

Краткие сообщения

01;05

Кинетический кроссовер режимов коалесценции в пересыщенном однородном растворе

© П.Ю. Губанов, Ю.В. Желтов, И.Л. Максимов, В.П. Морозов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: ilmaks@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 16 июня 2004 г.)

В рамках подхода, учитывающего конечность максимального размера зерна в процессе фазовых переходов, найдены новые режимы коалесценции, при которых асимптотическое поведение функции распределения существенно отличается от классического распределения Лифшица–Слезова (ЛС). Обнаружено, что в случае, когда кинетика роста зерен контролируется процессами диффузии мономеров и растворения зерен, может возникать промежуточно-асимптотический режим коалесценции, сменяющийся на конечной стадии диффузионным режимом типа ЛС. Указанная смена проявляется в эффекте кроссовера скейлинговых показателей, определяющих зависимость размера зерна от времени, имеющем место при смене доминирующего механизма роста зерна.

В процессе образования зерен новой фазы при распаде пересыщенного твердого раствора следует различать две стадии: флуктуационный режим роста зародышей из пересыщенного раствора и стадию коалесценции, представляющую собой рост крупных зерен за счет растворения более мелких. На сравнительно поздней стадии фазового перехода флуктуационным процессом образования зародышей твердой фазы можно пренебречь, поэтому на этой стадии доминирует процесс коалесценции, или остальдовского созревания. Кинетика коалесценции активно исследовалась начиная с классической работы Лифшица–Слезова (ЛС) [1], в которой найдена универсальная функция распределения (ФР) по размерам зерен новой фазы, к которой в асимптотическом пределе при $t \rightarrow \infty$ эволюционирует любое начальное распределение (см. также монографии [2,3] и обзор [4]). Заметим, однако, что в работе ЛС неявно предполагалось, что зерна могут иметь бесконечный размер. В большинстве работ, посвященных этой проблеме, рассматривается класс решений, удовлетворяющих условию типа ЛС. В недавней работе [5] рассмотрена кинетика коалесценции с учетом конечного значения максимального размера зерна. Авторами [5] было показано, что класс ФР иного типа, обладающих степенным — порядка m стремлением к нулю максимального размера, приводит к принципиально иному асимптотическому поведению ФР.

В данной работе проведено численное и аналитическое исследование кинетики коалесценции в однородном пересыщенном растворе с учетом конечного значения максимального размера зерна, теоретически описана временная эволюция функции распределения зерен новой фазы по размерам. Рассмотрены ситуации, когда кинетика роста зерен контролируется либо скоро-

стью растворения (ранняя стадия коалесценции), либо диффузией мономеров (поздняя стадия коалесценции). Продемонстрирован переход к конечному распределению через промежуточно-асимптотический режим коалесценции, оценена длительность пребывания в этом режиме.

Рассмотрим общую ситуацию, когда кинетика роста зерен определяется процессами диффузии и растворения зерен одновременно. В этом случае стандартным образом [5] обезразмеренное уравнение для скорости роста зерна радиуса a имеет вид

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

где β — скорость растворения, D — коэффициент диффузии мономеров.

Величины $b = \sigma / (n_0 - n_{00})$ и $b_0 = \sigma / (n_{0\infty} - n_{00})$ в (1) представляют собой выражения для критического радиуса зерна ($\sigma = 2\varepsilon\nu n_{00} / (kT)$), n_{00} и $n_{0\infty}$ — равновесные значения концентрации мономеров над сферической и плоской поверхностью растворяемого вещества соответственно, n_0 — начальная концентрация мономеров в растворе, ε — поверхностная энергия, ν — удельный объем мономера, T — температура, k — постоянная Больцмана. Здесь и ниже истинный (и критический) размер зерна масштабирован величиной b_0 , а время измеряется в единицах $b_0^2(D + \beta b_0) / (\nu D \beta \sigma)$.

В общем случае аналитическое решение кинетического уравнения коалесценции [1] совместно с (1) получить невозможно. Однако существует два предельных режима, для которых оказывается возможным получить асимптотическое описание. Для режима, когда процесс роста зерен контролируется диффузией мономеров, асимптотическая ФР найдена в работе [5]. Рассмотрим

здесь другой режим, когда кинетика роста зерен контролируется скоростью растворения ($D \gg \beta a$) (начальная стадия роста). В этом случае уравнение (1) сводится к

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{b} - \frac{1}{a}. \quad (2)$$

