

01;03;05

Влияние избирательного нагрева на кинетику поздней стадии фазового перехода первого рода

© А.Г. Амброк, Е.В. Калашников, С.А. Кукушкин

Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ambrok@ipme.ru, kev@ipme.ru, ksa@math.ipme.ru

(Поступило в Редакцию 8 июня 2000 г.)

Исследовано воздействие излучения на кинетику поздней стадии фазовых переходов первого рода — оствальдовское созревание. В частности, выявлены особенности кинетики роста зародышей в зависимости от их размеров и времени воздействия излучения. Показаны возможные пути управления кинетикой роста зародышей.

Введение

К настоящему времени теоретические подходы к исследованию кинетики фазовых переходов первого рода достаточно хорошо разработаны. Подробный анализ проблем проведен в работах [1,2]. Как известно, весь процесс фазового перехода первого рода можно разбить на ряд стадий: зародышеобразование, сепаратный рост зародышей, коалесценцию в позднюю стадию, т.е. оствальдовское созревание (ОС), на которой рост более крупных зародышей осуществляется за счет растворения мелких. На стадии оствальдовского созревания происходит формирование структуры новой фазы, именно поэтому на этой стадии наиболее удобно управлять процессом роста. Управление структурой и составом достигается в основном выбором температурного режима и изменением мощности источников компонентов [3]. Нужды современных технологий требуют как избирательного воздействия на отдельные компоненты, так и создание определенного пространственного распределения компонентов. Таких условий роста можно добиться, используя локальное или избирательное воздействие внешних полей.

Избирательность может быть реализована в условиях конденсации и роста пленки из газовой фазы, а также в условиях распада пересыщенного однородного твердого раствора под воздействием излучения. В этом случае коэффициенты поглощения вновь возникающей фазы существенно отличаются от коэффициентов исходной.

Настоящая работа посвящена частному случаю — влиянию избирательного нагрева (излучения) на кинетику поздней стадии фазового перехода первого рода (оствальдовское созревание). Особенность оствальдовского созревания состоит в том, что система представляет собой статистический ансамбль растущих зародышей новой фазы, которые взаимодействуют между собой и окружающей средой через тепловые и диффузионные поля. Избирательный нагрев в этом случае приводит к возможности влиять на кинетику роста зародышей путем нагрева отдельных частиц ансамбля.

Поведение отдельной частицы при разрых тепловых условиях исследовано достаточно подробно [4–8]. Фор-

мально описание такого поведения можно разбить на две группы задач. В первой группе рассматривают нагрев (охлаждение) отдельной частицы без движения поверхности, ограничивающей ее. Ко второй группе работ относятся задачи, учитывающие движение границы раздела, но в рамках полубесконечной модели.

В условиях ансамбля необходимо учитывать взаимосогласованное поведение частиц, когда одни частицы могут расти за счет растворения других. Эта задача была решена в [9] путем рассмотрения частицы в некотором обобщенном тепловом поле. Однако задача о поведении ансамбля растущих частиц под воздействием внешнего избирательного источника тепла не рашалась. Предметом данной работы является исследование эволюции ансамбля растущих частиц новой фазы под воздействием внешнего избирательного источника тепла.

Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим ансамбль зародышей новой фазы, вкрапленных в прозрачную пленку (матрицу). Зародыши новой фазы могут быть однокомпонентными или состоять из разных химических компонентов или соединений. Процесс роста зародышей контролируется как теплом, так и массопереносом. Поэтому в общем случае необходимо решать совместно тепловую и диффузионную задачу. Однако в соответствии с [3] процесс оствальдовского созревания можно подразделить на "тепловое" и "концентрационное". В этой работе мы ограничимся рассмотрением теплового созревания. Это приближение оправдано тем, что существует большая разница в коэффициентах переноса — температуропроводности и диффузии (несколько порядков).

Пусть на поверхность системы падает излучение с длиной волны λ . Считаем, что $\lambda > 10^{-4}$ см много больше размеров зародышей, поэтому пренебрегаем рэле-евским рассеянием и зависимостью оптических свойств (коэффициентов отражения и поглощения) от длины волны.

