УДК 669.018.512

НОВЫЙ ПОДХОД К КИНЕТИКЕ РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ 1-го РОДА

В. Н. Нишанов, А. А. Собянин

Предлагается модель, позволяющая проследить за эволюцией каждого из N зародышей, участвующих в процессе диффузионно лимитированного распада метастабильного состояния при фазовых переходах 1-го рода в системах с сохраняющимся параметром порядка. Получены аналитические решения. Проведены численные расчеты временно́й эволюции размеров зародышей на ЭВМ.

1. Количественный подход к задачам кинетики зародышеобразования при диффузионном распаде метастабильного состояния двухкомпонентных твердых растворов был впервые предложен в [1] (затем, в более корректной форме, — в [2]). Подход [1, 2] основывался на континуальной модели, базирующейся на уравнении Фоккера—Планка для функции распределения зародышей по размерам. В [1] показано, что в асимптотическом ($t \to 0$) пределе по времени, когда степень пересыщения раствора $\Delta \to 0$, средний размер зародышей $\bar{R}$ растет по закону $\bar{R} \sim t^{\alpha}$, а их число N уменьшается как $N \sim t^{-\beta}$ (для трехмерных систем $\alpha = 1/3$, $\beta = 1$). Все последующие многочисленные попытки модификации теории (см., например, [3–6] и цитируемую там литературу) существенно новых идей по сравнению с [1, 2] не содержали.

В предлагаемой нами дискретной модели поведение каждого из N зародышей, взаимодействующих между собой посредством диффузионного обмена растворенным в матрице веществом, рассматривается индивидуально. Простота модели позволяет получить аналитические решения во всем временно́м интервале вплоть до завершения этапа коалесценции, когда в системе остается только один зародыш, а также осуществить компьютерное моделирование процесса. Ниже будет показано, что скейлинговые законы эволюции размеров зародышей определяются топологическими и симметрийными свойствами траекторий системы в N-мерном пространстве размеров зародышей с убывающим во времени значением N. При этом полное время процесса образования новой стабильной фазы (измеряемого во временах диффузии растворенного вещества) конечно ($t_{\text{п}} \approx 10$) и универсально, т. е. не зависит от начального состояния и материальных параметров системы.

2. Модель основывается на предположении о возможности приближенного разбиения всего объема системы, претерпевающей фазовый переход 1-го рода (для конкретности рассматривается двухкомпонентный твердый раствор), на N_0 одинаковых сферических ячеек радиусом R_1, содержащих в начальный момент времени t_0 по одному зародышу (радиусом R_i) стабильной фазы, рост которых лимитируется диффузией растворенного вещества. Взаимодействие между N зародышами учитывается с помощью граничного условия, состоящего в требовании равенства значения концентраций растворенного вещества C_i на границах этих ячеек некоторому среднему значению C, общему для всех ячеек и определяемому из закона сохранения вещества (количество вещества в зародышах плюс количество вещества в растворе есть константа:

$4\pi \sum\limits_{i=1}^{N} \left[(R_i/3d)^3 + \int\limits_{R_i}^{R_1} C_i(r)\, r^2 dr \right] = \text{const}$, d — расстояние между молекулами в зародышах).

В рамках предложенной модели эволюция N зародышей (при условии, что $R_i < R_1$) описывается системой N нелинейных уравнений

$$\frac{dx_i^a}{d\tau} = x_i \left(1 - \int\limits_{j=1}^{N} x_j^3 \right) - b,$$

где

$$i = 1, \ldots, N,\ x_i = (R_i/R_1)(\Delta_0 N_0)^{-1/3},\ \tau = 3tDR_1^{-2}N_0^{-1}, \tag{1}$$

Δ_0 — начальная степень пересыщения, измеряемая в объемных долях; D — коэффициент диффузии растворенного вещества; $b = \sigma R_1^{-1} N_0^{-1/3} \Delta_0^{-4/3}$; σ — капиллярная длина.

Система уравнений (1) описывает движение материальной точки в $N+1$-мерном эвклидовом пространстве L^{N+1}, пространственными координатами которого являются N размеров зародышей. Поскольку система уравнений (1) является автономной и инвариантной относительно сдвига по времени, то, согласно основной теореме теории дифференциальных уравнений [7], траектории системы в фазовом пространстве нигде не пересекаются, за исключением критических точек этого пространства, где $\dot{x}_i^3 = 0$. По этой причине, в частности, первоначально заданная иерархия размеров зародышей с течением времени не меняется. Иными словами, если в начальный момент времени пронумеровать зародыши в порядке убывания их размеров $x_1 > x_2 > .. > x_N$, то неизменность этой иерархии и невозможность (в силу закона сохранения вещества, учитываемого членом в круглых скобках правой части (1)) всех зародышей расти до размеров системы приводит к тому, что большие зародыши начинают «поедать» меньшие.