Функция распределения в общем случае факторизуется аналогично задаче ЛС

$$f(V, t') = N(t')P(V),$$

представляя собой автомодельную функцию распределения только по размерам $P(V)$ (здесь переменная V есть отношение размера зерна к максимальному размеру зерна a_L : $V = a/a_L$), модулированную нестационарным фактором $N(t') = N_0 \int_{a_0^*}^{\infty} \varphi(a_0) da_0$, равным числу частиц новой фазы в единице объема. Для окончательной формулировки задачи будем предполагать, что начальная функция распределения

$$\varphi(a_0) = \begin{cases} \Phi(a_0), & 0 < a_0 < C, \\ \frac{\Phi(C)}{(L-C)^m} (L-a_0)^m, & C < a_0 < L \end{cases} \quad (3)$$

имеет характерное степенное поведение вблизи максимально возможного начального размера зерна $a_L(t=0) \equiv L$ и равна нулю при $a_0 > L$. Здесь $\Phi(a_0)$ — произвольная функция; m — произвольное число ($m > -1$); $C < L$ — промежуточный размер, определяющий область локализации степенного „хвоста“ начальной ФР. Предположение (3) отражает реальную экспериментальную ситуацию [6]. Действительно, в экспериментах [6,7], проведенных на расплавах Ni–Pb или Fe–Cu, наблюдалось распределение типа (3) с характерным размером $L_1 = 50$ nm (система Ni–Pb), $L_2 = 30$ nm (система Fe–Cu).

Применяя аналогичный [5] способ решения кинетического уравнения с учетом (2) и (3), получаем

$$P(V) = \frac{3V(1-V)^m \lambda^{(m+1)\lambda}}{(\lambda-V)^{m+5}}, \quad (4)$$

где $\lambda = (m+4)/(m+1)$ находится из условия конечности объема новой фазы [5].

Заметим, что временные зависимости характерных размеров являются степенными с показателем, равным 0,5,

$$a_L = \left(\frac{2}{\lambda} t'\right)^{\frac{1}{2}}, \quad b = \left(\frac{2}{\lambda} t'\right)^{\frac{1}{2}} \frac{m+4}{2m+5}; \quad (5)$$

аналогичный показатель для плотности частиц новой фазы равен -1.5 : $N(t') = B(2t'/\lambda)^{-3/2}$.

В случае, когда кинетика роста зерен контролируется диффузией мономеров (поздняя стадия коалесценции), ФР имеет более сложный вид [5]

$$P(V) = \frac{3|V_2|^{A_2(m+1)} V_1^{A_1(m+1)} (1-V)^m V^2}{(V_1-V)^{A_1(m+1)+1} (V-V_2)^{A_2(m+1)+1}}, \quad (6)$$

где $\lambda = (2m+5)/(m+1)$, $A_{1,2} = 0.5[(\lambda-1)\sqrt{1+4\lambda} \pm \pm(\lambda+1)]/\sqrt{1+4\lambda}$, $V_{1,2} = (\sqrt{1+4\lambda} \mp 1)/2$, а зависящие от времени размеры зародышей следуют закону ЛС

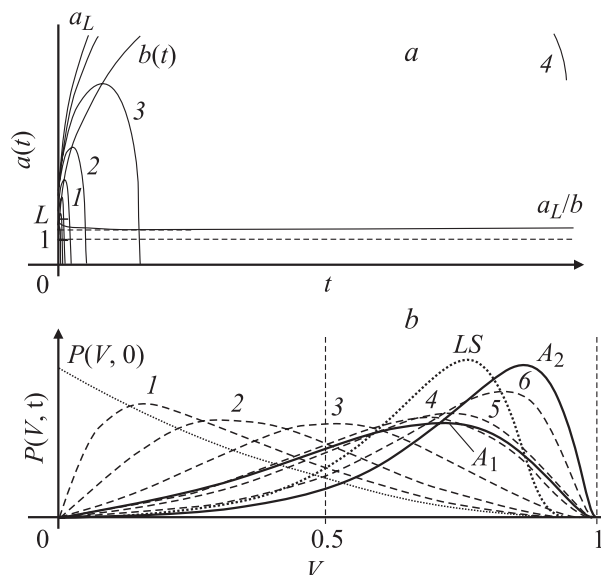
$$a_L = \left(\frac{3}{\lambda} t'\right)^{\frac{1}{3}}, \quad b = \left(\frac{3}{\gamma} t'\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$\frac{1}{\gamma} = b^2 \frac{db}{dt'} = \frac{(2m+5)^2(m+1)}{27(m+1)^3}, \quad (7)$$

определяя монотонное спадание плотности частиц новой фазы $N(t') = B\lambda/t'$. Асимптотическое распределение (6), возникающее на поздней стадии процесса коалесценции при условии ограниченности максимального размера зерна, заметно отличается от классического распределения Лифшица–Слезова [1]. Полученный результат объясняется отмеченным в [8] (см. также [9]) обстоятельством, что „хвосты“ слишком медленно убывающих распределений могут существенно изменить асимптотику ФР. Стоит отметить, что ФР (6) в пределе $m \rightarrow \infty$ переходит в распределение ЛС [1].

