения зерен по размерам:

$$P(V) = -\frac{3}{\lambda} \text{Exp}(3\tau(V)/\lambda) \frac{d\tau}{dV}, \quad (3.22)$$

и функции $N(\tau)$, которая определяет число частиц новой фазы в единицы объема:

$$N(\tau) = Ba_L^{-3}(\tau). \quad (3.23)$$

Заметим, что функция распределения зерен по размеру $P(V)$ является нормированной величиной $\int_0^1 P(V) dV = 1$.

3.4. Закон сохранения массы вещества

Ввиду того, что рост зерен в системе идет только за счет коалесценции, процесс нуклеации отсутствует, следовательно, масса вещества сохраняется, т.е. сумма массы раствора mn_0

(m – масса атома растворенного вещества и ρ – плотность вещества) и массы новой фазы будет равна сумме массы раствора mn_{00} и массы новой фазы в начальный момент времени:

$$mn_0 + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,t)da = mn_{00} + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,0)da. \quad (3.24)$$

Или перейдя к переменной критического размера, имеем:

$$mn_0 + mn_{0\infty} - mn_{0\infty} + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,t)da = mn_{00} + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,0)da,$$

$$m(n_0 - n_{0\infty}) + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,t)da = m(n_{00} - n_{0\infty}) + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,0)da,$$

$$m\frac{\sigma}{b} + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,t)da = m\frac{\sigma}{b_0} + \frac{4}{3}\pi\rho\int_0^{\infty}a^3f(a,0)da,$$

где n_0 и n_{00} - концентрация мономеров в растворе в произвольный момент времени и начальный. Далее для лучшего анализа полученных уравнений лучше перейти к безразмерным переменным:

$$a = \tilde{a}b_0, \quad b = \tilde{b}b_0, \quad t = \tilde{t}b_0^3/(\nu\sigma), \quad (3.25)$$

где $b_0 = \sigma/(n_{00} - n_{0\infty})$ - начальный критический размер зерна. С новыми переменными система уравнений (3.12), (3.14) и (3.23) примут вид (символ «волна» опускаем):

$$\frac{\partial f(a,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{da}{dt}f(a,t)\right) = 0, \quad (3.26)$$

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{D\beta b_0}{D + \beta b_0 a}\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a}\right), \quad (3.27)$$

$$\frac{1}{b} + p\int_0^{\infty}a^3f(a,t)da = \frac{1}{b_0} + p\int_0^{\infty}a^3f(a,0)da, \quad (3.28)$$

где $p = \frac{4\pi}{3}\frac{N_0b_0^4}{\sigma}$. Эту систему (3.26, 3.27, 3.28) уравнений можно упростить, для этого в

уравнении (3.28) перейдем к новой переменной интегрирования a_0 («Лагранжева» переменная [25, 26]):

$$\int_0^{\infty} a^3 f(a,t) da = \int_{a_0^*(t)}^L [a(a_0,t)]^3 \varphi(a_0) da_0, \quad (3.29)$$

где $\varphi(a_0)$ - начальная функция распределения (3.15), величина $a(a_0,t)$ - решение уравнения (3.27), а величина $a_0^*(t)$ является решением уравнения $a(a_0^*(t),t) = 0$, откуда следует, что все зерна, имеющие начальный радиус $a_0 < a_0^*(t)$ к моменту времени t растворяются, $a_0^* \leq a_0 \leq L$. Тогда уравнение баланса (3.28) будет:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_{\min}} + p \int_{a_0^*(t)}^L [a(a_0,t)]^3 \varphi(a_0) da_0. \quad (3.30)$$

В уравнении (3.30) введена величина $b_{\min} = (1 + p \int_0^L a_0^3 \varphi(a_0) da_0)^{-1}$, характеризующая минимальный критический размер зерна в системе. При подстановке (3.30) в (3.27) получаем, что изменение размеров зерен описывается интегро-дифференциальным уравнением. Система уравнений (3.26) и (3.27) представляет собой систему уравнений, описывающая кинетику коалесценции в твердом растворе.

3.5. Влияние общего объема зерен в кинетике коалесценции

В приведенной выше системе (3.26), (3.27) и (3.30) предполагалось, что величина общего объема зерен является малой величиной, т.е. когда объем зерен $W(t)$ отнесенной к единице объема пространства много меньше единицы, т.е.:

$$W(t) = \frac{4\pi N_0}{3} \int_0^{\infty} a^3 f(a,t) da \ll 1. \quad (3.31)$$

В реальной системе эта величина может быть достаточно большой (≈ 1), в связи с этим закон сохранения массы вещества должен учитывать степень концентрации зерен (3.31). Тогда масса растворенных атомов будет $mn_0(1-W)$, имеем:

$$mn_0(1-W) + \rho W = mn_{00}(1-W_0) + \rho W_0, \quad (3.32)$$

где $W_0 \equiv W(0)$. Находим из закона сохранения (3.32) критический размер зерна:

$$\frac{1}{b} = \alpha - (\alpha + 1) \frac{(1 - W_0)}{(1 - W)}, \quad (3.33)$$

где $\alpha = b_0(1 - n_{00}v)/(\sigma v)$ - определяется параметрами системы. Следовательно, уравнение для скорости роста зерен будет:

$$\frac{da}{dt} = \frac{D\beta b_0}{D + \beta b_0 a} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) (1 - W(t)). \quad (3.34)$$

3.6. Влияние начального пересыщения на кинетику коалесценции

Рост зерен новой фазы при фазовом переходе первого рода на стадии коалесценции зависит от величины начального пересыщения системы.

а) Рассмотрим вначале случай “положительного” начального пересыщения, при котором начальная концентрация n_{00} превышает равновесную концентрацию $n_{0\infty}$: $n_{00} > n_{0\infty}$. Из уравнения баланса (3.32) находим критический радиус зерен при условии, что $b_0 > 0$ (положительное пересыщение):

$$\frac{1}{b} = \alpha - (\alpha - 1) \frac{(1 - W_0)}{(1 - W)}. \quad (3.35)$$

При помощи (3.35) нетрудно убедиться, что разница $W - W_0 = (1 - W_0)/\alpha > 0$ всегда положительна, что означает увеличение объема новой фазы по сравнению с исходной величиной.

б) В противоположном случае “отрицательного” начального пересыщения ($n_0 < n_{0\infty}$) величина начального критического радиуса зёрен b_0 формально становится отрицательной. Специфика этой ситуации состоит в том, что существует критическое значение общего объема зёрен, ниже которого (т.е. если объём зёрен меньше критического) отдельные зёрна рассасываются. Воспользовавшись выражением для критического радиуса в случае отрицательного начального пересыщения:

$$\frac{1}{b} = \alpha - (\alpha + 1) \frac{(1 - W_0)}{(1 - W)}, \quad (3.36)$$

(полученным из (3.32) при помощи замены $\alpha = -\alpha$, $b = -b$). В пределе $t \rightarrow \infty$ получаем, что величина общего объема зерен стремится к выражению:

$$W = -\frac{1}{\alpha} + W_0 \frac{\alpha + 1}{\alpha}. \quad (3.37)$$

Нетрудно убедиться, что разница $W - W_0 = (W_0 - 1)/\alpha < 0$ всегда отрицательна, что означает уменьшение объема новой фазы по сравнению с исходной величиной. Полагая далее $W \rightarrow 0$, получаем пороговое значение начального объема новой фазы $W_{0кр} \approx 1/(1 + \alpha)$, ниже которого ($W_0 \leq W_{0кр}$) все имеющиеся зерна растворяются. Если же исходный объем зерен превышает пороговое значение ($W_0 > W_{0кр}$), то с течением времени система выходит на режим коалесценции соответствующий положительному начальному пересыщению.

3.7. Заключение

Рассмотрена структура транспорта мономеров вблизи растущего кластера. Показано, что транспортировка мономеров осуществляется за счет диффузионного потока мономеров из раствора к приповерхностной зоне вблизи растущего зерна и за счет поверхностной реакции инкорпорирующая мономеры внутрь зерна, находящиеся в приповерхностной зоне. На основе такой транспортировки мономеров, выведено обобщенное уравнение для скорости роста зерен (3.27). Полученная система уравнений (3.26), (3.27) позволяет найти важнейшие характеристики коалесценции, описывающие кинетику коалесценции, такие как функцию распределения зерен по размеру, закон роста максимального, критического и среднего размера зерна, а так же пересыщения. В следующей главе на основе нового подхода проведен асимптотический анализ при больших временах кинетики коалесценции.

Глава 4. Асимптотический анализ кинетики коалесценции

4.1. Введение

Рассмотрим вначале наиболее общую ситуацию, когда кинетика роста зёрен определяется процессами диффузии и растворения зёрен одновременно, в этом случае уравнение для скорости роста зерна, имеющее вид интегро-дифференциального уравнения (3.27) не допускает аналитического решения. Однако существует два предельных режима, для которого оказывается возможным получить асимптотическое описание при больших временах. Рассмотрим эти режимы подробнее.

4.2. Кинетика роста зерен контролируется реакциями на поверхности зерна

Первая стадия управляется процессом реакцией поверхности зерна $D \gg \beta b_0 a$ и соответствует главным образом начальной стадией Оствальдского созревания [13]. На этой стадии уравнение скорости роста зерна (3.27) приводиться к виду:

$$\frac{da}{dt} = \beta b_0 \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right). \quad (4.1)$$

Используем новые переменные $V = a/a_L$ и $\tau = \beta b_0 \int_0^t a_L^{-2} dt$, где $a_L \equiv a(L, t)$ – максимальный размер зерна в момент времени t , тогда уравнение (4.1) приобретает следующую форму:

$$\frac{dV}{d\tau} = -\frac{V}{\lambda} + \frac{\lambda+1}{\lambda} - \frac{1}{V}, \quad (4.2)$$

где отношение $a_L/b = (\lambda+1)/\lambda$ - определяет автомодельный режим коалесценции и максимальный размер, как это следует из (4.1) удовлетворяет уравнению $a_L(da_L/dt) = 1/\lambda$. Правая сторона уравнения (4.2) имеет корни $V_1 = 1$ и $V_2 = \lambda$. Решить уравнение (4.2) можно, ес-

ли параметр $\lambda = const$. Закон сохранения массы вещества (3.29) нарушается, если $\lambda < 1$. Ситуация когда $\lambda > 1$ не противоречит закону сохранения, поскольку зерен с $V > 1$ нет. При автомодельном режиме отношение максимального размера зерна к критическому есть величина постоянная. Таким образом при $t \rightarrow \infty$ параметр λ стремится к постоянному значению $\lambda = \lambda_{\max} > 1$. При постоянном значении λ уравнение (4.2) можно проинтегрировать:

$$\int \frac{\lambda V}{(V-1)(V-\lambda)} dV = \int d\tau. \quad (4.3)$$

Находим функцию τ переменной V :

$$\tau(V) = -\frac{\lambda}{\lambda-1} \text{Ln} \left(\frac{(V-\lambda)^\lambda}{V-1} \right). \quad (4.4)$$

Рассмотрим зависимость максимального размера зерна от времени τ , см. (3.19):

$$\begin{aligned} C(a_0)a_L^3 &= \exp(3\tau(V)/\lambda), \\ C(a_0)a_L^3 &= \exp \left(-\frac{3}{\lambda-1} \text{Ln} \left(\frac{(V-\lambda)^\lambda}{V-1} \right) \right), \\ C(a_0)a_L^3 &= \left(\frac{(V-\lambda)^\lambda}{V-1} \right)^{-\frac{3}{\lambda-1}}, \\ C(a_0)a_L^{\lambda-1} &= \frac{(V-\lambda)^\lambda}{V-1}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Из (4.5) видно, что при $a_0 = L$, $V = 1$ ($a = a_L$), следовательно $C(L) = 0$. Покажем, что

$\frac{\partial C}{\partial a_0} \neq 0$ при $a_0 = L$. Для этого дифференцируем (4.5) по a_0 в результате получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial a_0} = -C(a_0) \frac{(1-V)\lambda^\lambda}{a_L(\lambda-V)^\lambda} \frac{da}{da_0}, \quad (4.6)$$

При $a_0 \rightarrow L$ ($V \rightarrow 1$) величина $C(a_0)/(1-V)$ конечна и производная da/da_0 нигде не обра-

щается в ноль, тогда получаем, что $\frac{\partial C}{\partial a_0} \neq 0$ при $a_0 = L$. Таким образом, имеем $C(L) = 0$;

$\frac{\partial C}{\partial a_0} |_{a_0=L} \neq 0$, тогда величину $C(a_0)$ можно определить в виде:

$$C(a_0) = A(L - a_0). \quad (4.7)$$

Из (4.5) с учетом (3.7), полагая $V = 0$ получим, что максимальный размер зерна является конечной величиной:

$$L - a_0^* = \frac{1}{Aa_L^{\lambda-1}}. \quad (4.8)$$

где a_0^* является решением уравнения $a(a_0^*, t) = 0$ ($a(a_0, t)$ – решение уравнения (4.1)).

Подставляя (4.8) в (4.7) и (4.5), получаем, что V является функцией переменной $x = (L - a_0)/(L - a_0^*)$. Параметр λ_{\max} можно найти из условия конечности интеграла I , определяющего величину объема новой фазы:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{a_L} a^3 f(a, t) da = \int_{a_0^*}^L a^3(a_0, t) \varphi(a_0) da_0 = \\ &= a_L^3 (L - a_0^*) \int_0^1 V^3(x) \varphi(L - x(L - a_0^*)) dx \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $x = (L - a_0)/(L - a_0^*)$. Учитывая начальную ФР $\varphi(a_0)$, получаем:

$$I = \frac{\Phi(l)(L-l)^{-m}}{A^{m+1}} a_L^{3-(m+1)(\lambda-1)} \int_0^1 V^3(x) x^m dx. \quad (4.10)$$

Чтобы величина объема новой фазы (4.10) была конечной, надо чтобы выполнялось условие $3 - (m+1)(\lambda-1) = 0$, из которого получаем значение параметра λ :

$$\lambda = \frac{m+4}{m+1}. \quad (4.11)$$

Подставляя (4.11) и (4.4) в (3.22), находим функцию распределения зерен по размерам $P(V)$:

$$P_W^{(m)}(V) = \frac{3V(1-V)^m \lambda^{(m+1)\lambda}}{(\lambda-V)^{m+5}}. \quad (4.12)$$

Временные зависимости изменения максимального и критического размера зерна имеет степенной характер, с показателем $1/2$:

$$a_L = \left(\frac{2}{\lambda} t\right)^{1/2}, \quad b = \frac{m+4}{2m+5} \left(\frac{2}{\lambda} t\right)^{1/2}. \quad (4.13)$$

Средний радиус зерна, рассчитанный при помощи (4.12), будет:

$$\bar{a} = a_L \int_0^1 P(V) V dV = a_L \frac{2(4+m)(5+2m)}{9(6+5m+m^2)}, \quad (4.14)$$

$$\bar{a}(t) < b(t).$$

На рисунке 4.1 продемонстрирована асимптотическая функция распределения $P_w^{(m)}(V)$ при разном значении начального параметра m :

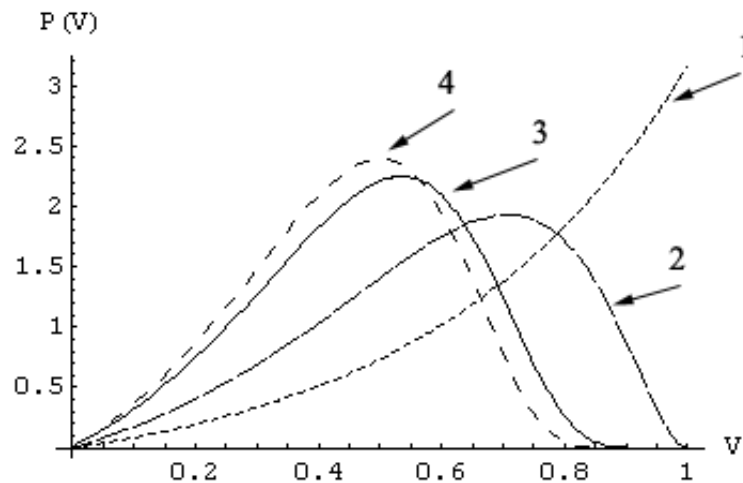


Рис. 4.1. Функция распределения зерен по размерам.

Рост зерен контролируется реакциями на поверхности зерна $D \gg \beta a$

(кривые 1- $m=0$; 2 - $m=2$; 3 - $m=20$; 4 - $P_w(V)$)

Число частиц новой фазы в единице объема имеет следующую зависимость от времени

$$N(t) = B(2t / \lambda)^{-3/2}. \quad (4.15)$$

Постоянная величина B находится из уравнения для минимального критического размера зерна (3.30):

$$1/b_{\min} = \frac{4}{3} \frac{N_0 \pi}{\sigma v} B \int_0^1 V^3 P(V) dV, \quad (4.16)$$

Заметим, что функции распределения (4.12) не зависит от параметра L , параметр L входит только в постоянную B (4.16).

На рис. 4.2. представлено численное решение $a(a_0, t)$ уравнения скорости роста зерна (4.1) при различных значениях начального размера a_0 зерна ($0 \leq a_0 \leq L$). Из графика видно, что если размер зерна меньше критического размера $a(a_0, t) < b(t)$, то такие зерна растворяются. Так же показано отношение $a_L/b = (\lambda + 1)/\lambda$, которое показывает, что с течением времени это отношение остается постоянной величиной.