Проанализируем сначала качественно свойства решений системы (1). Если $b < b_c = (N+3)^{-4/3}$, то N—1-мерные плоскости равновесия $\dot{x}_i^3 = 0$ пересекаются в двух точках (рис. 1), лежащих на биссектрисе N-мерного объема L^N. Координаты этих точек $S_{1N} \approx b^3$, $S_{2N} \approx N^{-1}$, и они являются соответственно отталкивательным узлом (размеры зародышей левее (правее) от S_{1N} экспоненциально быстро уменьшаются (растут) во времени) и N-кратным седлом. Внутри области K_N, ограниченной плоскостями равновесия, все $\dot{x}_i^3 > 0$ и ее области K^N, ограниченной плоскостями равновесия, все $\dot{x}_i^3 > 0$ и ее диаметр $l_N \approx N^{-1}$. Эта область окружена N-областями K^{N-1} (диаметром $l_{N-1} \approx (N—1)^{-1}$), при движении в которых размеры $(N—1)$ зародышей растут. В свою очередь каждая из областей K^{N-1} окружена N—1 областями K^{N-2} и т. д. Поэтому эволюцию зародышей можно интерпретировать как динамическую редукцию пространственной размерности областей $K^N \to K^{N-1} \to \ldots \to K^1$, диаметры которых обратно пропорциональны их размерностям (т. е. пространства большей размерности вложены в пространства меньшей размерности). При этом движении в этих пространствах должно проходить по траекториям, близким к «геодезическим», которые характеризуются максимумом производной $\dot{x}_i^3$, с координатой максимума $x_{i\max}^3 = (N+3)^{-1}$.

На основе этого качественного анализа без ущерба для общности можно считать, что расстояния на оси размеров между соседними зародышами одинаковы

$$x_{\max} = x_1 > x_2 = x_1 - \delta x > x_3 = x - 2\delta x \ldots > x_N = x_1 - (N-1)\,\delta x,$$

причем из условия $x_N = 0$ находим $\delta x = x_1(0)/(N—1)$.

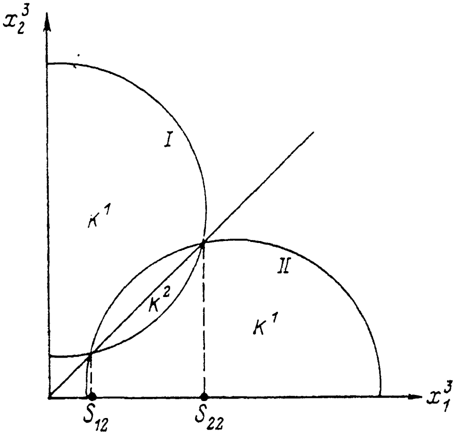

Рис. 1. Фазовый портрет для $N=2$ (I — кривая равновесия), $\dot{x}_1^3=0$ (II — кривая равновесия), $\dot{x}_2^3=0$.

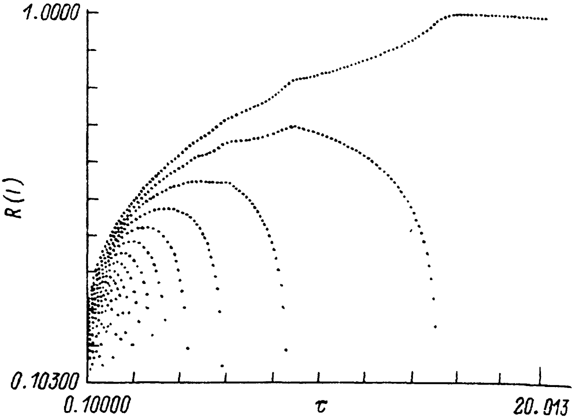

Рис. 2. Компьютерное моделирование диффузионно-лимитированного роста зародышей.

Ось ординат — ось размеров зародышей. По оси абсцисс отложено безразмерное время. Точками изображены траектории каждого из N зародышей в пространстве размеров.