Сравнение показателей степени у выражений (5) и (7) позволяет обнаружить эффект кроссовера кинетических индексов, возникающий при смене доминирующего механизма роста зерна. Действительно, с течением времени корневой закон роста $a_L \sim t^{1/2}$ и $b \sim t^{1/2}$ на раннем этапе (кинетика роста зерна контролируется скоростью растворения) сменяется классическим законом роста ЛС типа $a_L \sim t^{1/3}$ и $b \sim t^{1/3}$ на поздней стадии (кинетика роста зерна контролируется диффузией мономеров). Подчеркнем, что со временем отношение a_L/b остается постоянным, свидетельствуя об автомодельности найденной нами асимптотической функции распределения. Заметим, что предсказанный здесь кроссовер должен иметь место и в рамках классической ЛС модели [1].

Результаты численного решения полной системы кинетических уравнений [5] подтверждают выводы асимптотического анализа. Нами обнаружено, что в общем случае, когда кинетика роста зерен контролируется как процессами диффузии мономеров, так и процессами растворения зерен, может реализоваться промежуточно-асимптотический режим коалесценции. Время t_1 , за которое ФР приближается к асимптотике (кривая 4), и время задержки Δt на ней (с уровнем девиации, не превышающим 10%) зависят от отношения $\chi = D/(\beta b_0) \gg 1$: с ростом χ значения t_1 и Δt возрастают. На рисунке, b эта ситуация продемонстрирована при значении $\chi = 10$: длительности первой и второй стадий составляют $t_1 \approx 212$, $\Delta t \approx 188$ шагов по времени соответственно.



Эволюция характерных размеров зерен (a) и функции распределения $P(V)$ (b) в процессе коалесценции однородного раствора ($\chi = 10$, $m = 2$, $L = 2$). a : $a_L(t)$ — максимальный размер зерна, $b(t)$ — критический размер зерна; 1–4 — временная эволюция зерен новой фазы, параметризуемых значением начального размера зерна $a^0 = a(t = 0)$; b : A_1 — ФР (4), A_2 — ФР (6), LS — ФР ЛС [1]; 1–6 — временная эволюция численно рассчитанной ФР.

Время выхода на финальную асимптотику (6) (с уровнем девиации $\sim 15\%$) составляет порядка 50 000 шагов по времени. Сопоставление максимальных размеров $(a_L/b)_{\text{theor}} = 1.333$, $(a_L/b)_{\text{num}} = 1.391$ и параметров автомодельности $\lambda_{\text{theor}} = 3$, $\lambda_{\text{num}} = 2.55$ демонстрирует неплохое соответствие между теоретическими и расчетными данными.

Анализ данных экспериментов [6] позволяет оценить типичное значение χ для конкретной двухфазной системы. Так, $\chi \sim 10^3$ для системы Pb–Ni, для системы Fe–Cu $\chi \sim 10^4$. Это позволяет рассчитывать, что длительность промежуточной стадии в реальных условиях может достигать нескольких десятков секунд. Предполагая, что $\Delta t \sim \chi^n$ (где $n \sim 1$), нетрудно оценить длительность промежуточной стадии: $\Delta t \approx 2$ s для системы Pb–Ni и $\Delta t \approx 2$ s для системы Fe–Cu.

Авторы признательны рецензентам статьи за полезные критические замечания.

Список литературы

- [1] Лившиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. Вып. 2. С. 479–492.
- [2] Кукушкин В.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука, 1996.
- [3] Slezov V.V. // Phys. Rev. 1995. Vol. 17. P. 1–214.
- [4] Кукушкин В.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.

- [5] Морозов В.П., Максимов И.Л. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 8. С. 1021–1024.
- [6] Желтов Ю.В., Морозов В.П., Дутьшев В.Н. и др. // Изв. РАН. Металлы. 1990. № 5. С. 31–37.
- [7] Желтов Ю.В., Морозов В.П., Романцов А.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 3. С. 52.
- [8] Кукушкин В.А., Осипов А.В. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. Вып. 6. С. 2193–2208.
- [9] Slezov V.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. Vol. 39. P. 367.