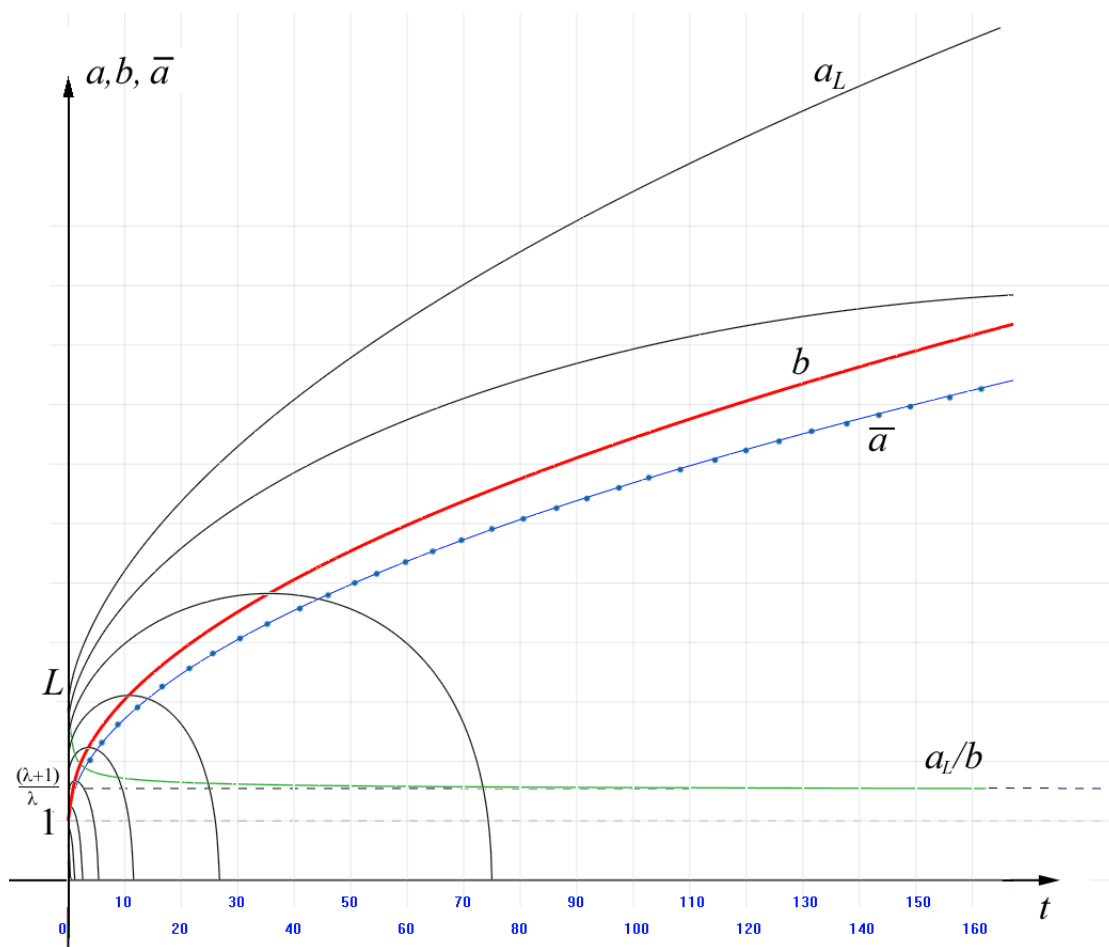


Рис. 4.2. Эволюция во времени размеров зерен (в безразмерных величинах).

Рост зерен контролируется реакциями на поверхности зерна $D \gg \beta a$

($m = 2, L = 3$, тонкие кривые – изменение размера зерна

с произвольным начальным размером $0 \leq a_0 \leq L$)

На рис. 4.3 представлено численное решение кинетического уравнения (1.3), показана эволюция функции распределения в различные моменты времени (в безразмерных величинах).

нах). Когда время эволюции достигает значения $t = 500$, то распределение зерен по размеру соответствует асимптотическому распределению $P_W^{(m)}(V)$ (4.12), т.е. подтверждается найденное аналитическое решение кинетики коалесценции.

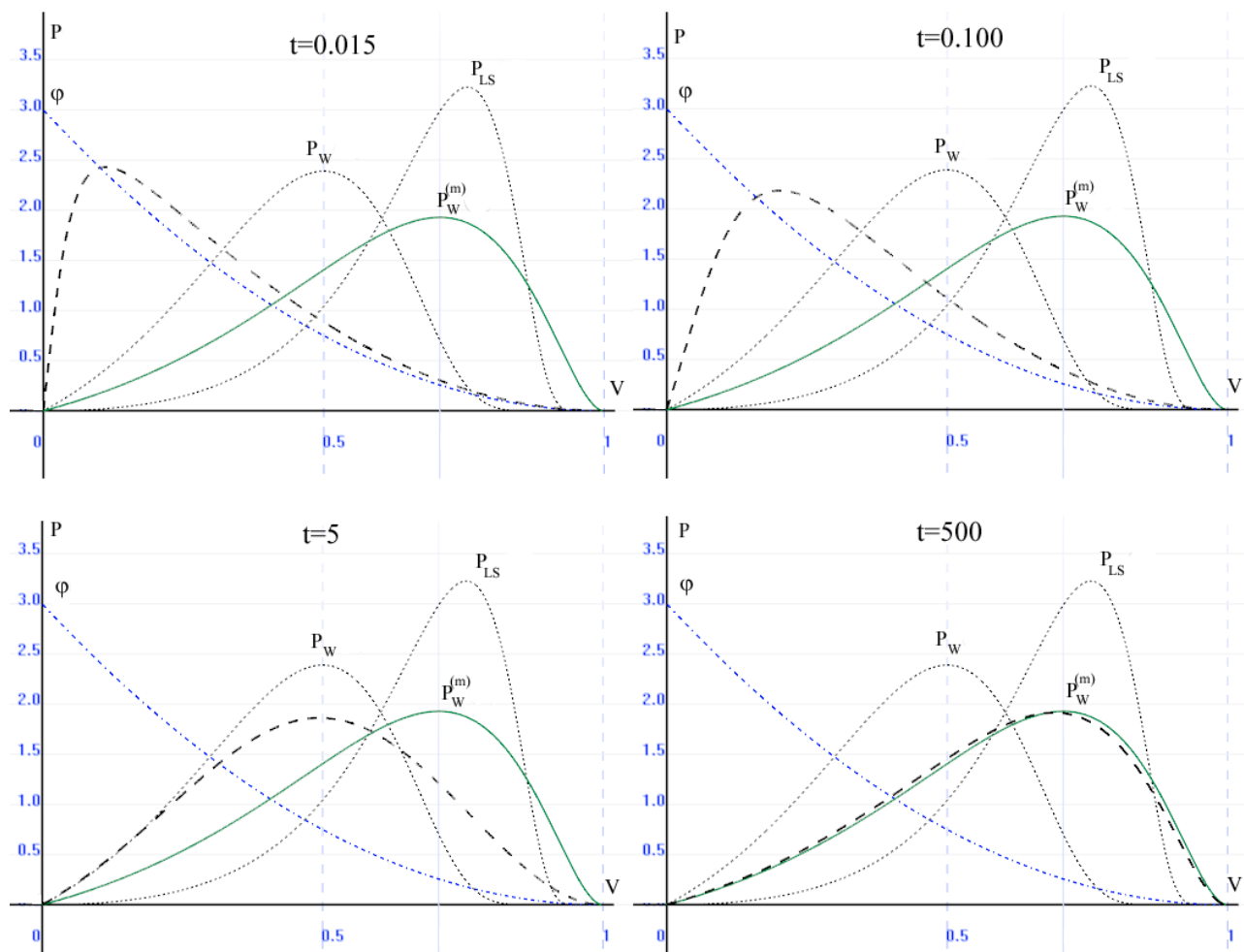


Рис. 4.3. Эволюция функции распределения зерен по размерам.

Рост зерен контролируется реакциями на поверхности зерна $D \gg \beta a$

(φ - начальное распределение (3.15) при $m = 2$,

штриховая линия - распределение зерен по размеру в момент времени t ,

распределения: P_W – Вагнера, P_{LS} – Лифшица-Слезова, $P_W^{(m)}$ - (4.12))

4.3. Кинетика роста зерна контролируется диффузией мономеров

Следующая стадия характеризуется диффузией мономеров и является контролирующей при значении $D \ll \beta b_0 a$ [12, 27]. В этом случае уравнение скорости роста зерна (3.27) приводится к виду:

$$\frac{da}{dt} = \frac{D}{a} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right). \quad (4.17)$$

Используем новые переменные $V = a/a_L$ и $\tau = D \int_0^t a_L^{-3} dt$, тогда уравнение (4.17) приобретает следующую форму:

$$\frac{dV}{d\tau} = -\frac{V}{\lambda} + \frac{1}{V} \frac{\lambda+1}{\lambda} - \frac{1}{V^2}, \quad (4.18)$$

где $a_L/b = (\lambda+1)/\lambda$, тогда из (4.17) $a_L^2 (da_L/dt) = 1/\lambda$. Правая часть уравнения (4.18) содержит три корня: $V_0 = 1$ и $V_{1,2} = \pm(\sqrt{1+4\lambda} \mp 1)/2$, которые позволяют прямое интегрирование уравнения (4.18) при постоянном λ . Физическое разумное решение (4.18), существует при значении параметра $\lambda = \lambda_{max} > 2$, которое находится из условия конечности интеграла I , определяющего величину объема новой фазы (4.9):

$$\lambda = \frac{2m+5}{m+1}. \quad (4.19)$$

Максимальный размер зерна удовлетворяет условию:

$$L - a_0^* = \frac{1}{A a_L^{\lambda-2}}. \quad (4.20)$$

Следуя приведенной выше схеме, находим асимптотическое распределение $P(V)$ при данном механизме роста зерна, которое было получено в работе [27]:

$$P_{LS}^{(m)}(V) = \frac{3|V_2|^{A_2(m+1)} V_1^{A_1(m+1)} (1-V)^m V^2}{(V_1-V)^{A_1(m+1)+1} (V-V_2)^{A_2(m+1)+1}}, \quad (4.21)$$

где $A_{1,2} = 0.5((\lambda - 1)\sqrt{1 + 4\lambda} \pm (\lambda + 1)) / \sqrt{1 + 4\lambda}$. На рисунке 4.4 продемонстрирована асимптотическая функция распределения $P_{LS}^{(m)}(V)$ при разном значении начального степенного показателя m .

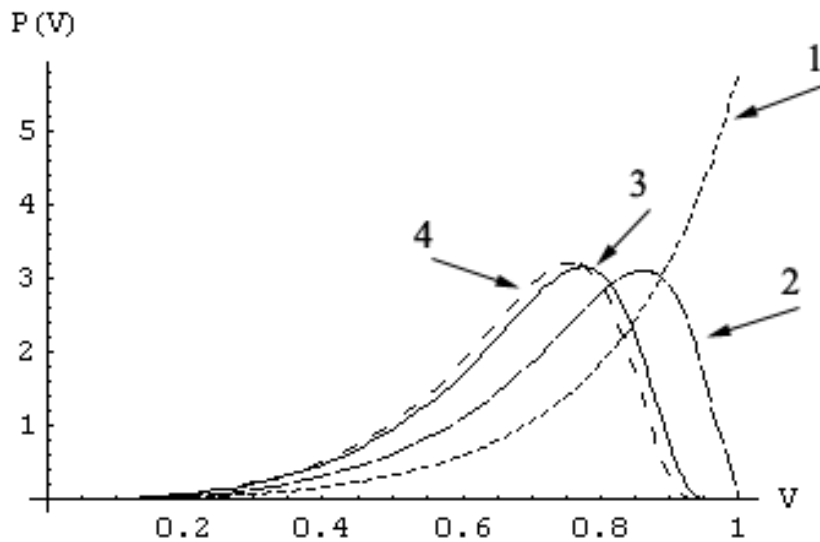


Рис. 4.4. Функция распределения зерен по размеру.

Рост зерен контролируется диффузией мономеров $D \ll \beta a$

(кривые 1- $m=0$; 2 - $m=2$; 3 - $m=20$; 4 - $P_{LS}(V)$)

Зависимости изменения размера зерен от времени имеют степенной характер, с показателем $1/3$:

$$a_L = \left(\frac{3}{\lambda} t\right)^{1/3}, \quad b = \left(\frac{3}{\gamma} t\right)^{1/3}, \quad \frac{1}{\gamma} = b^2 \frac{db}{dt} = \frac{(2m+5)^2(m+1)}{27(m+2)^3}. \quad (4.22)$$

Число частиц новой фазы в единице объема имеет следующую зависимость от времени

$$N(t) = B\lambda / t. \quad (4.23)$$

При сравнении закона роста зерна при диффузионном механизме с механизмом реакции на поверхности зерна имеем, что закон изменения будет более медленным ($1/3$) чем в предыдущем случае ($1/2$).

На рис. 4.5 представлено численное решение кинетического уравнения (2.3), показана эволюция функции распределения в различные моменты времени (в безразмерных величинах). Когда время эволюции достигает значения $t = 10000$, то распределение зерен по размеру соответствует асимптотическому распределению $P_{LS}^{(m)}(V)$ (4.21), т.е. подтверждается найденное аналитическое решение кинетики коалесценции.

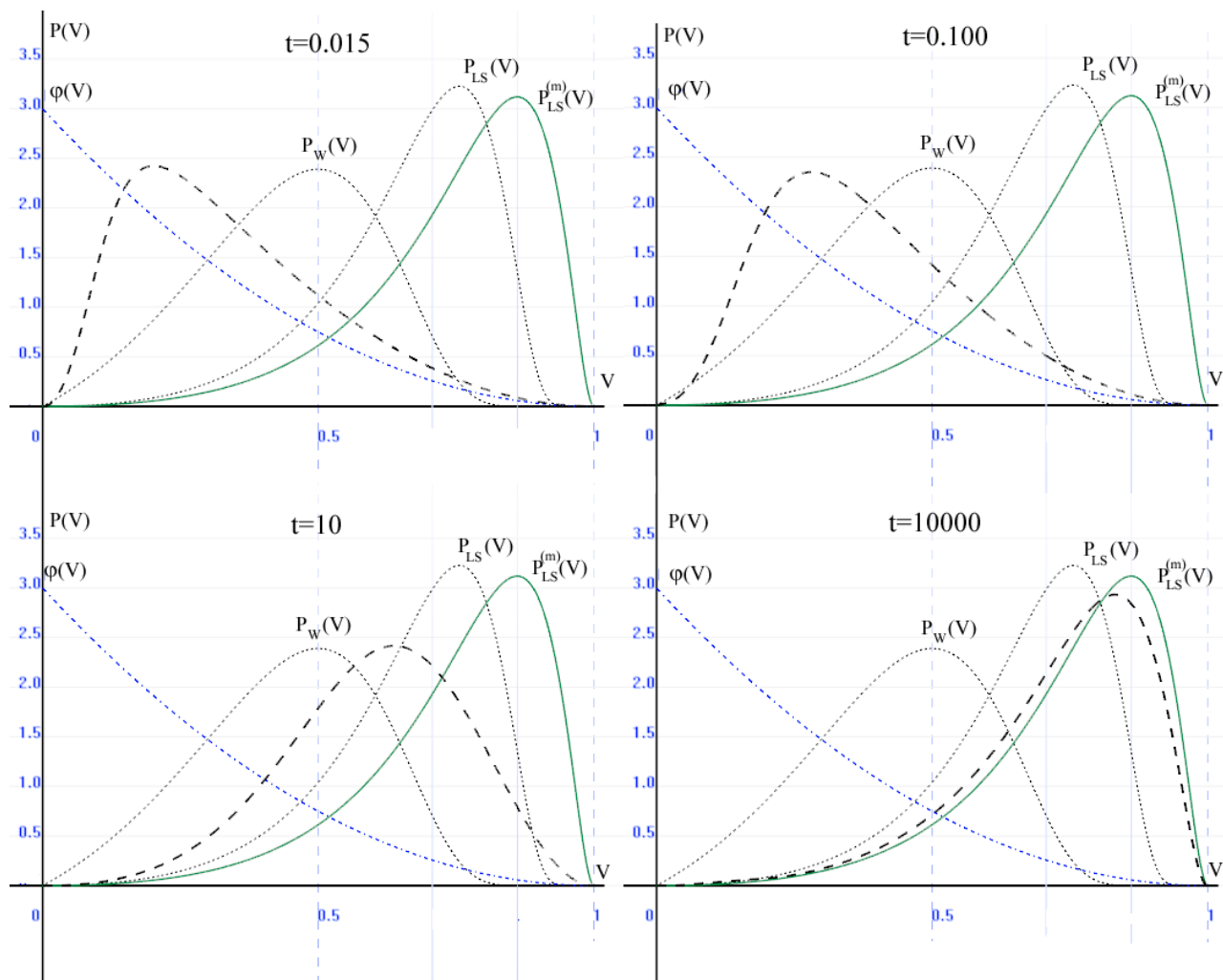


Рис. 4.5. Эволюция функции распределения зерен по размерам.

Рост зерен контролируется диффузией мономеров $D \ll \beta b_0 a$

(φ - начальное распределение (3.15) при $m = 2$,

штриховая линия - распределение зерен по размеру в момент времени t ,

распределения: P_W – Вагнера, P_{LS} – Лифшица-Слезова, $P_{LS}^{(m)}$ - (4.21))

Механизм роста зерна	λ	Функция распределения зерен по размеру $(V = a/a_L, (0 \leq V \leq 1))$	Максимальный размер зерна
Реакция на поверхности зерна	$\lambda = \frac{(m+4)}{(m+1)}$	$P_W^{(m)}(V) = \frac{3V(1-V)^m \lambda^{(m+1)\lambda}}{(\lambda-V)^{m+5}}$	$a_L = \left(\frac{2}{\lambda} t\right)^{1/2}$
Объемная диффузия	$\lambda = \frac{(2m+5)}{(m+1)}$	$P_{LS}^{(m)}(V) = \frac{3 V_2 ^{A_2(m+1)} V_1^{A_1(m+1)} (1-V)^m V^2}{(V_1-V)^{A_1(m+1)+1} (V-V_2)^{A_2(m+1)+1}}$	$a_L = \left(\frac{3}{\lambda} t\right)^{1/3}$

Таб. 1. Параметры коалесценции для разных механизмов роста

4.4. Предельный переход к классическому распределению

Полученные асимптотические функции распределения зерен по размеру $P_W^{(m)}(V)$ (4.12) и $P_{LS}^{(m)}(V)$ (4.21) отличаются от классических распределений Вагнера и Лифшица - Слезова, ввиду того, что принимается во внимание конечность максимального размера зерна. В случае неограниченного максимального размера (см. ЛС), получаем классические распределения ЛС/В. Для этого перейдем к пределу $m \rightarrow \infty$, в этом случае начальный объем фиксирован, а начальное распределение имеет вид $\varphi(a_0) \sim e^{-a_0/\delta}$. В этом пределе функция распределения, определяемая выражениями (4.12) и (4.21), стремится к классическому типу распределению В или ЛС, соответственно. Функция распределения (4.12) в пределе $m \rightarrow \infty$, примет следующий вид [13]:

$$P_W(V) = \frac{3V \exp(-3/(1-V))}{(1-V)^5}, \quad (4.24)$$

и представляет собой распределение, полученное Вагнером. А функция распределения (4.21) в пределе $m \rightarrow \infty$ ($\lambda \rightarrow 2$) реализует распределение ЛС [12]:

$$P_{LS}(V) = 6 \frac{2^{1/3} \exp(V/(V-1))}{(1-V)^{11/3} (2+V)^{7/3}} V^2. \quad (4.25)$$

На графиках 4.1, 4.4 показано сравнение классической ФР и полученной, видно что при значении параметра $m > 20$ полученная ФР приближается к классической ФР.

4.5. Кинетика коалесценции при отрицательном начальном пересыщении

В случае отрицательного начального пересыщения, концентрация мономеров оказывается меньше равновесной $n_0 < n_{0\infty}$, что приводит к тому, что величина начального критического размера зерен b_0 становится отрицательной (см. (3.36)). В этом случае существует критическое значение общего объема зёрен, ниже которого (т.е. если объём зёрен меньше критического) отдельные зёрна рассасываются. В свою очередь при растворении зерен, концентрация мономеров в растворе начинает увеличиваться и в определенный момент, превысит равновесное значение, следовательно, в системе установится положительное пересыщение. Ясно, что наступит момент, когда за счет создавшегося заметного положительного пересыщения пойдет процесс роста выживших к тому времени зародышей в соответствии с уравнениями (3.27, 3.30). В результате система выйдет на асимптотику, соответствующую положительному пересыщению см. рис. 4.6.