Согласно [8], основные уравнения, описывающие кинетику остывающего созревания ансамбля зародышей новой фазы, имеют следующий вид:

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[f(R, t) \frac{dR}{dt} \right] = 0, \quad (1)$$

$$Q_0 = Q(t) + \frac{4\pi}{3} \frac{L}{\omega} \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR, \quad (2)$$

где $f(R, t)$ — функция распределения зародышей по размерам R ; t — время; L — скрытая теплота фазового перехода; ω — объем на один атом в зародыше; Q_0 — разность между количеством тепла при T_K и T к началу процесса остывающего созревания; $Q(t)$ — разность между количеством тепла при T_K и T к моменту t ; T_K — равновесная температура плавления; T — текущая температура.

Для решения системы уравнений (1) и (2) необходимо знать скорость роста ядра новой фазы (dR/dt). Эту величину можно найти, решая задачу Стефана [4,5],

$$\frac{k_1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) \right] + F = \frac{\partial T_1}{\partial t}, \quad (3a)$$

$$\frac{k_2}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) \right] = \frac{\partial T_2}{\partial t}, \quad (3b)$$

где уравнение (3a) описывает распределение температуры в зародыше, а (3b) — в матрице.

Условия (4), (5) являются граничными условиями, которые должны удовлетворяться на границе зародыша,

$$-K_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} + K_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = \frac{L}{\omega} \frac{dR}{dt}, \quad (4)$$

$$T_1|_{r=R} = T_2|_{r=R} = T_R, \quad (5)$$

где k_i — коэффициент теплопроводности, F — плотность падающего излучения, T_i — температура, K_i — коэффициент теплопроводности, нижние индексы 1, 2 в уравнениях (3)–(5) и ниже определяют принадлежность величины к частице и окружающей среде соответственно, T_R — температура на границе зародыша.

Решение задачи Стефана представляет значительную трудность, связанную с необходимостью учета движения границы зародыша новой фазы. В условиях поставленной задачи на растущий зародыш действует внешний источник тепла, что еще усложняет задачу. Тем не менее ее можно упростить, если принять во внимание конечность времени действия излучения на зародыш в сравнении с характерными временами установления температуры в самой частице и ее окружении.

Тепловая задача для одной частицы

Тепловую задачу роста зародыша можно разбить на асимптотические случаи, которые позволяют получить обозримые аналитические выражения для скоростей пе-

редвижения границы и компоновать их с уравнениями кинетики роста зародышей. Для последующего анализа мы проведем асимптотические оценки тепловой задачи для зародыша новой фазы. Эти оценки основаны на выделении характерных времен τ_j , сопоставляемых с длительностью действия импульса внешнего нагрева τ_i . Первое из таких времен τ_1 связано с линейными размерами (R) частиц и, в частности, со временем, за которое устанавливается стационарная температура во всей частице,

$$\tau_1 = R^2/4k. \quad (6)$$

Второе характерное время τ_2 определяется тем же соотношением, но связано со временем, за которое устанавливается стационарная температура вокруг выбранной частицы в матрице. Здесь k_i — коэффициент теплопроводности, $j = 1$ для частицы, $j = 2$ для матрицы. Размер зародыша R на поздней стадии вырывается в пределах 10^{-7} – 10^{-4} см. Для металлического включения $k \sim 0.3$ см²/с, для непроводящей среды $k \sim 3 \cdot 10^{-3}$ см²/с. Так как на поздней стадии роста переохлаждение Δ мало $\Delta/\Delta_0 \ll 1$, то можно воспользоваться квазиравновесным уравнением теплопроводности (Δ_0 — переохлаждение к началу процесса ОС). Малое отношение τ_2/τ_f (где τ_f — характерное время фазового превращения, $\tau_f \sim L\rho R^2/K\Delta$, L — теплота фазового превращения, ρ — плотность, K — коэффициент теплопроводности) позволяет использовать условие квазиравновесия на поверхности частицы [3]. Для конкретного значения длительности импульса $\tau_i = 10^{-9}$ с граничное значение радиуса частицы $R_B = 3.5 \cdot 10^{-6}$ см. В таблице для примера приведены характерные времена τ_1 и τ_2 и соответствующие им радиусы частиц R .

| R, cm | τ_1, s | τ_2, s | τ_f, s |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $1 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-15}$ | $8 \cdot 10^{-13}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |

С учетом проведенных оценок можно выделить три варианта (A, B, C) соотношения длительности импульса τ_i и характерных времен τ_j . В соответствии с этими вариантами мы получим различные граничные условия на температуру частиц, которые позволят найти скорость перемещения границы для каждого из этих вариантов.