Затем, учитывая, что траектории x_i проходят вблизи геодезических, получим

$$x_1^3 = \frac{9}{2}x_1(0)\,t + x_1^3(0)$$

(т. е. $x_1 \sim t^{1/3}$). Легко также вычислить среднее значение размеров зародышей $\bar{x}$ и их дисперсию Δx^2, соответственно $\bar{x} = x_1(t)/2$, $\overline{\Delta x^2} = x_1^2/12$. Отсюда видно, что значения $y = x_{\max}/\bar{x} = 2$ и $\gamma = \overline{x^2}/x_{\max}^2 = 1/3$ согласуются с соответствующими экспериментальными данными [8]. Можно также вычислить время, за которое распадается метастабильное состояние и образуется новая стабильная фаза. Это означает (на языке вышеизложенной геометрической картины) вычислить время движения через все пространства от K^N до K^1, что просто осуществить, если учесть, что временнóй интервал движения между соседними областями

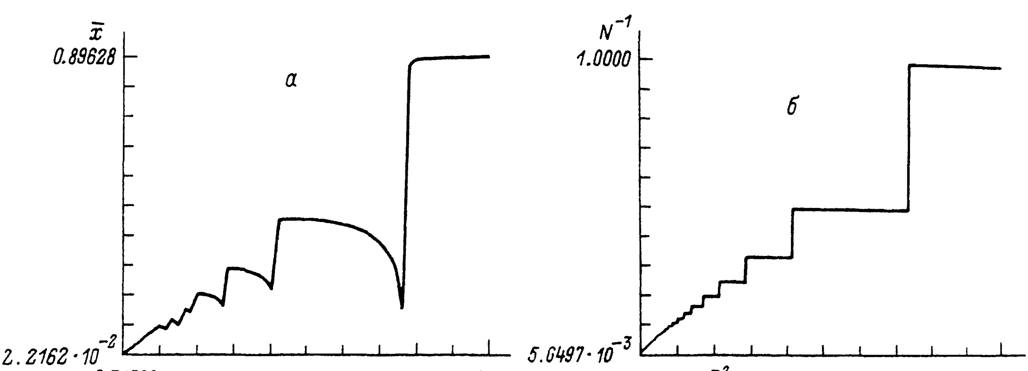

Рис. 3. Зависимости $\bar{x}$ (a) и N ($б$) от времени.

$$\Delta t = \frac{l_{N-1} - l_N}{v_{\max}} - N^{-2} v_{\max}^{-1},\ v_{\max} = \left(\sum_{i=1}^{N} \dot{x}_{i\,\max}^2 \right)^{1/2}.$$

И после несложных вычислений находим $t = 6$.

3. Система уравнений (1) позволяет моделировать на ЭВМ эволюцию зародышей и вычислить необходимые наблюдаемые величины. Результаты компьютерного эксперимента с 1000 зародышами приведены на рис. 2. Изображенные на нем изменения размеров зародышей демонстрируют конкурентный характер их развития — большие растут за счет исчезновения (поедания) меньших, и заканчивается этот процесс «победой» наибольшего, т. е. образуется новая стабильная фаза. Видно, что длительность времени образования этой фазы $t_{п} = 15$, что по порядку величины совпадает с теоретическим. Из численных расчетов зависимостей $\bar{x}^3$ и N от времени (рис. 3, *а*, *б*) видно, что канонические законы $x^3 \sim t$ и $N \sim t^{-1}$ справедливы практически во всем временнóм интервале, за исключением самой ранней стадии роста зародышей (когда между ними еще нет конкуренции) и заключительной стадии процесса, когда в растворе остается один зародыш.

4. Суммируя результаты, можно утверждать следующее: конкурентный характер и динамические законы эволюции системы зародышей предопределяются топологическими и симметричными свойствами пространства зародышей и поэтому физические закономерности системы устойчивы к возмущениям, не нарушающим симметрии этого пространства. В последующих сообщениях будут показаны механизмы нарушения симметрии в (1) и следствия этих нарушений под воздействием периодических во времени и в пространстве возмущений.

Авторы благодарят В. Л. Гинзбурга и Д. С. Чернавского за стимулирующие обсуждения.

Список литературы

[1] Тодес О. М. // ЖФХ. 1946. Т. 20. С. 630—640.
[2] Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479—485.
[3] Слезов В. В., Сагалович В. В. // УФН. 1987. Т. 151. С. 67—78.
[4] Kawasaki K. K., Enomoto Y. // Phys. 1988. V. A150. P. 463—470.
[5] Imaeda T., Kawasaki K. K. // Phys. 1990. V. A164. P. 335—344.
[6] Кукушкин С. А., Слезов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 1987—1997.
[7] Понтрягин Л. С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1974.
[8] Davies C. K., Nash R. N., Stevens R. N. // Acta Metall. 1980. V. 28. P. 179—190.

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
9 июня 1992 г.