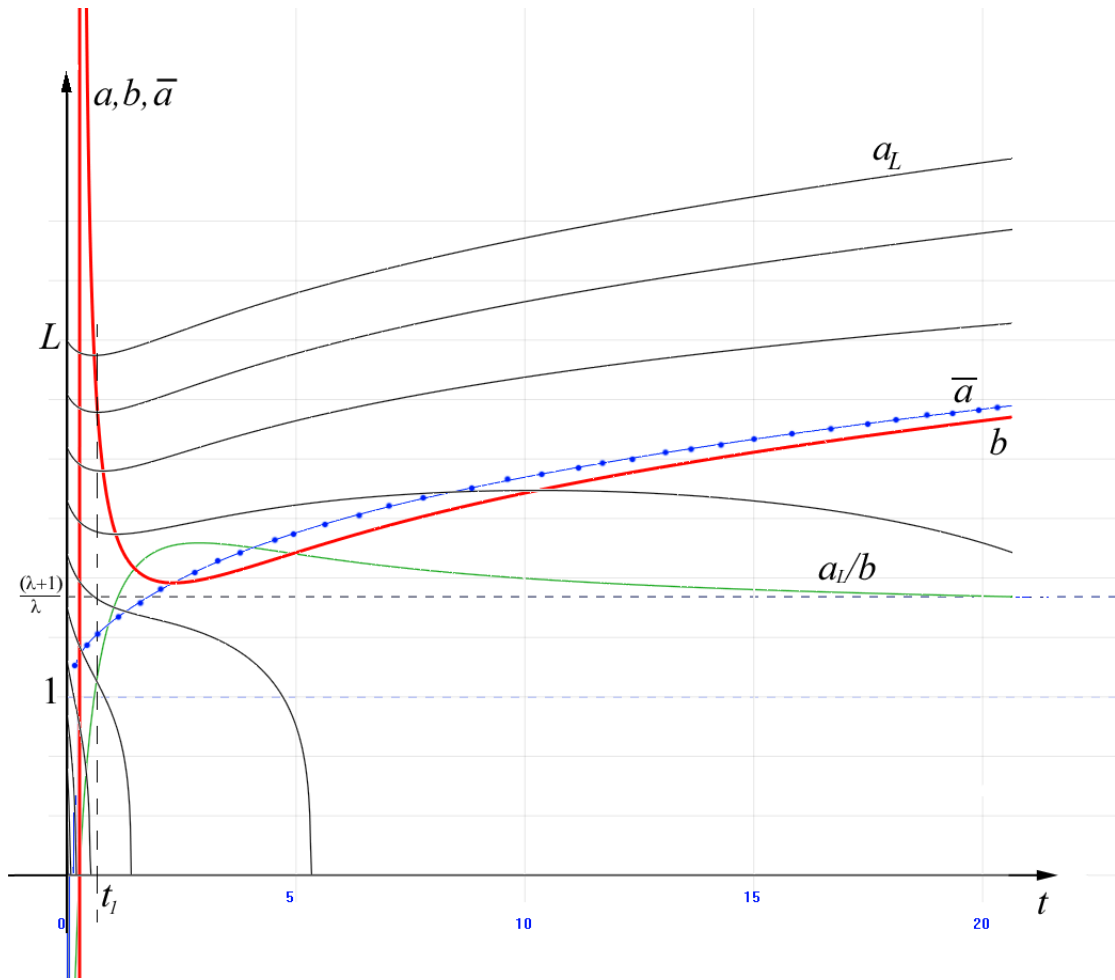


Рис. 4.6. Эволюция во времени размеров зерен

При отрицательном начальном пересыщении.

($m = 2, L = 3$, тонкие кривые – изменение размера зерна

с произвольным начальным размером $0 \leq a_0 \leq L$)

На рис. 4.6. показано решение $a(a_0, t)$ уравнения скорости роста зерна, при учете общего объема зерен (3.36) в случае отрицательного начального пересыщения. Из графика видно, что наступает такой момент времени t_1 , когда устанавливается положительное пересыщение. Таким образом, ясно, что отрицательное пересыщение реализуется в достаточно узком временном интервале вблизи начала процесса коалесценции. За счет установления положительного пересыщения пойдет процесс роста выживших к тому времени зародышей в соответствии с уравнениями (3.26), (3.27), (3.30). В результате система выйдет на соответствующую асимптотику, в зависимости механизма роста зерен.

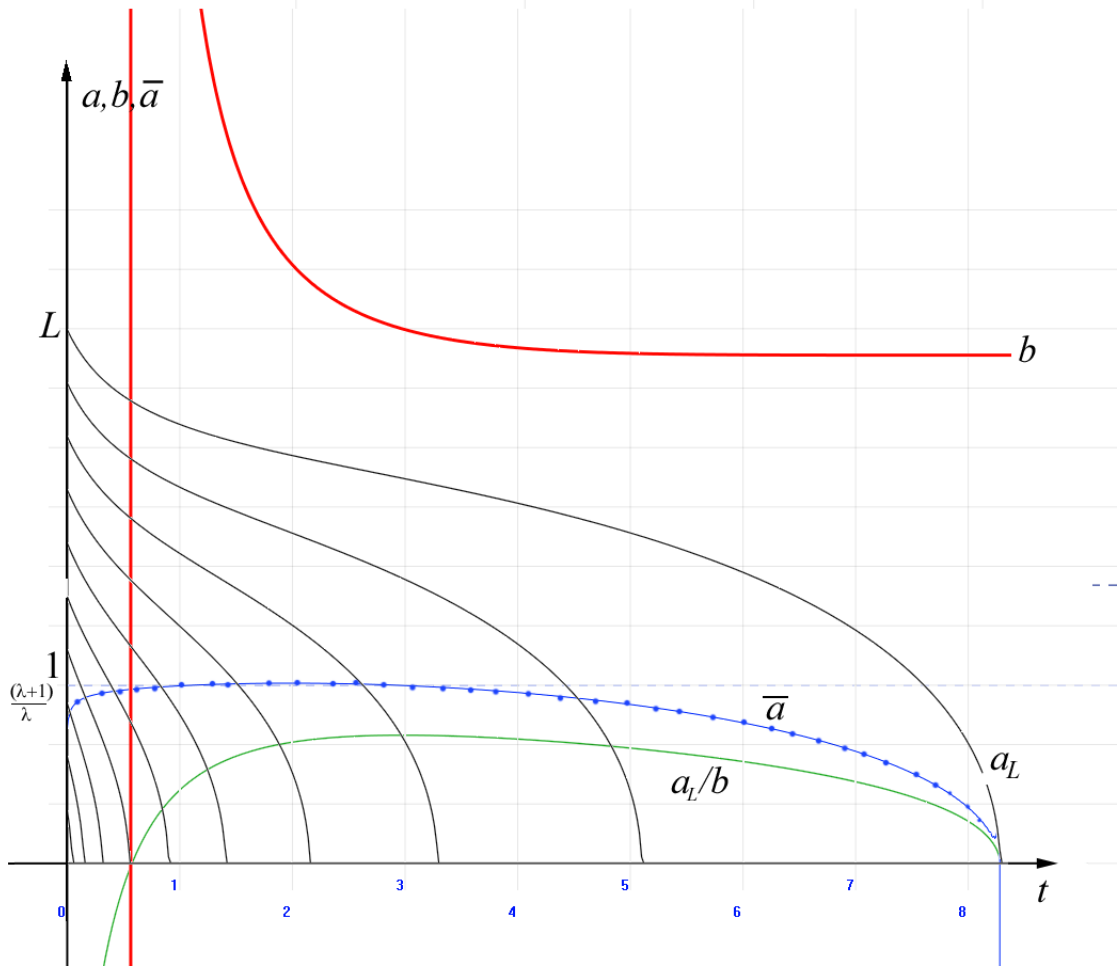


Рис. 4.7. Эволюция во времени размеров зерен.

При отрицательном начальном пересыщении.

**($m=2$, $L=3$, кривые 1 - 3 – изменение размера зерна
с произвольным начальным размером $0 \leq a_0 \leq L$)**

Если в системе не устанавливается положительное пересыщение, тогда критический размер зерен будет иметь размер больше чем максимальный размер зерен, впоследствии все зерна растворяются см. рис. 4.7.

4.6. Заключение

Построен новый класс решения кинетики коалесценции в асимптотическом пределе основанный на подходе конечности максимального размера зерна a_L . Анализ показывает, что в асимптотическом пределе $t \rightarrow \infty$ характер поведения предельной функции распределения определяется только величиной степенного индекса m , т.е. определяется видом начальной функции распределения вблизи максимального размера $a_0 = L$. К аналогичному выводу о роли степенного индекса m в определении вида асимптотического решения приводят рассуждения работ [22, 23, 21].

На основе построенного автомодельного решения найдены характеристики системы на стадии коалесценции. Получена функция распределения зерен по размерам $P^{(m)}(V)$, когда контролирующим механизмом роста зерен является либо механизм реакции на поверхности зерна, либо механизм объемной диффузии мономеров. Установлено, что когда контролирующим механизмом является реакция на поверхности зерна максимальный, средний и критический размер зерна имеют степенной закон роста во времени $\sim t^{1/2}$. В случае, когда контролирующим механизмом является диффузия мономеров максимальный, средний и критический размер зерна имеют степенной закон роста $\sim t^{1/3}$. Основные результаты этой главы были опубликованы в работах [33, 34, 36].

Глава 5. Кинетический кроссовер

5.1. Введение

Рассмотрим важную особенность кинетики роста зерен, которая еще не обсуждалась при изучении процесса коалесценции. В условии одновременного действия механизма реакции на поверхности зерна и механизма объемной диффузии мономеров роста зерен доставка мономеров внутрь зерна носит последовательный характер. За счет объемной диффузии мономеров доставляются из объема раствора к поверхности зерна, а затем за счет поверхностных реакций инкорпорируются в зерно [34, 36]. Полное время δ_{tot} необходимое для окончательной доставки мономеров внутрь зерна складывается из соответствующих времен δ_r и δ_v :

$$\delta_{tot} = \delta_r + \delta_v. \quad (5.1)$$

Введя определение для скорости соответствующего процесса $\dot{a} = \delta a / \delta t$, получим, что общая скорость доставки будет:

$$\dot{a}_{tot} = \frac{\dot{a}_r \dot{a}_v}{\dot{a}_r + \dot{a}_v}. \quad (5.2)$$

Анализ (5.2) позволяет заключить, что в области малых размеров зерна $a \ll D / \beta b_0$ процесс роста зерен контролируется, в основном поверхностными реакциями, а диффузионный параметр не эффективен. Из анализа (5.2) получаем, что основным параметром задачи есть отношение:

$$\chi = \frac{D}{\beta b_0}. \quad (5.3)$$

5.2. Промежуточный режим коалесценции, кинетический кроссовер

В зависимости от значения параметра $\chi = D/(\beta b_0)$ кинетика коалесценции происходит по разному:

1) При достаточно большом значении параметра $\chi = D/(\beta b_0) \gg 1$ реализуется переход между двумя различными режимами коалесценции: режимом, когда контролирующим механизмом роста зерна является реакция на поверхности зерна и когда рост зерен контролируется объемной диффузией мономеров. Это означает, что система из своего начального распределения (4.15) достигает промежуточной асимптотики $P_w^{(m)}(V)$ (4.12), которая возникает после того, как начальный этап Оствальдского созревания закончен. В течение этого этапа ростом зерна управляет преобладающий процесс реакции на поверхности зерна. В конечном счете, радиус зерна увеличивается со временем, это приводит к доминированию процесса диффузии мономеров по сравнению с процессом реакции на поверхности зерна. И в завершении при $t \rightarrow \infty$ система достигает финальной асимптотики $P_{LS}^{(m)}(V)$ (4.21), которая описывает ситуацию, когда кинетика коалесценции управляется преобладающим процессом диффузией мономеров $a \gg D/\beta b_0$. При этом условии $\chi = D/(\beta b_0) \gg 1$ (одновременного действия механизма реакции на поверхности зерна и механизма объемной диффузии мономеров роста зерен) уравнение для скорости роста зерна, имеющее вид (3.26), не допускает аналитического решения. В связи с этим, уравнения (3.25), (3.26) и (3.29), описывающие кинетику коалесценции, решались численно на ПК. Для решения дифференциального уравнения (3.26) использовался метод Рунге – Кутты по схеме «предиктор-корректор» [58, 62, 63, 64]. Функция распределения зерен по размеру вычислялась в виде:

$$f(a,t) = \frac{\varphi(a_0)}{Z}, \quad (5.4)$$

где $Z = da/da_0 > 0$, данное решение удовлетворяет кинетическому уравнению (3.25).

В результате численных расчетов получено решение, которое демонстрирует промежуточно-асимптотический режим коалесценции. Эволюция ФР получена в результате численного решения уравнения (4.26) совместно с (4.25) и (4.29), при заданной начальной ФР, удовлетворяющая условию (3.15), в виде:

$$\varphi(a_0) = (L - a_0)^m (m + 1) / L^{m+1}. \quad (5.4)$$

Время t_1 , за которое ФР выходит на промежуточную асимптотику $P_W^{(m)}(V)$ (4.12), время задержки t_2 на ней и время выхода t_3 на финальную асимптотику $P_{LS}^{(m)}(V)$ (4.21), зависят от отношения $\chi = D/(\beta b_0) \gg 1$. По полученным расчетам можно сделать вывод, что время выхода на промежуточный режим зависит от величины χ по закону $t \sim \chi^k$, $k \approx 1.5$. В частности, в случае выбора значения $\chi = 25$ (рис. 5.1), значения для времен составило $t_1 = 77$ с., $t_2 = 214$ с. ($t_2 \approx 2.7t_1$), а время выхода на финальную асимптотику $P_{LS}^{(m)}(V)$ (с уровнем девиации $\sim 15\%$) составило $t_3 \approx 4 \cdot 10^6$ с.

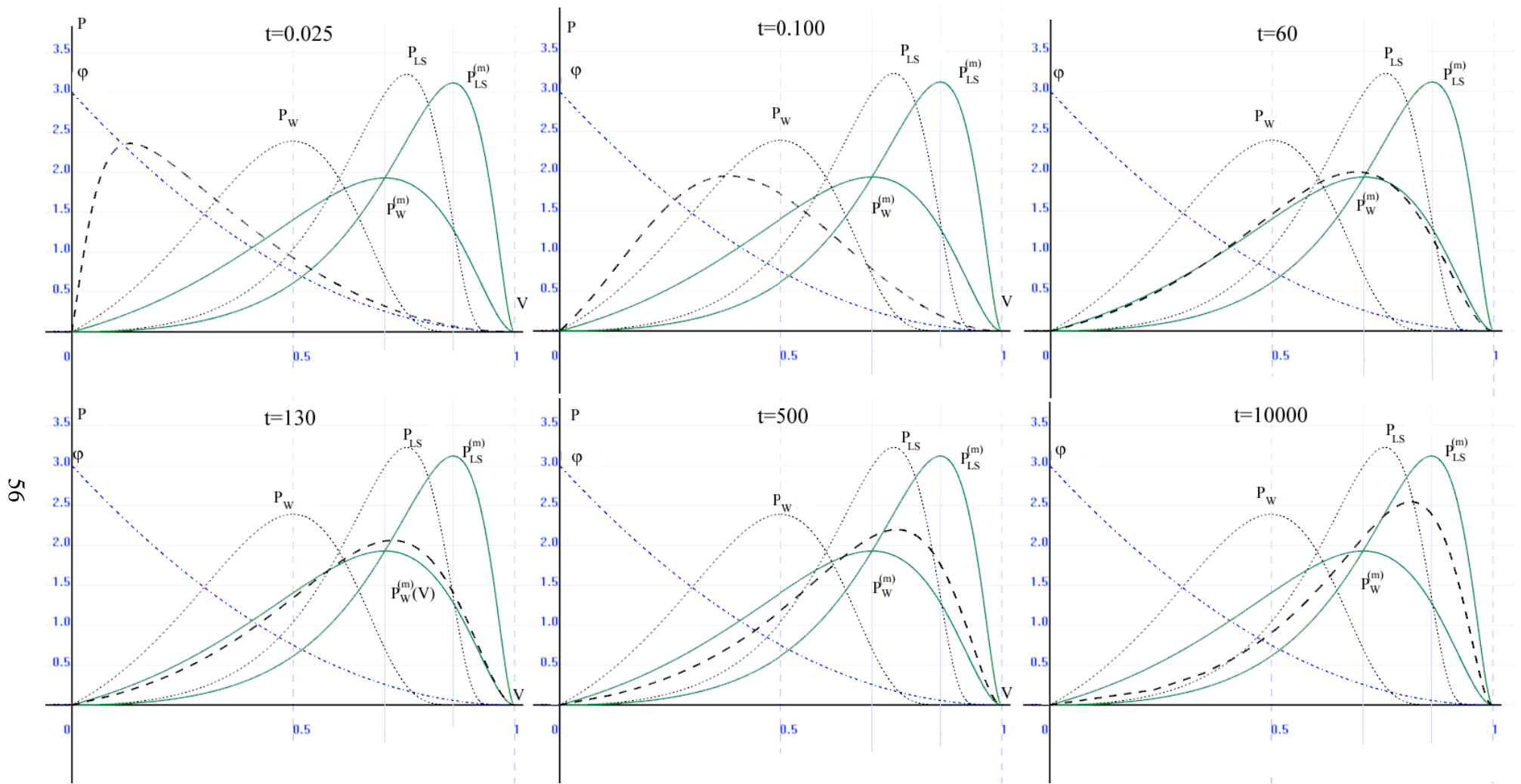


Рис. 5.1. Эволюция функции распределения при переходном режиме коалесценции.

$m=2, \chi=25, L=3, \varphi$ - начальное распределение (3.15),

штриховая линия - распределение зерен по размеру в момент времени t ,

распределения: P_w – Вагнера, P_{LS} – Лифшица-Слезова, $P_w^{(m)}$ - (4.12), $P_{LS}^{(m)}$ - (4.21)

В течение изменения механизма роста зерна от реакции на поверхности зерна на диффузию мономеров, наблюдается эффект кроссовера степенного показателя n , изменяющийся от $n = 1/2$, до $n = 1/3$, который описывает временную зависимость максимального и критического размера зерна $a_L(t) \sim t^n$, $b(t) \sim t^n$ (4.13), (4.22).