А) Длительность импульса τ_i много меньше характерного времени τ_2 (см. таблицу, вторая строка). В этом случае мы можем пренебречь теплообменом частицы с матрицей. Это ведет к пространственно однородному распределению температуры в частице, и из системы уравнений (3) остается только уравнение для частицы, которое принимает вид

$$\rho C \frac{dT}{dt} = (1 - \varepsilon) I S_n, \quad (7)$$

ε — коэффициент отражения; C — теплоемкость; I — интенсивность излучения; S_n — сечение поглощения, равно $S_n = \pi R^2$.

Тогда выражение для температуры частицы имеет вид

$$T_n = T_m + \frac{\beta_1}{R}, \quad \beta_1 = \frac{3I(1-\varepsilon)\tau_I}{4C_V}, \quad (8)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема, R — радиус частицы.

В) Длительность импульса τ_i превосходит характерное время τ_2 (см. таблицу, первая строка). При этом время выхода температуры частицы на стационарный режим оказывается много меньше длительности действия импульса. В этом случае уравнения (3) с учетом граничных условий (4) превращаются в уравнения баланса

$$\rho C \frac{dT}{dt} = (1-\varepsilon)IS_n + KS_\sigma \frac{dT_m}{dr}, \quad (9)$$

S_σ — площадь поверхности всей частицы.

Величину dT_m/dr можно найти, решая стационарное уравнение теплопроводности,

$$\left. \frac{dT_m}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{T_n - T_m}{R}.$$

Отсюда температура частицы выразится

$$T_n = T_m + \beta_2 R, \quad \beta_2 = \frac{I(1-\varepsilon)}{4K}. \quad (10)$$

С) В отличие от первых двух вариантов, в которых внешняя энергия поглощалась поверхностью частицы, в этом варианте происходит поглощение всем объемом частицы. Это возможно, если толщина скин-слоя сопоставима с размером частицы (этот вариант относится к первой строке таблицы). Тогда уравнения баланса тепла для определения температуры частицы приобретают следующий вид:

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \alpha IV_n + KS_\sigma \frac{dT_m}{dr}, \quad (11)$$

а температура частицы примет вид

$$T_n = T_m + \beta_3 R^2, \quad \beta_3 = \frac{aI(1-\varepsilon)}{3K}, \quad (12)$$

где $a = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ — коэффициент поглощения.

Для исследования эволюции ансамбля зародышей новой фазы необходимо в соответствии с уравнениями (1), (2) определить скорость роста отдельного зародыша.

Скорость роста зародыша новой фазы

Уравнения (8), (10), (12) позволяют найти скорость движения границы для каждого из перечисленных случаев, используя уравнение (4). Приведем выражения для скорости роста дисперсных частиц без учета воздействия излучения. Граничную кинетику не учитываем, лимитирующим процессом является теплопроводность.

Равновесная температура у поверхности зародыша новой фазы радиуса R определяется соотношением [3], которое следует из уравнения Гиббса-Томсона,

$$T_R = T_K - \frac{\alpha}{R}, \quad \alpha = \frac{2\sigma T_K \omega}{L}, \quad (13)$$

где T_R — температура на границе; T_K — температура фазового перехода; ω — объем, приходящийся на одну частицу; σ — межфазная энергия; переохлаждение определим как $\Delta = T_K - T$ (T — текущая температура).

Уравнение для скорости роста и уравнение для критического радиуса, определяемого из условия $dR/dt = 0$, будут иметь вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K\omega}{LR} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad R_K = \frac{\alpha}{\Delta}, \quad (14)$$

R_K — критический радиус зародыша новой фазы; если $R < R_K$, то зародыш расплавляется, если $R > R_K$, то растет.