Реакция на поверхности зерна $\lambda = (m + 4)/(m + 1)$		Объемная диффузия мономеров $\lambda = (2m + 5)/(m + 1)$
$a_L = \left(\frac{2}{\lambda}t\right)^{1/2}$ $b = \frac{m+4}{2m+5} \left(\frac{2}{\lambda}t\right)^{1/2}$	\Rightarrow	$a_L = \left(\frac{3}{\lambda}t\right)^{1/3}$ $b = \left(\frac{3}{\gamma}t\right)^{1/3}$

Таб. 2. Смена закона роста зерна максимального размера при эффекте кроссовера

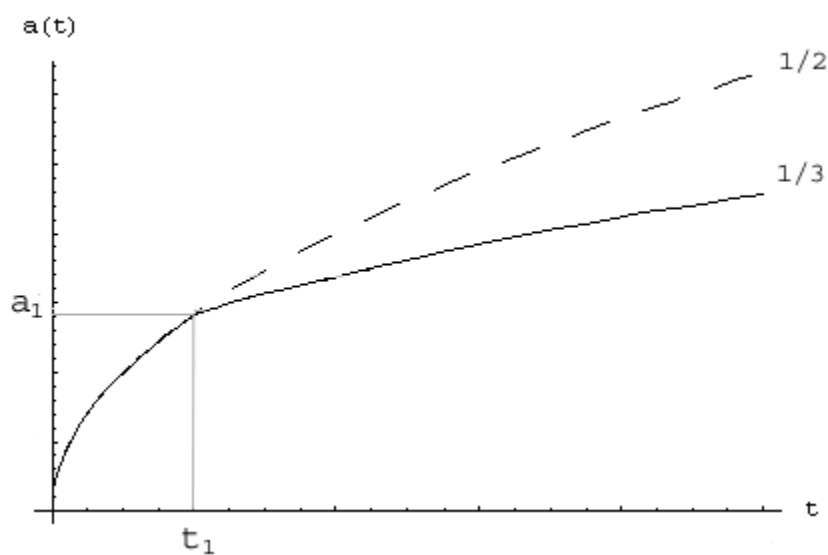


Рис. 5.2. Смена закона роста зерна максимального размера при эффекте кроссовера

2) В противоположном случае $\chi \ll 1$, переход между ростом зерна, обусловленной реакцией на поверхности зерна, и ростом зерна обусловленной диффузией мономеров может иметь место только в течение постнуклеационной стадии [18, 32], предшествующей стадии ОС ($t \rightarrow \infty$). В этой ситуации кинетика стадии ОС управляется только объемной диффузией. Стоит упомянуть, что в случае $\chi \ll 1$ модификация доминирующего механизма роста зерна не означает наличие перехода между двумя доставкой мономеров к зерну.

5.3. Сравнение с экспериментом

Для подтверждения полученного аналитического решения кинетики коалесценции следует произвести сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. К сожалению, в литературе имеется не так много экспериментальных данных посвященных анализу кинетики коалесценции связанных с переходами механизмов роста зерен, так например, имеются работы [32, 43, 47, 48, 49, 50, 51]. В результате анализа были полученные следующие выводы.

В работе [47] на примере системы $Fe - Ti - Si$ наблюдался процесс коалесценции зерен Ti , при нагреве раствора до температуры $800^\circ C$. При сравнении экспериментальных данных [47] с теоретическими данными видно, что распределение зерен Ti по размерам, соответствует режиму коалесценции, который управляется процессом реакции на поверхности зерна. На рис. 5.3 «кружочками» показано экспериментально полученное распределение зерен по размерам, которое в большей степени соответствует распределению $P_W^{(m)}(V)$ (при $m = 2$), чем классическому распределению Вагнера.

В работе [48] экспериментально исследовалась кинетика коалесценции в растворе $Ni - Si$ в температурных пределах $625-775^\circ C$. В ходе эксперимента наблюдалось, что зерна Si растут по закону $\sim t^{1/3}$, за счет диффузии атомов Si в носителе Ni . После нагрева раствора до температуры $775^\circ C$ в течение 16 часов, была получена функция распределения зерен Si по

размерам (см. рис 5.3 «квадратики»). Анализ экспериментальных данных работы [48], позволяет сделать вывод, что кинетика коалесценции управляется процессом объемной диффузии атомов (см. глава 4.3). Видно, что распределение зерен по размеру находится на промежуточной стадии между распределением $P_W^{(m)}(V)$ и $P_{LS}^{(m)}(V)$ и в большей степени соответствует распределению $P_{LS}^{(m)}(V)$, чем классическому распределению ЛС. Таким образом, экспериментальные данные работ [47, 48], показывают, что предложенная теория на основе подхода конечности максимального размера зерна лучше описывает процесс кинетики коалесценции. Так же результаты работы [48] показывают, что в системе *Ni-Si* может демонстрировать эффект кроссовера двух механизмов коалесценции.

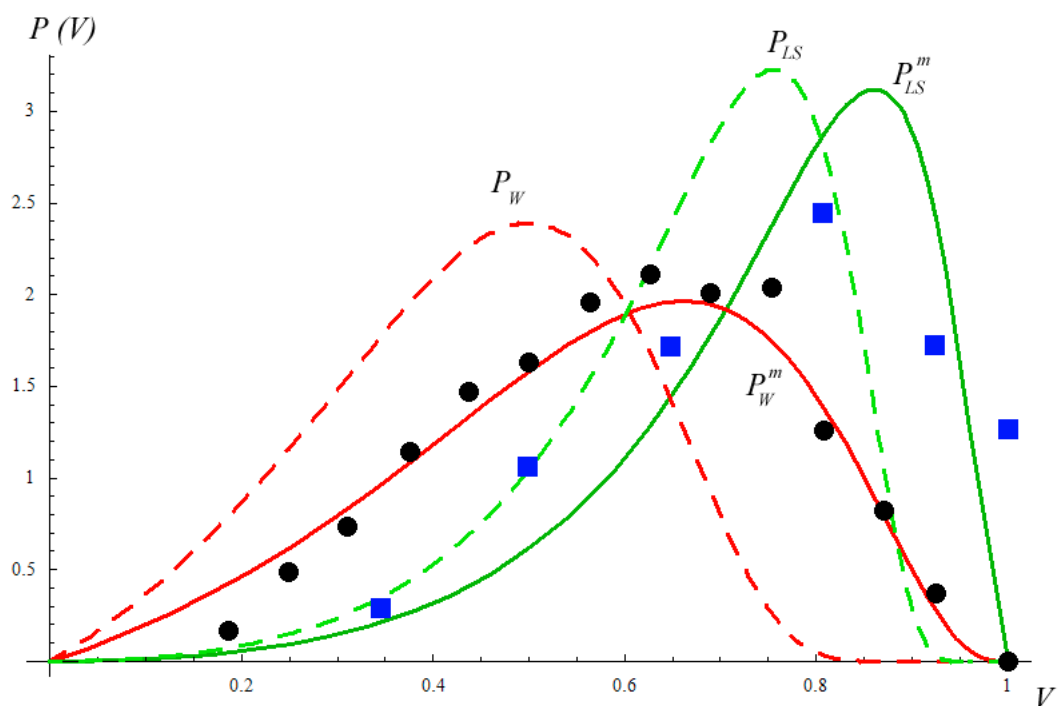


Рис. 5.3. Функция распределения зерен по размерам. Сравнение теории и эксперимента.

Пунктирные линии соответствуют распределению Вагнера и ЛС.

Сплошные линии – результаты (3.12) ($m = 3$) и (3.21) ($m = 2$),

Кружочки – экспериментальные данные [47] (*Fe-Ti-Si*)

Квадратики – экспериментальные данные [48] (*Ni-Si*).

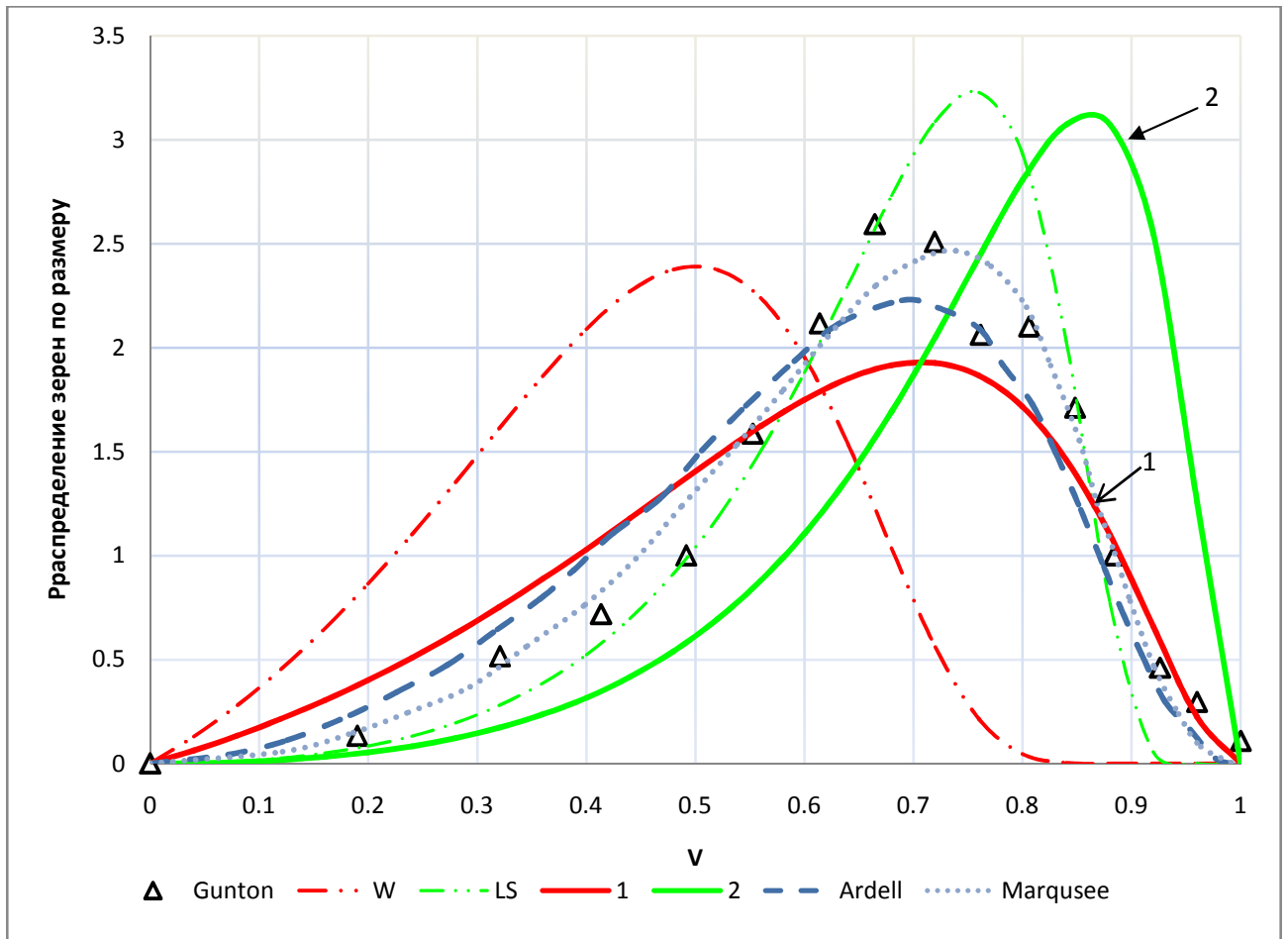


Рис. 5.4. Функция распределения зерен по размерам. Сравнение различных теорий.

Кривые 1 - $P_W^{(m)}(V)$ и 2 - $P_{LS}^{(m)}(V)$, при $m = 2$,

W – распределение Вагнера, LS - распределение Лифшица-Слезова.

На рис.5.4. приведено сравнение различных теорий ОС, из рисунка видно, что результаты ЛС/В имеют более высокий пик, смещенный влево, относительно распределений полученных в нашей работе $P_{LS}^{(m)}(V)$, и $P_W^{(m)}(V)$ и распределений, полученных в работах Gunton[52], Ardell [53] и Marqusee [54]. При сравнении с нашими результатами видно, что распределения Gunton[52], Ardell [53] и Marqusee [54] при достаточно больших значениях V совпадают с распределением $P_W^{(m)}(V)$ (кривая 1), которая соответствует механизму роста зерен, контролируемым реакциями на поверхности зерна.

5.4. Заключение

Обсуждая выполнимость предсказанного эффекта кроссовера на стадии коалесценции, надо принять во внимание следующие аргументы. Критерий для существования эффекта кроссовера в течение стадии коалесценции описан неравенством $\chi \gg 1$. В этом случае стадия роста за счет реакции на поверхности зерна, в конечном счете, заменится стадией роста за счет диффузии мономеров. Особенности процесса кинетики коалесценции, то есть интервалы t_1 , t_3 и длительность переходного процесса временной интервал t_2 , характеризующий длительность промежуточной стадии перехода, определены только в численной форме. Согласно численным расчетам, время продолжительности промежуточной стадии $P_W^{(m)}(V)$ может существенно превысить время эксперимента, таким образом, финальная стадия $P_{LS}^{(m)}(V)$ не может быть наблюдаема в течение эксперимента. Из представленного решения видно, что уже при значении $\chi = 25$ время выхода t_3 на финальное распределение $P_{LS}^{(m)}(V)$ достаточно велико, а в реальных системах параметр χ имеет значения порядка $10^3 - 10^4$ [38, 39], следовательно, система достаточно долго находится на промежуточно-асимптотическом режиме, или же, если и прошла его, то находится достаточно далеко от финального состояния. Это нетривиальное обстоятельство заслуживает большего внимания в анализе реальной экспериментальной ситуации. Стоит упомянуть, что в случае $\chi \ll 1$ модификация доминирующего механизма роста зерна не означала бы переход между стадиями роста за счет реакции на поверхности зерна и стадией роста за счет диффузии мономеров.

Экспериментальные данные работ [47, 48], показывают, что предложенная теория на основе подхода конечности максимального размера зерна лучше описывает процесс кинетики коалесценции. Также результаты работы [48] показывают, что в системе *Ni-Si* может демонстрировать эффект кроссовера двух механизмов коалесценции. Основные результаты этой главы были опубликованы в работах [33, 34, 36].

Глава 6. Кинетика коалесценции при альтернативном механизме роста зерен

6.1. Введение

В большинстве работ, посвященных анализу процесса роста новой фазы, предполагалось, что исходная (материнская) фаза представляет собой однородный раствор. Это предположение существенно облегчает анализ кинетики мономеров. Неявно считается, что основными механизмами доставки мономеров к кластеру и/или вглубь него служит либо объемная диффузия, либо поверхностные реакции на границе зерна. В этом случае задача имеет сферическую симметрию, что существенно облегчает ее решение. В ситуации, когда материнская фаза представляет собой реальную твердотельную структуру, возникают дополнительные особенности. Как известно, реальные кристаллические структуры разбиваются на так называемые блочные субструктуры (блоки). Это, с одной стороны, приводит к нарушению изотропии системы, и, с другой стороны, допускает реализацию иных механизмов доставки мономеров к растущему зерну. В частности, возникает возможность обеспечить существование альтернативных каналов поступления мономеров в зерно: диффузия по границам блоков или доставка мономеров посредством дислокационных сеток и/или вдоль отдельных дислокационных линий. В работах [14, 45, 46] проведено предварительное рассмотрение этих альтернативных режимов коалесценции в рамках гипотезы о бесконечном максимальном размере зерна.

В реальных кристаллических структурах зерна будут расти в тех областях, где будет реализован минимум свободной энергии. Очевидно, что минимум свободной энергии будет реализован в области пересечения семейства блочных плоскостей (дислокационных линий), ориентация которых, в общем случае, случайна. Поэтому здесь оказывается максимальной вероятность возникновения зародыша новой фазы, который, с течением времени, по завер-

шении стадии зародышеобразования, перейдет в созревающее зерно. Таким образом, при построении моделей процесса коалесценции будем предполагать, что растущее зерно имеет тенденцию быть локализованным вблизи точки пересечения блочных плоскостей. Следовательно, в данной модели будет иметь место конкуренция между потоками мономеров, доставляемых к поверхности зерна за счет объемной диффузии, и переносимыми за счет диффузии мономеров в межблочных плоскостях (по дислокационным линиям). Далее будут рассмотрены различные реализации альтернативных механизмов доставки мономеров к растущему зерну.

Рассмотрим кинетику коалесценции в условиях процесса межблочной диффузии при движении атомов в растворе посредством диффузии по границам кристаллических блоков. В этом случае растущее зерно пересекается несколькими границами кристаллических блоков и подвод вещества (мономеров) к зерну будет осуществляться в два этапа – сначала к границам блока, а потом по границе блока к самому зерну [45]. Делаем предположение, что молекулы, включенные в состав зерна, равномерно распределяются по его поверхности, т.е. зерно остается сферической формы. Рассмотрим эти ситуации подробнее.

6.2. Диффузии мономеров к зерну по границам блоков в трехмерной модели

Рассмотрим трехмерный случай ориентации блоков относительно зерна, реализующийся в предположении, что размер зерна a много меньше характерного размера кристаллического блока l : $a \ll l$. Разумно считать, что зерно, выросшее из затравочного зародыша, локализовано в точке пересечения кристаллических блоков (см. рис. 6.1). В этой ситуации процесс доставки мономеров к зерну идет либо через объемную диффузию в зону зерна, либо за счет диффузии мономеров к межграничным плоскостям с последующей доставкой их к зерну. Будем считать, что у каждого зерна установился стационарный режим, таким образом, уравнение диффузии на границе блока имеет вид:

$$\operatorname{div} \vec{J} = -2j_n, \quad (6.1)$$

где \vec{J} - поток по поверхности блока в направлении растущего зерна, j_n - плотность потока мономеров из объема на поверхность блока; коэффициент 2 отражает вклад от двух направлений. В соответствии с законом Фика плотность потока мономеров можно представить в виде:

$$j_n = -D_v \frac{\tilde{n} - n}{l}, \quad (6.2)$$

где \tilde{n} объемная концентрация вдали от границы блока, l - средний размер блока, D_v - объемный коэффициент диффузии мономеров. Будем считать, что подведенные к зерну мономеры быстро инкорпорируются в зерно и, равномерно распределяясь в нем, обеспечивают сферичность формы зародыша. Записав, далее, уравнение баланса вещества для зерна размером a :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \rho \right) = m J_{tot}(a), \quad (6.3)$$

где $J_{tot}(a)$ - суть интегральный поток мономеров, приходящийся на полную поверхность зерна, нетрудно определить закон скорости роста зерна в обобщенном виде:

$$\frac{da}{dt} = \frac{v J_{tot}(a)}{4\pi a^2}. \quad (6.4)$$

где $v = m / \rho$ - удельный объем.

В случае, когда размер зерна a мал по сравнению с толщиной блока w : $a \ll w$, произвольно ориентированного в пространстве (см. рис. 6.1 и 6.2), рост зерен будет носить трехмерный характер.

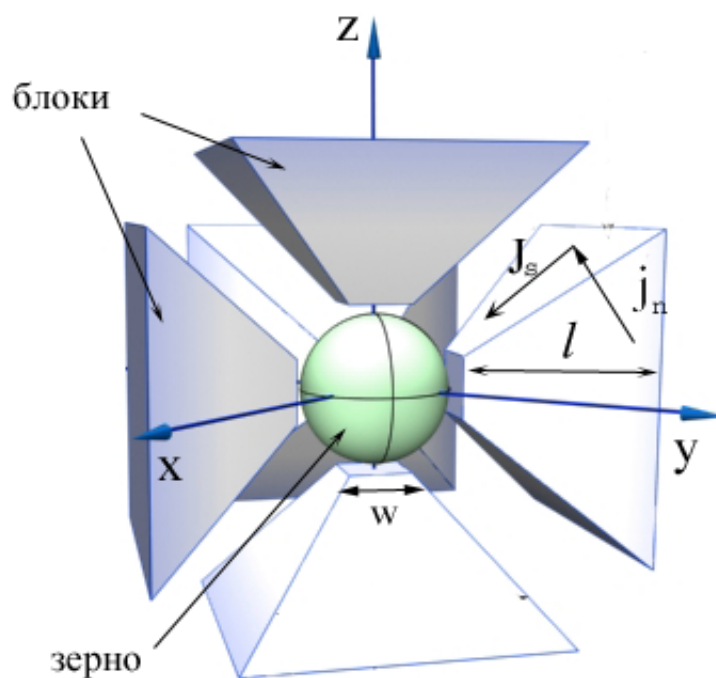


Рис. 6.1. Трехмерная ориентация блоков относительно растущего зерна

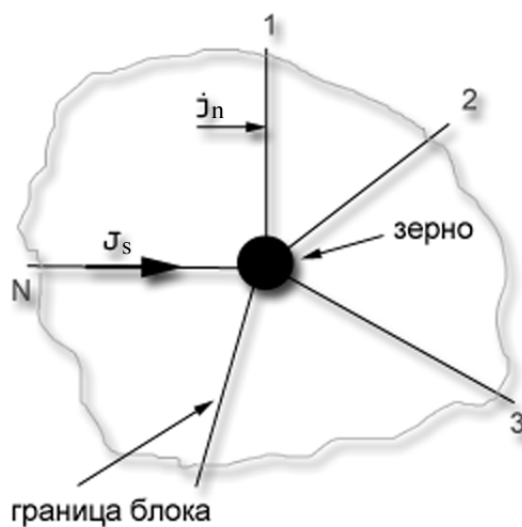


Рис. 6.2. Трехмерная ориентация блоков относительно растущего зерна

В этом случае имеем, что роль потока \vec{J} в уравнении (6.1) выполняет величина \vec{J}_s , представляющая собой поток вдоль поверхности блока в радиальном направлении относительно растущего зерна. Величина \vec{J}_s удовлетворяет уравнению вида (6.1):

$$\operatorname{div} \vec{J}_S = -2j_n. \quad (6.5)$$

В предположении о сферической форме зерна нетрудно записать величину радиального потока мономеров на зерно J_{Sr} в i -той междублочной плоскости:

$$J_{Sr} = -D_{si}w \frac{\partial n}{\partial r}, \quad (6.6)$$

где D_{si} - поверхностный коэффициент диффузии на междублочной плоскости толщиной w , \tilde{n} - концентрация мономеров на границе блока. Введя величину пересыщения $\Delta = \tilde{n} - n$, систему уравнений (6.1), (6.2), с учетом (6.6) нетрудно свести к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Delta}{dr} \right) - 2 \frac{D_v}{D_{si}wl} \Delta = 0. \quad (6.7)$$

Введя переменную χ посредством $\Delta = \chi / r$, нетрудно получить обыкновенное дифференциальное уравнение на χ :

$$\chi'' - \Gamma^2 \chi = 0, \quad (6.8)$$

(здесь $\Gamma = \sqrt{2 D_v / (D_{si}wl)}$), решение уравнения (6.8) имеет вид:

$$\chi(r) = A \operatorname{Exp}(-\Gamma r). \quad (6.9)$$

С учетом граничных условий к уравнению (6.7): $\Delta|_{r=a} = \Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a}$ и $\Delta|_{r=\infty} = 0$, где Δ_0 - пересыщение у плоской границы, а ε - поверхностное натяжение вблизи поверхности зерна, находим $A = a \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \operatorname{Exp}(\Gamma a)$ и, соответственно, получаем пространственное распределение пересыщения в области $r \geq a$:

$$\Delta(r) = \frac{a}{r} \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \operatorname{Exp}(\Gamma(a-r)). \quad (6.10)$$

В результате простого расчета находим:

$$J_{Sr}(a) = J_{Sr}|_{r=a} = \frac{D_{si}\lambda}{a}(1 + \Gamma a) \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right). \quad (6.11)$$

Интегрирование дает выражение для полного потока:

$$J_{Stotal} = Na \langle \Delta \alpha \rangle J_{Sr} \equiv ND_{si} \lambda \langle \Delta \alpha \rangle (1 + \Gamma a) \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right), \quad (6.12)$$

где N - число межблочных плоскостей, характеризуемых углом раскрытия $\Delta \alpha_k$ ($1 \leq k \leq N$),

а $\langle \Delta \alpha \rangle = N^{-1} \sum_{k=1}^K \Delta \alpha_k$ - средний угол их раскрытия. В результате расчета на основе соотноше-

ния (6.4) (с учетом (6.12)), находим скорость роста зерна в рамках изотропной модели:

$$\frac{da}{dt} = \frac{vJ_{Stot}}{4\pi a^2} = N \langle \Delta \alpha \rangle \frac{D_{si}\lambda v}{2\pi a^2} (1 + \Gamma a) \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right), \quad (6.13)$$

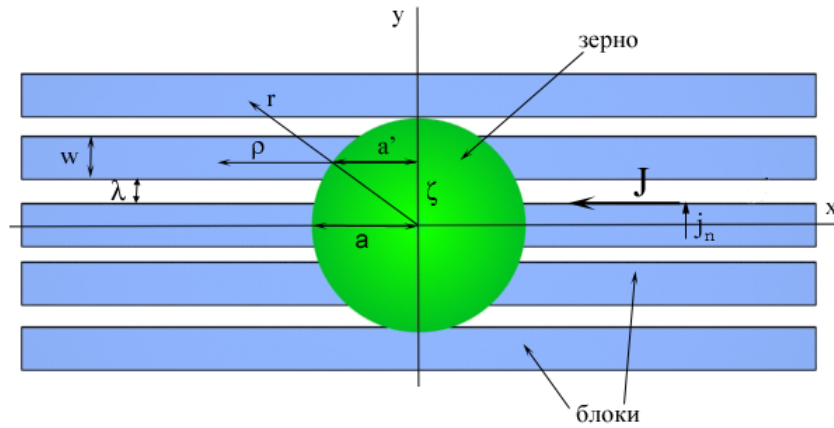
с эффективным коэффициентом диффузии:

$$D_{ef} = N \langle \Delta \alpha \rangle \frac{D_{si}\lambda v}{2\pi} (1 + \Gamma a). \quad (6.14)$$

Видно, что в пределе $\Gamma a \gg 1$ уравнение (6.13) обеспечивает закон роста зерна, присущий режиму объемной диффузии (см. главу 4.2). В противоположном случае, $\Gamma a \ll 1$ реализуется альтернативный – «Слезовский» механизм описания роста зерна [45, 46].

6.3. Диффузии мономеров к зерну по границам блоков в двумерной модели

При анализе двумерного случая ориентации блоков, будем считать, что часть зерна, находящаяся внутри блочной плоскости, имеет вид (двумерного) «блина», так что дополнительное поступление мономеров реализуется в радиальном направлении см. рис. 6.3.



**Рис. 6.3. Двумерная ориентация блоков относительно растущего зерна
(семейство блочных плоскостей)**

Соответствующую составляющую плотности потока мономеров на часть поверхности зерна, находящуюся внутри блока, можно представить в следующем виде:

$$J_{\rho} = -D_s w \frac{\partial n}{\partial \rho}, \quad (6.15)$$

где D_s - поверхностный коэффициент диффузии в плоскости блока, w - толщина блока $w \ll a$, n - объемная концентрация мономеров на границе блока, ρ - радиус в полярных координатах на плоскости блока (блоков). С учетом закона Фика (6.2) нетрудно получить дифференциальное уравнение, описывающее пространственное распределение пересыщения $\Delta = \bar{n} - n$:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\Delta}{d\rho} \right) - 2 \frac{D_v}{D_s w l} \Delta = 0, \quad (6.16)$$

l - средний размер блока.

Рассмотрим различные случаи:

1) случай, когда имеется только одна блочная плоскость (двумерный «блин»), проходящий через центр зерна. В этом случае граничные условия к уравнению (6.16) формулируются в виде $\Delta|_{\rho=a} = \Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a}$ и $\Delta|_{\rho=\infty} = 0$, где Δ_0 - пересыщение у плоской границы, a - размер

зерна (предполагаем, что растущее зерно является сферическим). Решение уравнения (6.16) в центральной блочной плоскости $\zeta = 0$ (выбираемой, напомним, из соображений о минимальной энергии затравочного зародыша) можно записать в следующей форме:

$$\Delta(\rho) = \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{K_0(\rho/c)}{K_0(a/c)}, \quad (6.17)$$

где $c^2 = D_s w l / D_v$, K_0 - функция Бесселя второго рода. Выражение для радиальной плотности потока J_ρ имеет вид:

$$J_\rho = \frac{D_s w}{c} \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{K_1(\rho/c)}{K_0(a/c)}, \quad (6.18)$$

откуда легко находим, в пределе $c \gg a$:

$$J_\rho(a) = J_\rho|_{\rho=a} = \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{D_s w K_1(a/c)}{c K_0(a/c)} \approx \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{D_s w}{a \ln[2c/a]}, \quad (6.19)$$

Интегральный поток мономеров на поверхность зерна, обеспечиваемый за счет процессов межблочной диффузии мономеров, нетрудно оценить в виде $J_{tot}^a \approx wa 2\pi J_\rho(a)$, в итоге получим:

$$J_{tot}^a = \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{2\pi D_s w}{\ln[2c/a]}. \quad (6.20)$$

На основе (6.20) нетрудно получить скорость роста зерна:

$$\frac{da}{dt} = \frac{v J_{tot}^a}{4\pi a^2} = \frac{vw D_s}{2a^2} \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) I(\ln[2c/a]). \quad (6.21)$$

2) Во втором случае, когда имеется семейство блочных плоскостей (см. рис. 6.2), граничные условия к уравнению (6.16) формулируются стандартным образом: $\Delta|_{\rho=a'} = \Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a}$ и $\Delta|_{\rho=\infty} = 0$. Где Δ_0 - пересыщение у плоской границы, а $\rho = \sqrt{r^2 - \zeta^2}$, $a' = \sqrt{a^2 - \zeta^2}$. Решение уравнения (6.16) в каждой из блочных плоскостей $\zeta = \zeta_i \pm \delta\zeta$ (так что $2|\delta\zeta| \leq w$, где $\zeta_i = iw$) можно записать в следующей форме ($\rho \geq a'$):

$$\Delta(\rho) = \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{K_0(\rho/c)}{K_0(a'/c)}. \quad (6.22)$$

Выражение для радиальной плотности потока J_ρ в соответствующей блочной плоскости:

$$J_\rho = \frac{D_s w}{c} \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{K_1(\rho/c)}{K_0(a'/c)}, \quad (6.23)$$

откуда легко находим, в пределе $c \gg a$:

$$J_\rho = J_\rho|_{\rho=a'} = \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{D_s w K_1(a'/c)}{c K_0(a'/c)} \approx \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) \frac{D_s w}{a' \ln[2c/a']}. \quad (6.24)$$

Интегральный поток мономеров на поверхность зерна, обеспечиваемый за счет процессов межблочной диффузии мономеров:

$$J_{tot} = 2 \int_0^a \Delta\beta [\rho' J(\rho')] |_{\rho'=a'} d\zeta / a, \quad (6.25)$$

где $\rho' = \sqrt{r^2 - \zeta^2}$, а $\Delta\beta$ - суммарный угол разворота границ кристаллических блоков вблизи поверхности зерна новой фазы, несложно рассчитать с логарифмической точностью в пределе $a \gg w$, что:

$$\Delta J_{tot}^b \approx D_s w \Delta\beta \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) I(\ln[2c/a]), \quad (6.26)$$

где $I(z) = \int_0^{\pi/2} \cos\varphi / [\ln(z/\cos\varphi)] d\varphi \approx 0.85 \ln^{-1}(2z) + 0.25(\pi/6)^2 \ln^{-1}(6z/\pi)$ (см. главу 8.2). Этот

результат необходимо умножить на число $N_{bl} \equiv a/w$ блочных плоскостей, пересекающих

зерно, что дает $J_{tot}^b = N_{bl} \Delta J_{tot}^b = D_s a \Delta\beta \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) I(\ln[2c/a])$. В результате уравнение для ско-

рости роста зерна имеет вид:

$$\frac{da}{dt} = \frac{v J_{tot}^b}{4\pi a^2} = N \Delta\beta \frac{v D_s}{4\pi a} \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right) I(\ln[2c/a]). \quad (6.27)$$

6.4. Диффузия мономеров к зерну по дислокационным линиям

Рассмотрим кинетику коалесценции в условиях, когда подвод вещества к зерну осуществляется по дислокационным линиям. Нетрудно записать величину потока мономеров на зерно вдоль дислокационной линии [45, 46]:

$$\operatorname{div} \vec{J} = -2\pi\rho_d j_n \quad (6.28)$$

где j_n - поток мономеров на дислокационную линию из объема, ρ_d - радиус дислокационной трубки. Вектор потока мономеров \vec{J} вдоль оси дислокации можно представить в виде:

$$\vec{J} = -D_l \pi \rho_d^2 \frac{\partial n}{\partial \xi} \vec{e}_\xi, \quad (6.29)$$

где D_l - коэффициент диффузии вдоль дислокационной линии, ориентированной в направлении \vec{e}_ξ . Величина j_n находится из решения диффузионной задачи вблизи дислокационной линии [45]:

$$j_n = -D_v \frac{\tilde{n} - n}{\rho_d \ln[l/\rho_d]}, \quad (6.30)$$

где l - средний размер дислокационной сетки. Введя пересыщение $\Delta = \tilde{n} - n$, получим следующее дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2 \Delta}{dx^2} - 2 \frac{D_v}{\rho_d^2 D_l \ln(l/\rho_d)} \Delta = 0, \quad (6.31)$$

с граничными условиями к (6.31) $\Delta|_{x=0} = \Delta_0 - \varepsilon/a$ и $\Delta|_{x=\infty} = 0$. Решая это уравнение в предположении о сферической форме зерна найдем нетривиальный закон изменения скорости роста зерен a :

$$\frac{da}{dt} = \frac{M\rho_d \sqrt{D_v D_l}}{\sqrt{8 \ln(l/\rho_d)}} \frac{1}{a^2} \left(\Delta_0 - \frac{\varepsilon}{a} \right), \quad (6.32)$$

где M - число дислокационных линий оканчивающихся на зерне, D_{ef} - эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{ef} = \frac{M\rho_d \sqrt{D_V D_l}}{\sqrt{8 \ln(l/\rho_d)}}. \quad (6.33)$$

Наличие альтернативных механизмов доставки мономеров к зерну в некоторых ситуациях (см. (6.13), (6.21), (6.27), (6.32)) обеспечивает установление нетривиального закона скорости роста зерна:

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{D_{ef}}{a(t)^2} \left(\frac{1}{b(t)} - \frac{1}{a(t)} \right), \quad (6.34)$$

характеризуемого критическим размером $b = \varepsilon/\Delta_0$, а также эффективным коэффициентом диффузии D_{ef} .

6.5. Асимптотический анализ кинетики коалесценции

Уравнение (6.34) приведенное к безразмерному виду перепишем с новыми переменными

$$V = a/a_L, \quad \tau = D_{ef} \int_0^t 1/a_L(t')^4 dt':$$

$$\frac{dV}{d\tau} = -\frac{V}{\lambda} + \frac{1}{V^2} \left(\frac{\lambda+1}{\lambda} \right) - \frac{1}{V^3}. \quad (6.35)$$

где $a_L/b = (\lambda+1)/\lambda$ и $a_L^3 \frac{da_L}{dt} = 1/\lambda$. Уравнение (6.35) допускает разделение переменных

при постоянном значении параметра λ , что дает зависимость $\tau(V)$:

$$\tau(V) = -\lambda \int_0^V \frac{V^3}{V^4 - V(\lambda+1) + \lambda} dV = -\lambda \int_0^V \left(\frac{A1}{V-1} + \frac{B1}{V-V_1} + \frac{C1+DIV}{(V+\alpha)^2 + \beta^2} \right) dV, \quad (6.36)$$

где $V_1 = -1/3 - 2/(3k) + k/3$, $V_{2,3} = -\alpha \pm i\beta$ - корни уравнения $V^4 - V(\lambda + 1) + \lambda = 0$;

$\alpha = 1/3 - 1/(3k) + k/6$, $\beta = 1/(k\sqrt{3}) + k/(2\sqrt{3})$, $k = \left((7 + 27\lambda + 3\sqrt{3}\sqrt{3 + 14\lambda + 27\lambda^2})/2 \right)^{1/3}$, а па-

раметры:

$$A_1 = \frac{1}{\lambda - 3};$$

$$B_1 = \frac{V_1^3}{(V_1 - 1)(\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha V_1 + V_1^2)}; \quad (6.37)$$

$$C_1 = \frac{(\alpha^2 + \beta^2)(2\alpha V_1 + \alpha^2(V_1 + 1) + \beta^2(V_1 + 1))}{(1 + 2\alpha + \alpha^2 + \beta^2)(\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha V_1 + V_1^2)};$$

$$D_1 = \frac{\alpha^4 + \beta^4 - \beta^2 V_1 + 2\alpha^3(V_1 + 1) + 2\alpha\beta^2(V_1 + 1) + \alpha^2(2\beta^2 + 3V_1)}{(1 + 2\alpha + \alpha^2 + \beta^2)(\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha V_1 + V_1^2)};$$

$$\tau(V) = \frac{\lambda}{\lambda - 3} \left(\begin{array}{l} C_2 \left(\text{ArcTan}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) - \text{ArcTan}\left(\frac{\alpha + V}{\beta}\right) \right) + \\ \text{Ln}(V - 1) + B_2 \text{Ln}\frac{V_1}{V - V_1} + D_2 \text{Ln}\frac{\alpha^2 + \beta^2}{\beta^2 + (\alpha + V)^2} \end{array} \right), \quad (6.38)$$

где введены обозначения:

$$B_2 = \frac{B_1}{A_1}; \quad C_2 = \frac{C_1 - \alpha D_1}{\beta A_1}; \quad D_2 = \frac{D_1}{2A_1}. \quad (6.39)$$