Теперь рассмотрим влияние излучения. Граничные условия (температура на границе зерна), скорость роста и критический радиус для различных вариантов определяется как вариант А

$$T_{r=R} = T_K - \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta_1}{R},$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K\omega}{LR} \left(\Delta - \frac{\alpha - \beta_1}{R} \right), \quad R_{K1} = \frac{\alpha - \beta_1}{\Delta}; \quad (15)$$

вариант В

$$T_{r=R} = T_K - \frac{\alpha}{R} + \beta_2 R, \quad \frac{dR}{dt} = \frac{K\omega}{LR} \left(\Delta - \frac{\alpha - \beta_2 R^2}{R} \right),$$

$$R_{K2} = \left(\sqrt{\frac{\Delta^2}{4\beta} + \frac{\alpha}{\beta}} - \frac{\Delta}{2\beta} \right); \quad (16)$$

вариант С

$$T_{r=R} = T_K - \frac{\alpha}{R} + \beta_3 R^2,$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K\omega}{LR} \left(\Delta - \frac{\alpha - \beta_3 R^3}{R} \right), \quad R_{K3} = \nu + u,$$

$$\nu = \sqrt[3]{\frac{\alpha}{2\beta_3} + \frac{\sqrt{3}}{18\beta_3} \sqrt{\frac{4\Delta^3 + 27\alpha^2\beta_3}{\beta_3}}},$$

$$u = \sqrt[3]{\frac{\alpha}{2\beta_3} - \frac{\sqrt{3}}{18\beta_3} \sqrt{\frac{4\Delta^3 + 27\alpha^2\beta_3}{\beta_3}}}. \quad (17)$$

Эти соотношения (15)–(17) показывают различный характер зависимости критического радиуса R_{K1} от переохлаждения, температуры $T_{r=R}$ на границе зародыша от радиуса и скорости роста зародыша от переохлаждения и радиуса. Так, в варианте А $T_R \sim R^{-1}$, а $R_K \sim \Delta^{-1}$, так же

как и в отсутствие внешнего источника тепла (13), (14) соответственно. В вариантах *B* и *C* эти зависимости существенно отличаются.

Определив скорость роста зародыша, перейдем к рассмотрению кинетики ансамбля под воздействием излучения.

Ансамбль дисперсных частиц

Для описания эволюции ансамбля дисперсных частиц в соответствии с [10] необходимо перейти к нормированным — ”каноническим” координатам как в уравнении для скорости роста, так и в уравнениях (1), (2). Тогда выражение для скорости роста без излучения преобразуется в уравнения следующего вида:

$$\frac{dU^3}{d\tau} = \gamma(U - 1) - U^3,$$

где

$$\gamma = \frac{Bdt}{x^2 dx}, \quad B = \frac{K\alpha\omega}{R_{K0}^3 L}, \quad U = \frac{R}{R_K},$$

$$\tau = \ln x^3, \quad x = \frac{R_K}{R_{K0}}, \quad (18)$$

R_{K0} — критический радиус к началу оствальдовского созревания.

С учетом излучения в нормированных координатах для варианта *A* выражение для скорости роста имеет тот же вид, что и в отсутствие излучения. Однако величина критического радиуса R_{K1} и γ_1 будут отличаться от аналогичных величин в уравнениях (13) и (17)

$$\gamma_1 = \frac{B_1 dt}{x^2 dx}, \quad B_1 = \frac{K\alpha\omega}{R_{K10}^3 L} \left(1 - \frac{\beta_1}{\alpha}\right). \quad (19)$$

Общий вид функции распределения в нулевом гидродинамическом приближении для зародышей с $R > R_B$ не изменится. Однако скорость формирования функции распределения будет зависеть от интенсивности, так как величина γ_1 определяет скорость формирования универсальной функции распределения.

Для вариантов *B* и *C* ситуация будет существенно иной. Как можно видеть из выражения для критического радиуса (16), (17), он прямо пропорционален переохлаждению. При стремлении Δ к нулю критический радиус будет уменьшаться еще быстрее, чем Δ , и стремиться к некоторому предельному значению $(\alpha/\beta)^{1/2}$, а при условии $\beta > \alpha R_{K2} \rightarrow 0$. В результате получаем, что при снятии переохлаждения критический радиус уменьшается, а весь ансамбль частиц растворяется. Для третьего варианта ситуация только усугубляется.