Рассмотрим зависимость максимального размера зерна от $\tau(V)$ см. (3.19):

$$C(a_0)a_L^3 = \text{Exp}(3\tau(V)/\lambda). \quad (6.40)$$

Из (6.40) видно, что при $a_0 = L$, $V = 1$ ($a = a_L$), следует что $C(L) = 0$. Покажем, что $\frac{\partial C}{\partial a_0} \neq 0$

при $a_0 = L$. Для этого дифференцируем (6.40) с учетом (6.38) по a_0 в результате получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial a_0} = -C(a_0) \frac{(\lambda - 3)V^3}{a_L(V^4 - V(\lambda + 1) + \lambda)} \frac{da}{da_0}. \quad (6.41)$$

При $a_0 \rightarrow L$ ($V \rightarrow 1$) величина $C(a_0)/(1-V)$ конечна и производная da/da_0 нигде не обращается в ноль, получаем, что $\frac{\partial C}{\partial a_0} \neq 0$ при $a_0 = L$. Таким образом, можно определить величину $C(a_0)$ как (см. гл. 4):

$$C(a_0) = A(L - a_0). \quad (6.42)$$

Из (6.40) с учетом (6.38), полагая $V = 0$ получим, условие конечности максимального размера зерна:

$$L - a_0^* = \frac{1}{Aa_L^{\lambda-3}}, \quad (6.43)$$

где a_0^* является решением уравнения $a(a_0^*, t) = 0$, подставляя (6.43) в (6.42) и (6.40) видим, что V является функцией переменной $x = (L - a_0)/(L - a_0^*)$. Параметр λ находится из условия конечности интеграла I , определяющего величину объема новой фазы:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{a_L} a^3 f(a, t) da = \int_{a_0^*}^L a^3(a_0, t) \varphi(a_0) da_0 = \\ &= a_L^3 (L - a_0^*) \int_0^1 V^3(x) \varphi(L - x(L - a_0^*)) dx \end{aligned}, \quad (6.44)$$

учитывая начальную ФР $\varphi(a_0)$ (3.15) получаем:

$$I = \frac{\Phi(l)(L-l)^{-m}}{A^{m+1}} a_L^{3-(m+1)(\lambda-3)} \int_0^1 V^3(x) x^m dx. \quad (6.45)$$

Так как объем новой фазы должен быть конечен, то он не должен зависеть от максимального размера зерна a_L , для этого должно выполняться условие $3 - (m+1)(\lambda-3) = 0$, из которого находим значение λ :

$$\lambda = \frac{3(2+m)}{1+m}. \quad (6.46)$$

Для этого значения λ нетрудно выписать асимптотическое решение для функции распределения [40]

$$P_S^{(m)}(V) = 3V^3 \text{Exp} \left(\frac{3C_2}{\lambda-3} \left(\text{ArcTan} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) - \text{ArcTan} \left(\frac{\alpha+V}{\beta} \right) \right) \right) \quad (6.47)$$

$$\frac{V_1^{3B_2/(\lambda-3)} (\alpha^2 + \beta^2)^{3D_2/(\lambda-3)} (V-1)^{(6-\lambda)/(\lambda-3)}}{(\beta^2 + (\alpha+V)^2)^{(1+3D_2/(\lambda-3))} (V-V_1)^{(1+3B_2/(\lambda-3))}}$$

Из уравнения $a_L^3 \frac{da_L}{dt} = 1/\lambda$, получаем зависимость максимального размера зерна $a_L(t)$ и затем критического размера:

$$a_L = \left(\frac{4}{\lambda} t \right)^{1/4}, \quad b = \frac{\lambda}{\lambda+1} \left(\frac{4}{\lambda} t \right)^{1/4}, \quad (6.48)$$

с характерным значением степени 1/4 (закон одной четвертой).

В предельном случае $m \rightarrow \infty$ функция распределения $P_S^{(m)}(V)$ стремится к распределению типа Слезова $P_S(V)$, полученному в работе [45]:

$$P_S(V) = \frac{3v^3 3^{(11/12)} \text{Exp} \left[\frac{1}{12} \left(\frac{6v}{v-1} + \sqrt{2} \text{ArcTan}(1/\sqrt{2}) - \sqrt{2} \text{ArcTan}((1+v)/\sqrt{2}) \right) \right]}{(v-1)^{19/6} (3+2v+v^2)^{23/12}}. \quad (6.49)$$

На рис. 6.3 представлено сравнение двух теорий, нашей и теории Слезова [45], при механизме роста зерна за счет диффузии по границам блоков или дислокационным линиям.

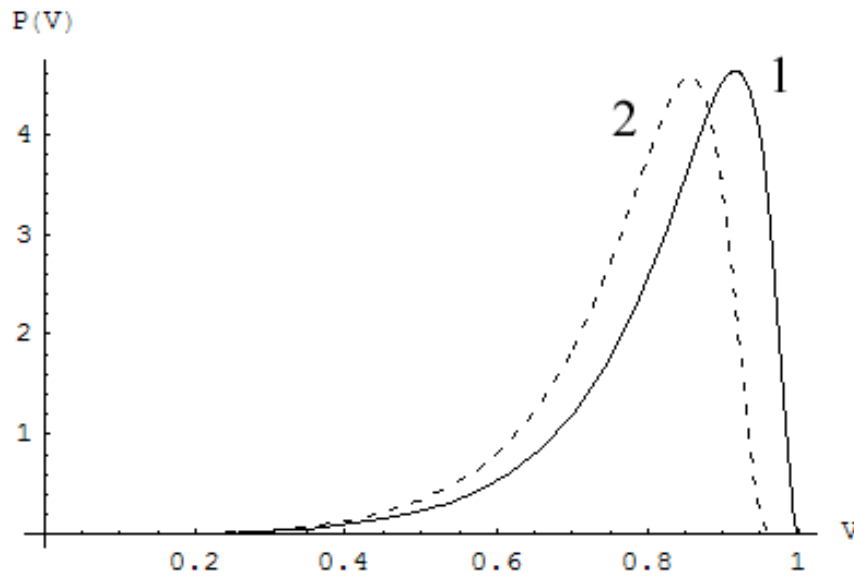


Рис. 6.4 Функция распределения зерен по размерам при диффузии по границам блоков.

(1 – распределение $P_S^{(m)}(V)$, при $m=2$, 2 – распределение Слезова $P_S(V)$)

6.6. Транспорт мономеров вблизи растущего кластера

Рассмотрим структуру *транспорта мономеров* вблизи растущего кластера. При описании полной кинетики коалесценции в реальных кристаллах следует иметь в виду, что различные каналы доставки мономеров к зерну (прямой – диффузионный и дополнительный – по границам блоков или дислокационным линиям) обеспечивают параллельную подпитку мономерами приповерхностной зоны вблизи растущего зерна. По мере накопления в приповерхностной зоне, массив мономеров инкорпорируется внутрь зерна за счет поверхностных реакций, характеризуемых временем $t_\beta \approx \tilde{\beta}^{-1}$, где $\tilde{\beta}$ – средняя скорость поверхностных реакций. Полное время δt_{tot} , необходимое для окончательной доставки мономеров внутрь зерна, складывается из соответствующих времен δt_r , δt_v и δt_{ef} по формуле $\delta t_{tot} = \delta t_r + \delta t_{v-ef}$, где δt_{v-ef} рассчитывается из соотношений:

$$\delta t_{v-ef}^{-1} = \delta t_v^{-1} + \delta t_{ef}^{-1} = \delta t_v^{-1} + \sum_j \delta t_{effj}^{-1}, \quad (6.50)$$

где δt_{effj} – среднее время доставки мономеров по j -тому альтернативному каналу, характеризующему эффективному коэффициентом диффузии D_{eff} (см. (6.34)). В результате находим

$$\delta t_{tot} = \delta t_r + \left[\delta t_v^{-1} + \sum_j \delta t_{effj}^{-1} \right]^{-1}. \quad (6.51)$$

Введя определение для скорости соответствующего (i -того) процесса $\dot{a}_i = \dot{\delta a} / \delta t_i$, получаем соотношение:

$$\dot{a}_{tot} = \left[\dot{a}_r^{-1} + \left(\dot{a}_v + \sum_j \dot{a}_{effj} \right)^{-1} \right]^{-1}. \quad (6.52)$$

В нашем случае альтернативные механизмы роста зерна, как правило, дают однотипные изменения в закон роста зерен, поэтому, для определенности, рассмотрим действие одного из них, скажем, межблочной диффузии мономеров. В этом случае, имеем:

$$\dot{a}_{tot} = \left[\dot{a}_r^{-1} + \left(\dot{a}_v + \dot{a}_{ef} \right)^{-1} \right]^{-1}. \quad (6.53)$$

В случае, когда $\dot{a}_{ef} \sim \dot{a}_v$ соотношение (6.53) дает привычный эффект сложения обратных скоростей процессов объемной диффузии и приповерхностных реакций, рассмотренный подробно в работах [33, 34, 36, 40]. В рассматриваемой здесь ситуации, когда альтернативный механизм доставки мономеров к зерну существенно отличается от механизма объемной диффузии, следует пользоваться выражением (6.53). Принимая во внимание закон роста зерна в виде (6.34) получаем окончательное выражение для \dot{a}_{tot} в виде:

$$\dot{a}_{tot} = \left[\tilde{\beta}^{-1} + \left(D_v/a + D_{ef}/a^2 \right)^{-1} \right]^{-1} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right). \quad (6.54)$$

6.7. Иерархия переходных режимов коалесценции

На основе уравнения (6.54) можно построить *иерархию различных режимов коалесценции*. Рассмотрим вначале, какие режимы коалесценции могут быть реализованы в известных предельных случаях уравнения (6.54). В пренебрежении процессами диффузии $D_v, D_{ef} \rightarrow 0$, когда доминируют процессы поверхностных реакций уравнение (6.54) приобретает вид уравнения при механизме роста за счет реакции на поверхности (4.1). В этом случае реализуется механизм коалесценции, описываемый универсальной функцией распределения $P_W^{(m)}(V)$ (4.12). В другом предельном случае $\beta, D_{ef} \rightarrow 0$ нетрудно получить известное уравнение для скорости роста зерна (4.17), справедливое в условиях доминирования процессов объемной диффузии. Для этого случая асимптотическая функции распределения будет $P_{LS}^{(m)}(V)$ (4.21).

Анализ выражения (6.54) позволяет заключить, что в области малых размеров зерна: $a \ll \min[D_{ef}/D_v, \sqrt{D_{ef}/\tilde{\beta}}]$ процесс роста зерен контролируется, в основном, эффектами

приповерхностных реакций, а диффузионные вклады неэффективны. В этом случае реализуется механизм коалесценции типа (4.12).

Дальнейшая эволюция асимптотической ФР определяется соотношением между параметрами системы. Так, в случае, когда D_{ef} пренебрежимо мала: $D_{ef} \ll D_v^2 / \tilde{\beta}$, режим типа (4.1), оставаясь актуальным в течение временного интервала $t \leq t_0$ ($a_L^{(w)}(t_0) \approx D_v / \tilde{\beta}$), в конце концов, сменяется, при $t \gg t_0$ (так что при этом $b^{LS} \gg D_v / \tilde{\beta}$, режимом (4.21). На рис. 5.5. продемонстрировано сравнение асимптотических функций распределения для различных механизмов роста зерна. Из рисунка видно, что распределение при механизме роста за счет диффузии по границам блоков имеет более высокий пик смещенный вправо, относительно других режимов.

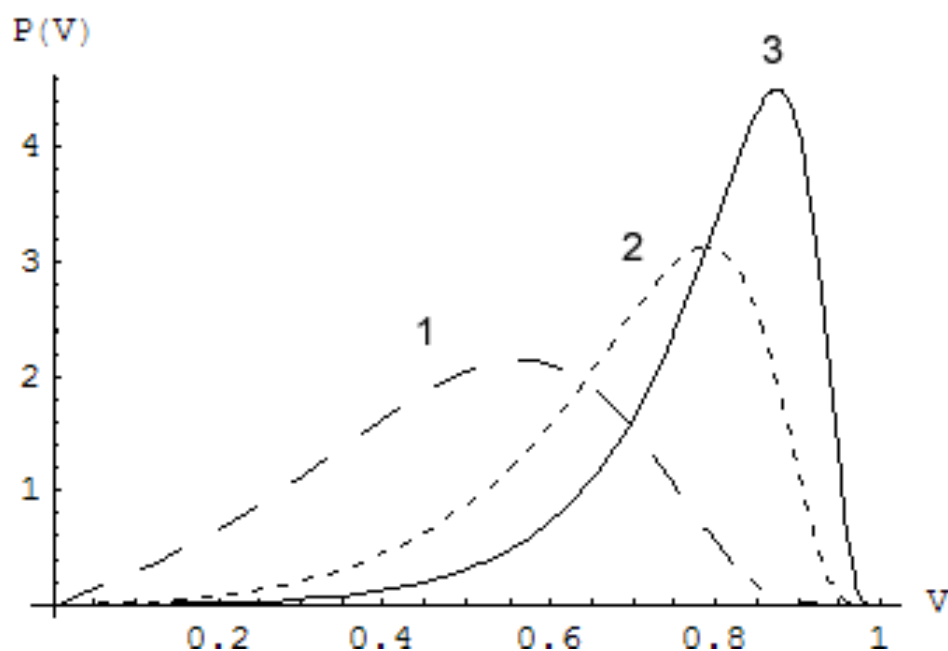


Рис. 6.5. Функции распределения зерен по размерам ($m = 2$).

При различных механизмах роста зерен.

1 – реакция на поверхности зерна,

2 – объемная диффузия,

3 – диффузия по границам блоков.

Переход от зависимости (4.13) к (4.22) демонстрирует собой кроссовер между двумя известными режимами коалесценции, обсужденный ранее (см. глава 5 или [33, 34, 36]). Как известно, в этом случае имеет место эффект смены кинетического индекса p (с $p = 1/2$, присущему механизму поверхностных реакций, на $p = 1/3$, отвечающий диффузионному режиму)), характеризующего закон роста среднего размера кластера, $\bar{a}(t) \propto t^p$.

В противоположном случае, интенсивность поступления мономеров к зерну посредством альтернативных каналов может оказаться достаточной для доминирования альтернативного механизма и, соответственно, к установлению иного режима коалесценции. В этом случае, именно альтернативный механизм доставки мономеров к кластеру формирует (на определенном временном интервале) вид асимптотической ФР в процессе коалесценции. Так, в области значений, $\sqrt{D_{ef}/\tilde{\beta}} \ll a \ll D_{ef}/D_v$, как следует из (6.54) результирующая скорость роста описывается выражением (6.34). Следовательно, устанавливается новый режим коалесценции, характеризуемый ФР по размерам $P_S^{(m)}(V)$ вида (6.47). С течением времени распределение (6.47) неизбежно сменяется распределением $P_{LS}^{(m)}(V)$ (см. (4.21)), в сравнительно позднем временном интервале $t \rightarrow \infty$.

Таким образом, убеждаемся, что в случае $D_{ef}\tilde{\beta} \gg D_v^2$ в процессе эволюции системы имеют место два перехода. В момент времени $t = t_1$, когда $a_L(t_1) = \sqrt{D_{ef}/\tilde{\beta}}$, происходит переход от распределения (4.12), характеризуемого при $t < t_1$ степенным ростом максимального размера зерна $a_L(t) \propto t^{1/2}$, к новому, распределению (6.47), обеспечивающему принципиально иной закон роста $a_L(t) \propto t^{1/4}$ (показатель степени $p = 1/4$ см. (6.48)). В момент времени $t = t_2$ (см. рис. 6.5), когда $a_L(t_2) = D_{ef}/D_v$, происходит еще один переход, на сей раз от режима коалесценции контролируемой межблочной диффузией к режиму коалесценции контролируемой объемной диффузией, характеризуемого при $t \gg t_2$ классическим законом

$1/3$ для максимального размера зерна $a_L(t) \propto t^{1/3}$. Схематически двойной переход представлен на рис. 6.6.

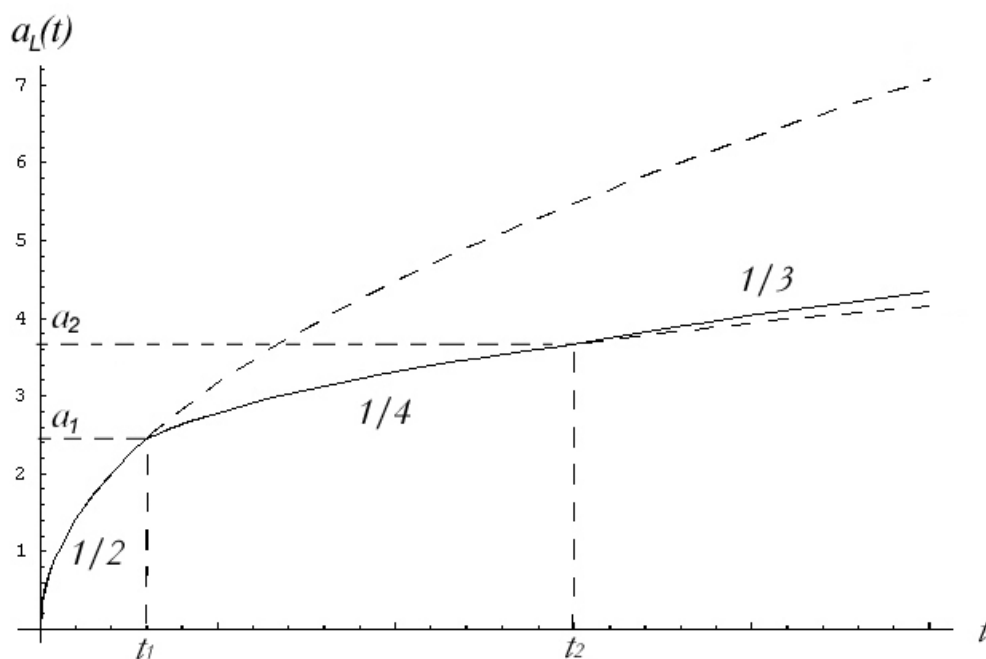


Рис. 6.6. Смена закона роста зерна максимального размера при эффекте кроссовера

Таким образом, анализ демонстрирует, что, в зависимости, от соотношения параметров модели, система в процессе своей эволюции может претерпевать переходы (один или несколько) между возможными различными режимами коалесценции. Ясно, что по мере увеличения числа возможных альтернативных механизмов доставки мономеров к зерну (см. [14]), число подобных переходов может оказаться достаточно большим.

6.8. Заключение

Проведен теоретический анализ альтернативных механизмов поступления мономеров в зерно, реализующихся в реальных кристаллических структурах. Подробно рассмотрены трехмерная и двумерная модели доставки мономеров к зерну посредством диффузии по

границам блоков или вдоль дислокационных линий. Сформулировано обобщенное динамическое уравнение для скорости зерен (6.54). Получено условие реализации альтернативного механизма, которое существенно зависит от размера зерна и размеров блоков. Размер зерен должны быть много меньше размера блока, или характерного размера элементарной ячейки дислокационной сетки $a \ll l$ (l - средний размер блока или ячейки дислокационной сетки). В противоположном случае доминирует механизм объемной диффузии доставки мономеров к зерну. С учетом параметров модели приходим к выводу, что условие, при котором альтернативный механизм является доминирующим, имеет вид:

$$\frac{D_v}{\sqrt{\beta}} \ll a \ll D_{ef}^{3/2}. \quad (6.55)$$

При анализе условия (6.55) следует принять во внимание зависимость эффективного коэффициента диффузии D_{ef} от пространственного расположения блоков, относительно растущего зерна, а также от размера блоков. В случае, когда ширина блока w сравнима с размером блока l имеет место трехмерный случай. В этом случае наряду с условием (6.55) должны выполняться дополнительные неравенства $a \ll a^*$ ($a^* = \min\{l, w, \Gamma^{-1}\}$, где Γ^{-1} - характерный размер задачи (см. главу 6.2)). В случае $w \ll a$, когда реализуется двумерный случай (см. главу 6.3), искомое условие наряду с неравенством (6.55) имеет вид $a \gg \max\{c, w\}$, где $c = \sqrt{D_s w l / D_v}$. Аналогичное условие применимости реализуется в случае дислокационного механизма доставки мономеров (см. главу 6.4). Основные результаты этой главы были опубликованы в работах [35]

Глава 7. Кинетика коалесценции с пространственно-неоднородным распределением зерен новой фазы по размерам

7.1. Введение

Построенная выше теория коалесценция хорошо применима для пространственно однородного распределения зерен. Однако в реальных системах процесс коалесценции происходит, как правило, в неоднородной среде, в которой распределение концентрации зерен новой фазы неоднородно в пространстве. Неоднородность в пространстве может быть связана с наличием зоны контакта между раствором и твердой фазой. На примере системы $Fe - Pb$ [38, 39] в условии наблюдения термоциклической интенсификации массопереноса твердых металлов в металлические расплавы, железо в зоне его контакта с расплавом свинца присутствует в форме высокодисперсных кристаллитов (зерен) (размером ~ 30 нм), наблюдается образование локальных максимумов содержания растворяемого металла (Fe) в пространстве. Такие максимумы образуются за счет «откачки» в них металла из приповерхностной зоны раствора и за счет коалесценции зерен металла (Fe). Наблюдение влияния границы раздела на кинетику роста зерен было проведено в ряде работ [38, 39, 40, 56].

В связи с наблюдением массопереноса новой фазы в пространстве, весьма актуальным является изучение процесса коалесценции с пространственно неоднородным распределением зерен новой фазы.

7.2. Пространственно неоднородное распределение зерен новой фазы

Рассмотрим систему, в которой процесс коалесценции идет в ограниченном пространстве, т.е. при наличии границы между раствором и другой фазой. На рис. 7.1 представлена система с пространственно – неоднородным распределением зерен новой фазы на примере системы $Fe - Pb$, где стенка и атомы состоят из того же вещества, что и зерна - железа, которые находятся в носителе - свинец.

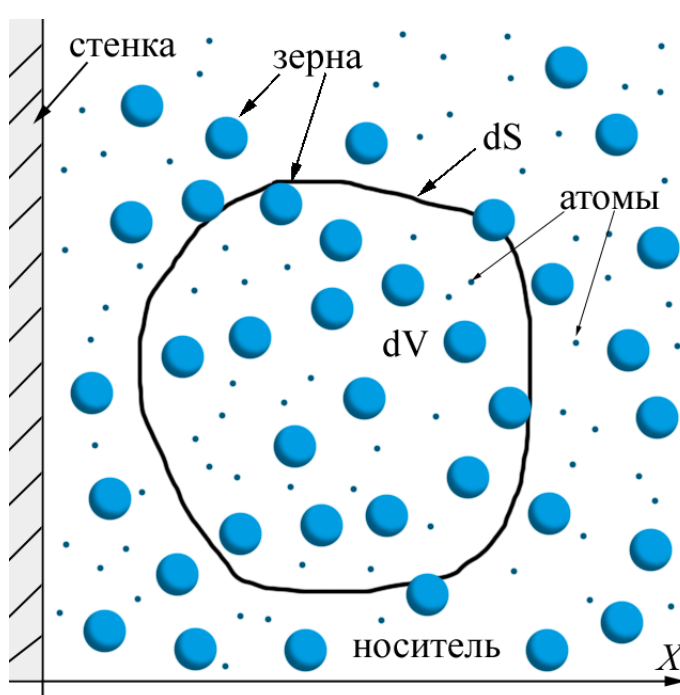


Рис. 7.1. Распределение зерен в пространстве.

В такой среде будут происходить два процесса. Во-первых, вблизи границы будет происходить растворение зёрен и вытеснение мономеров диффузионным потоком в приграничную область, так как на границе пересыщение равно нулю [38, 39]. Во-вторых, за счет коалесценции будет происходить рост крупных зерен железа за счет «поедания» мелких. В области, далекой от границы, влияние границы на процесс коалесценции будет пренебрежимо мал, так что кинетика роста зёрен в этой области будет описываться приведенной выше теорией.

Опишем происходящие процессы для такой системы. Кинетическое уравнение для функции распределения зерен по размерам новой фазы (железа) в неоднородной среде $F(x, r, t)$ имеет следующий вид (см. [26, 39]):

$$\frac{\partial F(x, r, t)}{\partial t} - D \nabla^2 F(x, r, t) + \frac{\partial}{\partial r} (V_R F(x, r, t)) = 0, \quad (7.1)$$

или в случае полупространства:

$$\frac{\partial F(x, r, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 F(x, r, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} (V_R F(x, r, t)) = 0, \quad (7.2)$$

где $V_R = da/dt$ - скорость изменения размера зерна r , D - коэффициент диффузии зерен в пространстве. Будем считать, что движения центров зерен в пространстве не происходит, ввиду того, что зерна обладают достаточно большим размером, коэффициент диффузии D пренебрежимо мал ($D \rightarrow 0$), тогда диффузионное слагаемое в уравнении (7.2) можно опустить. Тогда кинетическое уравнение примет вид:

$$\frac{\partial F(x, r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (V_R F(x, r, t)) = 0. \quad (7.3)$$

Выберем в среде произвольный малый объем dV , ограниченный поверхностью dS (см. рис. 7.1.), тогда изменение концентрации мономеров в растворе $n(x, t)$ (атомов того же вещества что и вещества зерен) в этом объеме зависит от потока мономеров \vec{J} через поверхность dS , и от потока мономеров \vec{J}_n на поверхности зерен. В результате изменение концентрации мономеров $n(x, t)$ в объеме dV будет зависеть от числа мономеров, которые пересекли поверхность dS и числа мономеров, которые вступили в состав зерна. Такое изменение концентрации удовлетворят условию:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int n d\tilde{V} &= - \oint \vec{J} d\vec{S} - \int 4\pi r^2 J_n N dV, \\ \frac{\partial}{\partial t} \int n \tilde{N} dV &= - \oint \vec{J} \tilde{N} d\vec{S} - \int 4\pi r^2 J_n N dV, \end{aligned} \quad (7.4)$$

где $d\tilde{V} = dV - 4/3\pi r^3 N(x)dV = (1 - 4/3\pi r^3 N(x))dV$ - свободный от зерен объем, $d\tilde{S}$ - поверхность этого объема, $N(x)$ - концентрация зерен, $\tilde{N} = 1 - 4/3\pi r^3 N$ - концентрация раствора, $d\tilde{V} = \tilde{N}dV$, $d\tilde{S} = \tilde{N}dS$, поток мономеров на поверхность зерна $J_n = \tilde{N}\beta(n - n_a)$ (см. глава 3), по теореме Остроградского-Гаусса уравнение (7.4) можно записать в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int n\tilde{N}dV + \int \text{div}J\tilde{N}dV = -\int 4\pi r^2 J_n N dV. \quad (7.5)$$

Эффективный диффузионный поток равен $J = N\vec{j} = -D_m \tilde{N}\nabla n$, где D_m коэффициент диффузии мономеров, следовательно, можно записать уравнение изменения массы растворяемого вещества

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n(x,t)\tilde{N}(x,t) + \frac{4}{3} \frac{N_0\pi}{\sigma v} \int r^3 F(x,r,t)dr \right) = D_m \frac{\partial}{\partial x} \tilde{N}(x,t) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}. \quad (7.6)$$

Зная поток мономеров на поверхность зерна нетрудно получить уравнение для скорости роста зерна размера r :

$$V_R(x,r,t) = v\sigma\beta \left(n(x,t) - \frac{1}{r(x,t)} \right) \tilde{N}(x,t), \quad (7.7)$$

где β - эффективная константа реакции на поверхности зерна r . Полученные уравнения (7.7), (7.6), (7.8) следует дополнить граничным условием, что на границе раздела фаз пере- сыщение равно нулю, тем самым происходит растворение зёрен и вытеснение вакансий диффузионным потоком на границу:

$$D_m \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \beta(n - n_{00}), \quad (7.8)$$

где n_{00} - начальная концентрация мономеров.

7.3. Анализ модели на основе численных расчетов

Полученные уравнения кинетики коалесценции в пространственно неоднородной среде с граничным условием (7.8) не допускают аналитического решения. В связи с этим они решались численно на компьютере методом Рунге-Кутты и методом продольной прогонки [58, 62, 63, 64].

Начальная функция распределение зерен по размерам выбиралась в виде:

$$F(x, r, t = 0) = N(0, x)\varphi(r), \quad (7.9)$$

где $N(0, x) = N_0$, $\varphi(r) = (L - r)^m (m + 1) / L^{m+1}$, m – произвольное число ($m > -1$). В результате численных расчетов были получены следующие результаты:

1) С течением времени происходит перераспределение массы зерен $N(x, t) = \int F(x, r, t) dr$ от границы раздела фаз за счет диффузионного потока мономеров в приграничную зону. При этом происходит, главным образом, растворение зерен, находящихся вблизи границы. Установлено, что скорость движения границы зоны занимаемой зернами в пространстве изменяется по степенному закону:

$$V_b \sim t^{-\alpha}. \quad (7.11)$$

По проведенным расчетам выяснено, что степенной показатель зависит от величины диффузионного потока на границу (7.8). На рис. 7.2. приведен расчет скорости движения границы зоны, занимаемой зернами, где степенной показатель имеет значение $\alpha \approx 0.6$.

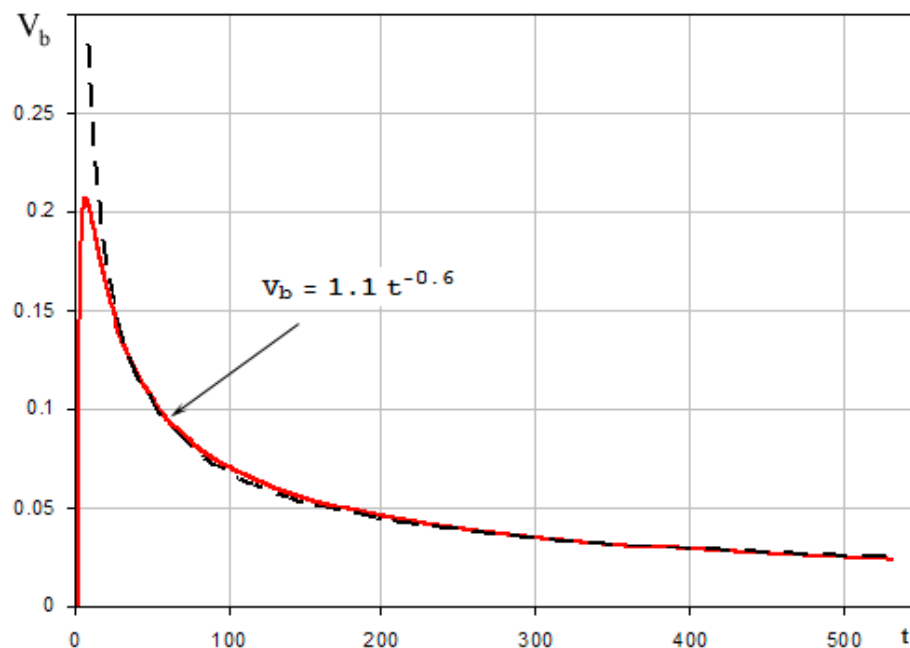


Рис. 7.2. Скорость перераспределения массы зерен от границы

Полученные результаты показывают, что в течение короткого интервала времени происходит быстрое растворение зерен в приграничной области. Тем самым происходит перераспределение концентрации зерен в пространстве $N(x,t)$ со скоростью $V_b(t)$ см. рис. 7.3.

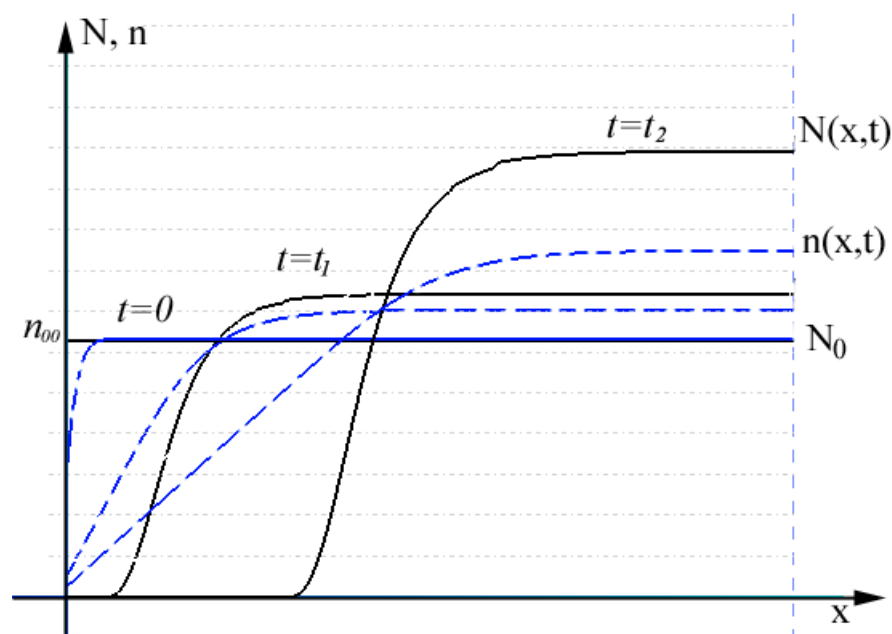


Рис. 7.3. Эволюция во времени концентрации зерен $N(x)$ – сплошная линия

и концентрации мономеров $n(x)$ – штриховая линия,
в моменты времени $t = 160, 650$ соответственно,
 n_{00} и N_0 – концентрации в начальный момент времени.

2) Содержание растворяемого вещества растет со временем в той области, где величина:

$$\frac{\partial}{\partial x} \tilde{N}(x,t) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} > 0. \quad (7.12)$$

т.е. там, где концентрация мономеров $n(x,t)$ имеет минимум. Это соответствует растворению зерен в приграничной области, где отрицательный градиент концентрации приводит к обеднению раствора ниже равновесной концентрации, что изменяет знак правых частей уравнения для скорости роста зерен (7.7).

3) Получено, что в ходе эволюции системы происходит установление асимптотического распределения зерен по размерам в каждой точке пространства свое. Выяснено, что время t_x , за которое граница массы зерен новой фазы отодвинется от стенки, будет много больше времени t_r , за которое устанавливается асимптотическое распределение зерен по размерам.

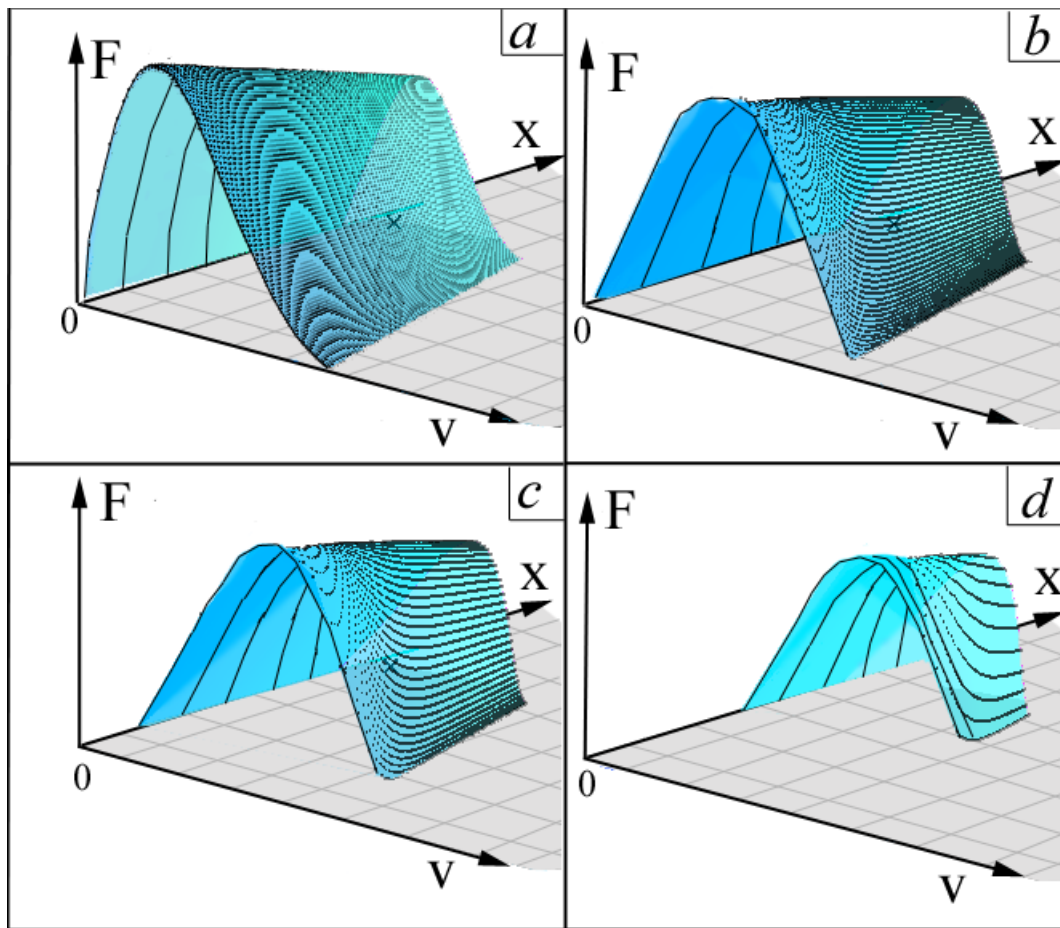


Рис. 7.4. Эволюция функции распределения $F(x, V, t)$ во времени.