Таким образом, при поглощении излучения в первом варианте *A*, когда длительность импульса много меньше характерного времени для матрицы (τ_2), критический радиус сместится в сторону меньших значений, а скорость роста зародышей понизится. Вместе с тем при выполнении условия $\alpha > \beta_1$ будет происходить оствальдовское

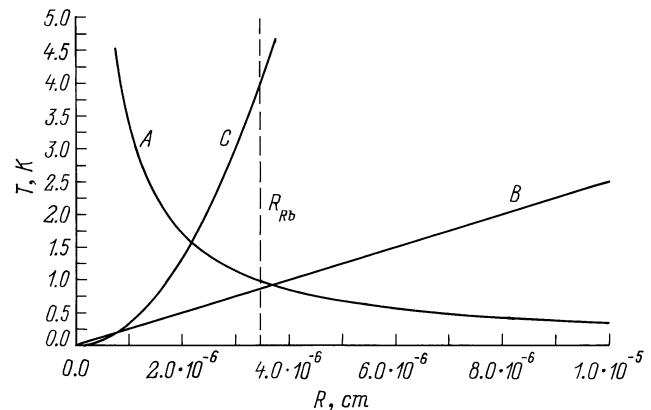
созревание. В вариантах *B* и *C* процесс оствальдовского созревания протекать не будет.

Полученные результаты находятся в согласии с качественными физическими соображениями. Действительно, в случае *A* значительно быстрее будут растворяться маленькие частицы и процесс оствальдовского созревания возможен, хотя и будет происходить с некоторым замедлением. Для вариантов *B* и *C* частицы с большим радиусом будут значительно сильнее нагреваться и соответственно быстрее растворяться (кривые *B* и *C* на рисунке).

Обсуждение

В данной работе рассматривается влияние внешнего избирательного источника тепла на процесс ОС ансамбля зародышей новой фазы. Выделение характерных времен, определяемых физическими свойствами веществ и сопоставлением их с длительностью внешнего воздействия, позволило выявить разные варианты нагрева отдельной частицы. Такое выделение разных вариантов сразу же позволило выявить кинетику роста зародышей (их скорости) и эволюцию ансамбля частиц при избирательном нагреве в приближении теплового созревания. Существенной чертой является импульсный характер воздействия излучения на формирование новой фазы. Непрерывное воздействие излучения приведет к остановке процесса роста зародышей и последующей полной гомогенизации системы.

Исходя из оптических и тепловых свойств зародышей и среды, необходимо выбирать определенную величину интенсивности и время импульса. На рисунке приведены зависимости температуры частицы от ее радиуса. При соответствующем выборе этих величин для зародышей с $R > R_B$ процесс ОС будет протекать, а частицы с $R < R_B$ будут растворяться и поставлять вещество для ”больших” зародышей. R_B определяется из соотношения (7). Таким образом, в системе в процессе ОС можно осуществить своеобразную селекцию по размерам.



Зависимость температуры зародыша от его радиуса. R_b — граничное значение радиуса, *A–C* — различные варианты.

Важным моментом проведенного анализа является выявление особенности эволюции ансамбля под воздействием внешнего импульсного избирательного нагрева. Изменение эволюции проявляется в том, что величина γ (19), входящая в уравнение (18) для скорости роста в нормированных координатах, в явной форме зависит от интенсивности падающего излучения. Такое воздействие сводится к тому, что скорость изменения функции распределения по размерам растущих зародышей [10] будет непосредственно зависеть от интенсивности воздействия.

Проведенный анализ и полученные соотношения и оценки являются исходной базой для дальнейшего исследования многокомпонентных систем. Выражения для влияния излучения, естественно, остаются справедливыми и для диффузионного ОС и приобретают существенное значение именно в многокомпонентных системах. Данный подход позволит избирательно влиять на кинетику роста тех или иных компонентов в сложных химических системах в зависимости от их оптических и теплофизических свойств.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 98-03-32791, 99-03-32768), гранта Российского федерального центра "Интеграция" (проект № А0151) и гранта НАТО "Наука за мир" (Str 973252).

Список литературы

- [1] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 9. С. 5–104.
- [2] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083–1116.
- [3] Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. С.-Пб.: Наука, 1996. 309 с.
- [4] Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
- [5] Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
- [6] Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 256 с.
- [7] Hopper R.W., Uhlmann D.R. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. N 10. P. 4023–4037.
- [8] Kaganovskii Yu., Rosenbluh M. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 65. N 22. P. 3297–3299.
- [9] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 10. С. 2987–2991.
- [10] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. Вып. 2. С. 479–492.