На рис. 7.4. представлен численный расчет эволюции распределения зерен новой фазы по размерам $F(x, V, t)$ в пространстве X . Значение $x = 0$ соответствует границе раздела между фазами с ГУ (7.8). Фрагменты a, b, c, d представлены в разные значения времени. Видно, что с течением времени распределение зерен движется по оси X , от границы. Так же меняется форма распределения по оси V , т.е. происходит установление локального асимптотического распределения зерен по размеру в каждой точке X свое. Заметим, что время, за которое распределение зерен в пространстве размеров от своего начального значения переходит в конечное меньше времени, за которое распределение отодвигается от стенки со скоростью $V_b \sim t^{-\alpha}$.

7.4. Заключение

Рассмотрена кинетика коалесценции с пространственно неоднородным распределением зерен по размерам при наличии границы раздела между раствором и другой фазой. На основе численного решения получено, что с течением времени происходит перераспределение массы зерен новой фазы от границы со скоростью $V_b \sim t^{-\alpha}$ и устанавливается локальное асимптотическое распределение зерен по размеру. Полученный анализ кинетики коалесценции в пространственно неоднородной среде, при наличии границы раздела фаз, позволяет составить представление поведения системы при процессе коалесценции в ограниченном пространстве, т.е. в реальных условиях эксперимента. Основные результаты этой главы были опубликованы в работе [40].

Глава 8. Дополнение

8.1. Вывод равновесной концентрации раствора у поверхности зерна.

Рассматривая метастабильную фазу как внешнюю среду, в которой находится зародыш, вычислим работу его образования [6]:

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V). \quad (8.1)$$

Поскольку процесс происходит в данном случае при постоянной температуре, равной температуре среды:

$$R_{\min} = \Delta(F + P_0 V). \quad (8.2)$$

Для определения работы достаточно рассмотреть лишь то количество вещества, которое переходит в новую фазу. Обозначая величины, относящиеся к веществу в исходной и в новой фазах, соответственно буквами без штриха и со штрихом, имеем:

$$R_{\min} = (F'(P') + PV' + \alpha\sigma) - (F(P) + PV) = \Phi'(P') - \Phi(P) - (P' - P)V' + \alpha\sigma \quad (8.3)$$

Предполагая степень метастабильности малой, имеем, что потенциал Гиббса $\Phi'(P') \approx \Phi'(P) + (P' - P)V'$, так что (8.3) сводится к виду:

$$R_{\min} = n(\mu'(P) - \mu(P)) + \alpha\sigma, \quad (8.4)$$

где $n = V'/v$ - число частиц в зародыше, v - объем зародыша, α - коэффициент поверхностного натяжения, μ - химический потенциал зародыша, μ' - химический потенциал растворенного вещества в растворе. Для шарообразного зародыша минимальная работа будет:

$$R_{\min} = -\frac{4\pi r^3}{3v}(\mu(P) - \mu'(P)) + 4\pi r^2 \alpha, \quad (8.5)$$

это выражение имеет максимум при значении размера зародыша при его выпадении из пересыщенного раствора:

$$a_k = \frac{2\alpha v}{\mu' - \mu}. \quad (8.6)$$

Химический потенциал зародышей и растворенного вещества будет равен:

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln n + \psi(P, T), \quad (8.7)$$

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln n_{00} + \psi(P, T), \quad (8.8)$$

$$\mu' - \mu = T \ln \frac{n}{n_{00}} \approx \frac{T(n - n_{00})}{n_{00}}, \quad (8.9)$$

Подставляя (8.6) в (8.9) получаем значение для критического размера зерна и равновесную концентрацию на поверхности зерна [25, 26]:

$$a_k \approx \frac{2\alpha n_{00}}{T(n - n_{00})}, \quad (8.10)$$

и формулу Гиббса – Томсона [1, 26]:

$$n_a = n_{00} e^{\frac{2\varepsilon v}{kTa}} \approx n_{00} \left(1 + \frac{2\varepsilon v}{kTa}\right). \quad (8.11)$$

8.2. Расчет интегрального потока мономеров на поверхность зерна

Для расчета интегрального потока мономеров надо вычислить интеграл следующего вида:

$$I(z) = \int_0^{\pi/2} \cos \varphi / [\ln(z / \cos \varphi)] d\varphi, \quad (8.12)$$

подынтегральная функция обладает логарифмической сингулярностью при $\varphi = \varphi_{\max} = \pi/2$.

Представим $I(z)$ в виде суммы двух интегралов $I(z) = \tilde{I}_1 + \tilde{I}_2$, где:

$$\tilde{I}_1 = \int_0^{\varphi^*} \cos \varphi / [\ln(z / \cos \varphi)] d\varphi, \quad (8.13)$$

$$\tilde{I}_2(z) = \int_{\varphi^*}^{\pi/2} \cos \varphi / [\ln(z / \cos \varphi)] d\varphi, \quad (8.14)$$

причем выберем величину φ^* достаточно близкой к $\varphi_{\max} = \pi/2$. Тогда величину \tilde{I}_1 можно

оценить как $\tilde{I}_1 \equiv \sin \varphi^* / [\ln(z / \cos \varphi^*)]$. В пределе $\varphi_{\max} - \varphi^* \ll \varphi_{\max}$ величину \tilde{I}_2 можно выра-

зить через известную функцию, представив ее в виде $\tilde{I}_2(z) \approx 0.5z^2 Li(\ln[z^2 / (\varphi_{\max} - \varphi^*)^2])$ где

$Li(u) = \int_u^{\infty} y^{-1} \exp(-y) dy$ - суть интегральный логарифм. С учетом асимптотического представ-

ления:

$$Li(u) \equiv \exp(-u) \sum_{k=1}^{\infty} u^{-k} \equiv \exp(-u) [u^{-1} + u^{-2} + \dots], \quad (8.15)$$

справедливого при $u \gg 1$, находим,

$$\tilde{I}_2(z) \approx 0.25(\varphi_{\max} - \varphi^*)^2 / (\ln[z / (\varphi_{\max} - \varphi^*)]). \quad (8.16)$$

Выбрав, для оценки, $\varphi^* = \pi/3$, нетрудно оценить $\tilde{I}_2(z) \approx \pi^2 / (144 \ln[6z / \pi])$ и

$\tilde{I}_1 \equiv \sqrt{3} / [2 \ln(2z)]$, и найти значение искомого интеграла:

$$I(z) = \int_0^{\pi/2} \cos \varphi / [\ln(z / \cos \varphi)] d\varphi \approx 0.85 \ln^{-1}(2z) + 0.25(\pi/6)^2 \ln^{-1}(6z / \pi), \quad (8.17)$$

$$I(z) \approx 0.85 \ln^{-1}(2z) + 0.25(\pi/6)^2 \ln^{-1}(6z / \pi). \quad (8.18)$$

Заключение

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

1. Теоретически исследован процесс роста зерен новой фазы при фазовом переходе первого рода на стадии коалесценции. Найден новый автомодельный класс решений кинетики коалесценции, полученный в рамках предположения о существовании конечного значения максимального размера зерна и степенного характера поведения начальной функции распределения вблизи максимального размера. Показано, что асимптотическое поведение функции распределения зерен по размерам существенно зависит от характера начального распределения. Полученный класс решений описывает кинетику коалесценции в условиях действия следующих механизмов роста зерна: реакции на поверхности зерна, механизм объемной диффузии мономеров и диффузии мономеров по границам блоков или дислокационным линиям.
2. Исследованы промежуточные асимптотические режимы коалесценции, имеющие место при одновременном действии нескольких механизмов роста зерна. Установлено, что при смене контролирующего механизма роста устанавливаются разные режимы кинетики коалесценции. Такие переходы возникают при смене механизмов роста: от реакции на поверхности зерна к объемной диффузии мономеров или от реакции на поверхности зерна к межблочной диффузии мономеров, которая в итоге сменяется объемной диффузией мономеров. При смене контролирующего механизма роста наблюдается эффект кроссовера: изменение степенного показателя k в законе изменения максимального, среднего и критического размера зерна с течением времени $\sim t^k$. При переходе от реакции на поверхности к объемной диффузии k изменяется от $1/2$ до $1/3$. При переходе от реакции на поверхности к межблочной диффузии и затем к объемной диффузии k проходит последовательность $1/2, 1/4, 1/3$.

3. Рассмотрена кинетика коалесценции при альтернативном механизме росте зерна, когда доставка мономеров к зерну осуществляется за счет межблочной диффузии мономеров или диффузии по дислокационным линиям. Подробно рассмотрены трехмерная и двумерная модели доставки мономеров к зерну посредством диффузии вдоль межблочных границ или вдоль дислокационных линий. Сформулировано обобщенное уравнение для скорости роста зерен, контролируемого альтернативным механизмом роста. На основе нового класса решений получена асимптотическая функция распределения зерен по размерам; зависимости максимального, среднего и критического размера зерна от времени: $\sim t^{1/4}$. Обсуждены условия, при которых могут быть реализованы (и, возможно, наблюдаются) альтернативные режимы коалесценции.
4. Показано, что при наличии границы раздела между твердым раствором и другой твердой фазой (подложка, стенка), происходит растворение зерен в приграничной области, размер которой увеличивается с течением времени по степенному закону. Показано, что при больших временах устанавливается локальное асимптотическое распределение зерен по размерам в каждой точке пространства свое.

Выражаю благодарность своему научному руководителю в аспирантуре к.ф.–м.н. Игорю Лаврентьевичу Максимову за его вклад в работу над диссертацией. Максимов И.Л. был замечательным человеком и выдающимся ученым, благодаря которому диссертация появилась в свет. Сожалею, что его уже нет с нами, но память о нем будет жить в его трудах и учениках.

Благодарю Владимира Павловича Морозова за ценные советы и обсуждение научных результатов, и поддержку в работе. Выражаю благодарность всем сотрудникам кафедры теоретической физики и оппонентам, особенно Давиду Исааковичу Тетельбауму за его вклад в обсуждение результатов работы.

Литература

1. Д. В. Гиббс. Термодинамические работы. Москва, Гостехиздат, 1960.
2. А. Келли, Р. Николсон. Дисперсионное твердение. Москва, Металлургия, 1966.
3. J. W. Cahn. Trans. AIME, v. 248, p. 166, 1968.
4. Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. Москва, Мир, 1978.
5. M. Volmer, A. Weber. Zs. Phys. Chem. Bd. 119, N. 3-4, p. 277, 1926.
6. R. Bekker, W. Doring. Ann. D. Phys. Bd. 24, N.8, p. 719, 1935.
7. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкости, собрание избранных трудов, Москва, Л. Изд-во АН СССР, т. 3, с. 358, 1959.
8. Я. И. Френкель. Статистическая физика, Москва. Л. Изд-во АН СССР, 1948.
9. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. Л. Наука, 1972.
10. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, т. 12, с. 525, 1942.
11. W. Ostwald. Zs. Phys. Chem. Bd. 34, s. 495, 1900.
12. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. «О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов», ЖЭТФ, т. 35, с. 479, 1958.
13. C. Wagner. Z. Electrochem, 65, 581, 1961.
14. В.В. Слезов, В.В. Сагалович, «Диффузионный распад твердых растворов», УФН. т. 151, с. 67, 1987.
15. V.V. Slezov. "Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solution" Physics Reviews, v. 17, p. 1, 1995.
16. С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. «Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок» С. Петербург. Наука, 1996.
17. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. «Кинетика фазовых переходов первого рода на асимптотической стадии», ЖЭТФ, т. 113, с. 2193, 1998

18. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. «Процессы конденсации тонких пленок», УФН, т. 168, с. 1083, 1998.
19. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. «Методы малого параметра в кинетике фазовых переходов первого рода», ФТТ, т. 38, с. 443, 1996.
20. А. Г. Хачатурян. Теория Фазовых превращений и структура твердых растворов. Москва, Наука, 1974.
21. M. Conti, B. Meerson, A. Peling, P. V. Sasorov. "Phase ordering with a global conservation law: Ostwald ripening and coalescence", Physical Review E, v. 62, p. 046117, 2002.
22. B. Meerson, P. Sasorov. «Domain stability, competition, growth, and selection in globally constrained bistable systems», Phys. Rev. E, v. **53**, p. 3491, 1996.
23. B. Meerson. "Fluctuations provide strong selection in Ostwald ripening" Physical Review E, v.60, p. 3072, 1999.
24. B. Giron, B. Meerson, P Sasorov, "Weak selection and stability of localized distributions in Ostwald ripening", Phys. Rev.E, v. 58, 4213, 1998.
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Москва, Наука, 1964.
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Физическая кинетика. Москва, Наука, 1979.
27. В. П. Морозов, И. Л. Максимов. «Кинетика роста зерен на поздней стадии коалесценции», Неорганические материалы, т. 35, с. 1021, 1999.
28. D. Kaschiev. "Nucleation; Basic theory with applications", Butterworth Heinemann, Oxford, 2000.
29. D. Wu, F. Spaepen, H Ehrenreich (Eds), Solid State Physics, v. 50, Academic Press, London, 1997.
30. I.L. Maksimov, K. Nishioka. Phys. Lett. A, v. 264, p. 51, 1999.
31. G.I. Barenblatt, "Similarity, self - similarity and intermediate asymptotics", Van Dyke, New York, 1979.

32. J. D. Robson, «Modelling the evolution of particle size distribution during nucleation, growth and coarsening», *Materials Science and Technology*, v. 20, p. 441, 2004.
33. П. Ю. Губанов, Ю. В. Желтов, И. Л. Максимов, В. П. Морозов, “ Кинетический кроссовер режимов коалесценции в пересыщенном однородном растворе”. *ЖТФ*, т. 75, с. 81, 2005.
34. П.Ю. Губанов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов. “Промежуточно-асимптотический режим коалесценции в пересыщенном однородном растворе; кроссовер кинетических индексов”. *Кристаллография*, т. 51, с. 536, 2006.
35. И. Л. Максимов, П. Ю. Губанов, «Кинетика коалесценции в условиях действия альтернативных механизмов роста зерна», *Кристаллография*, т. 52, с. 969–978, 2007.
36. P. Yu. Gubanov, I. L. Maksimov and V. P. Morozov, « Kinetics of Ostwald ripening: crossover from Wagner's mode to the Lifshitz - Slezov modes», *Modern Physics Letters B*, v. 21, p. 941-953, 2007.
37. P. Yu. Gubanov, I. L. Maksimov, “Kinetics of the Ostwald ripening in the presence of the monomer diffusion along grain boundaries”, *Philosophical Magazine Letters*, 2007. (В печати).
38. Ю. В. Желтов, В. П. Морозов, В. Н. Дутьшев и др. «О механизме термоциклической интенсификации массопереноса металлов в металлические расплавы», *Изв. РАН. Металлы*, т. 5, с. 31, 1990.
39. Ю. В. Желтов, В. П. Морозов, А. А. Романцов и др. *Изв. АН СССР. Металлы*, т. 3, с. 52, 1988.
40. П.Ю. Губанов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов, «Кинетика коалесценции в пространственно неоднородной среде» Сборник трудов 6-й международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос», Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ, с. 591- 594, 2005.
41. G. Madras, B.J. McCoy, «Temperature effects for crystal growth: a distribution kinetics approach», *Acta Materialia*, v. 51, p. 2031, 2003.

42. H. Xia, M. Zinke-Allmang. «Rate equation approach to the late stages of cluster ripening», *Physica A*, v. 261, p. 176, 1998.
43. M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, «Experimental study of self-similarity in the coalescence grow regime» W. van Saarloos. *Phys. Rev. Lett.* v. 68, p. 2358, 1992.
44. G. R. Carlow, R. J. Barel, and M. Zinke-Allmang, «Ordering of clusters during late-stage growth on surfaces», *Physical Review B*, v. 39, p. 12519, 1997.
45. В. В. Слезов, «Коалесценция пересыщенного твердого раствора в случае диффузии по границам блоков или дислокационным линиям», *ФТТ*, т. 9, с. 1187, 1967
46. А.М. Косевич, З. К. Саралидзе, В. В. Слезов, «Коалесценция дислокационных петель», *ФТТ*, т. 6, с. 3383, 1964.
47. E. N. Bower, J. A. Whiteman. *The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids*, The Institute of Metals, London, p.119. 1969.
48. P. K. Rastogi, A. J. Ardell, *Acta Metall.* v. 19, p. 321, 1971.
49. К.Н. Heinig, T. Muller, B. Schmidt, M. Strobel, W. Moller, “Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures”, *Appl. Phys. A*, v 77, p. 17–25, 2003.
50. C. Bonafos, D. Mathiot, and A. Claverie, “Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon”. *J. Appl. Phys.* V. 83, p. 3008, 1998.
51. S. C. Jain, W. Schoenmaker, R. Lindsay, P. A. Stolk, S. Decoutere, M. Willander, H. E. Maes. “Transient enhanced diffusion of boron in Si”. *APPLIED PHYSICS REVIEWS*, v. 91, p. 8919, 2002.
52. R. Toral, A. Chakrabarti, J. D. Gunton, “Droplet distribution for the two-dimensional Cahn-Hilliard model: comparison of theory with large-scale simulation”, *Phys Rev. A*, v. 45, p. 2147, 1992.
53. A. J. Ardell, “Late-stage two-dimensional coarsening of circular cluster”, *Phys. Rev. B.*, v. 41, p. 2554, 1990.
54. J. A. Marqusee, *J. Chem. Phys.* V. 81, p. 976, 1984.

55. M. Marder, «Correlation and Droplet Growth», Phys. Rev. Lett. v. 55, p. 2953, 1985.
56. T. Müller, K.-H. Heinig, and W. Möller, C. Bonafos “Multi-dot floating-gates for nonvolatile semiconductor memories: Their ion beam synthesis and morphology” Applied Physics Letters, v. 85, p. 2373 – 2375, 2004.
57. Matthias Strobel, Karl-Heinz Heinig and Wolfhard Moller, “Three-dimensional domain growth on the size scale of the capillary length: Effective growth exponent and comparative atomistic and mean-field simulations”, Physical Review B, v 64, p. 245422, 2001.
58. А. Х. Найфэ, «Методы возмущений», Мир, Москва, 1976.
59. А. В. Коропов, С. А. Кукушкин, Д. А. Григорьев, «Учет ненулевой доли новой фазы в кинетике кристаллизации расплавов», ЖТФ, 69, с. 53-58, 1999.
60. С. А. Кукушкин, В. Н. Бессолов, А. В. Осипов, А. В. Лукьянов, «Механизм и кинетика начальных стадий роста пленки GaN», ФТТ, 44, с. 1337-1343, 2002.
61. А. А. Самарский, А. В. Гулин «Численные методы» Москва.: Наука. 1989.
62. Н. Н. Калиткин «Численные методы» Москва: Наука, 1978.
63. Д. П. Костомаров, А. П. Фаворский, «Вводные лекции по численным методам», МГУ, Москва, 2004.
64. А. А. Перов, А. П. Протогенов «Численные методы в физических исследованиях» методическое пособие ННГУ, 2001.