

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 64.60.My, 64.60.Qb, 64.75.+g, 81.30.Fb, 82.60.Nh, 82.60.Qr

### Возможная немонотонность кинетики зародышеобразования

А. С. Ширинян, Н. А. Пасичный

*Черкасский государственный университет им. Б. Хмельницкого,  
бульв. Шевченко, 81,  
18017 Черкассы-17, Украина*

Пересматривается кинетика нестационарного зародышеобразования. Численно решена задача для кинетики зародышеобразования (задача Фоккера—Планка). Показано, что зависимость потока числа зародышей критического размера от времени, полученная Зельдовичем, отвечает системе далеко закритических зародышей. Зависимость потока зародышей через критический размер от времени является немонотонной, что соответствует нестационарному процессу эволюции системы и характеризует накопление системой зародышей критического размера на начальной стадии отжига.

Переглядається кінетика процесу нестационарного зародкоутворення. Чисельно розв'язано задачу для кінетики нуклеації (задача Фокера—Планка). Показано, що залежність потоку кількості зародків від часу, яка була отримана Зельдовичем, відповідає системі далеко закритичних зародків. Залежність потоку зародків критичного розміру від часу є немонотонною, що відповідає нестационарному процесу еволюції системи і характеризує накопичення системою зародків критичного розміру на початку відпалювання.

Kinetics of nonsteady nucleation is reconsidered. Computer simulations show that the flux dependence on the time obtained by Zeldovich corresponds to the system of supercritical nuclei. The time dependence of the flux through the critical size is nonmonotonic, and this corresponds to the nonsteady evolution processes and characterizes the accumulation of critical-size nuclei by a system at the first stage of annealing.

**Ключевые слова:** кинетика нуклеации, классическая теория, приближение Зельдовича, скорость зародышеобразования, немонотонность.

(Получено 1 июня 2000 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в теории зародышеобразования [1—4] рассматривается функция распределения зародышей  $f(N, t)$  в пространстве числа частиц  $N$  и времени. Величина  $f(N, t)$  определяет число зародышей, содержащих  $N$  атомов в каждом, в момент времени  $t$ . Уравнение, описывающее изменение функции  $f(N, t)$ , предполагает учет перехода любого класса  $\{N\}$  в другой  $\{N'\}$  по непрерывной схеме при соединения и отсоединения мономеров:  $N-1 \leftrightarrow N \leftrightarrow N+1$  (бимолекулярная реакция).

Скорость стационарного гомогенного зародышеобразования в термодинамической теории зарождения зависит от времени релаксации системы и может описываться зависимостью Зельдовича [1, 4]:

$$I = I_0^* \exp\left(-\frac{t^*}{t}\right), \quad (1)$$

где  $t^*$  — время релаксации;  $I_0^*$  — стационарное значение потока. Такое решение было получено Я. Б. Зельдовичем в приближении параболической аппроксимации для термодинамического потенциала превращения возле критической области.

Необходимость детального обоснования формулы (1) отмечена в монографии [4]. Ниже мы попытаемся дать ответ на этот вопрос, выполнив численный анализ.

Известна также предложенная Кащиевым аппроксимация [5—7], которая может описывать нестационарную задачу зародышеобразования:

$$I = I_0^* \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{t}{t^*}\right) \right]. \quad (2)$$

Покажем зависимости (1) и (2) на рис. 1, выбрав для сравнения характерное время установления стационарного состояния  $t^* = 50$ .

Как видим, кривые  $I(t)$  представляют собой монотонные зависимости. Вид этих кривых существенно зависит от величины  $t^*$ . На наш взгляд, такая зависимость имеет место только для релаксации системы далеко закритических зародышей к стационарному состоянию с постоянной скоростью зародышеобразования.

Работа посвящена изучению гомогенного зародышеобразования и численному пересмотру результатов классической теории зародышеобразования для разных приближений.

## 2. НЕСТАЦИОНАРНОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ

Изменение потенциала Гиббса системы при появлении сфериче-

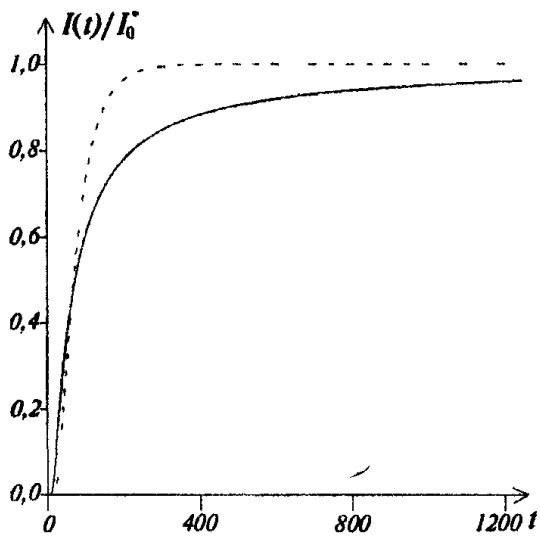


Рис. 1. Графики зависимости скорости гомогенного зародышеобразования от времени. Пунктирная линия соответствует зависимости, данной выражением (2). Непрерывная линия построена для зависимости (1).

ского зародыша определяется известной формулой классической теории:

$$\Delta G_{\text{cl}}(N) = N\Delta g + \frac{3}{2}AN^{2/3}, \quad (3)$$

где  $A$  — коэффициент, отвечающий за вклад в поверхностную энергию зародыша;  $\Delta g$  — стимул превращения на один атом.

Зельдович аппроксимировал зависимость термодинамического потенциала превращения от числа частиц в зародыше (3) параболой

$$\Delta G_{\text{Zel}}(N) = \Delta G_{\text{cl}}^*(N^*) - B(N - N^*)^2, \quad B > 0, \quad (4)$$

где  $\Delta G_{\text{cl}}^*(N^*)$  — барьер превращения, полученный в результате минимизации потенциала Гиббса (3);  $N^*$  — число атомов в критическом зародыше.

Введем весовой множитель  $p$ , который будет определять долю вклада параболического приближения Зельдовича (4) или строгой формулы классической теории (3) путем рассмотрения эффективного потенциала Гиббса:

$$\Delta G_{\text{ef}}(N) = p\Delta G_{\text{cl}}(N) + (1 - p)\Delta G_{\text{Zel}}(N). \quad (5)$$

Рассмотрим кинетику зародышеобразования и решим соответствующее случайнм процессам непрерывное уравнение Фоккера—Планка. Введем безразмерное время  $\tau = vt$ . Здесь  $v$  — частота

присоединения и отрываания мономеров с поверхности зародыша (функция состава и размеров зародыша). В представленной работе она считается не зависящей от размера зародыша и состава.

Изменение функции распределения по размерам  $f(N, t) = f(N, \tau)$  во времени описывается уравнением непрерывности, которое может быть упрощено до следующего вида:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial J}{\partial N}, \quad (6)$$

где  $J(N, \tau) = J$  — поток зародышей в пространстве размеров (скорость зародышеобразования), поведение которого нас будет интересовать. В нашем случае

$$J = -\frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{ef}}(N)}{\partial N} f \right) - \frac{\partial}{\partial N} f. \quad (7)$$

Для решения уравнения (6) использовалась явная схема Эйлера. В качестве начальных условий мы приняли

$$f(N, 0) = \begin{cases} W, & N = N_0, \\ 0, & N > N_0. \end{cases} \quad (8)$$

На левой границе функция распределения по размерам зародышей  $f(N, \tau)$  считалась постоянной [1, 4]:  $f(N_0, \tau) = f(N_0, 0)$ . В случае представленного нами гомогенного зародышеобразования минимальное количество атомов в одном зародыше принималось приблизительно равным  $N_0 \approx 1-4$ . Такое приближение не учитывает истощение вещества зародышами в родительской фазе.

#### 4. АНАЛИЗ

##### Классическая теория ( $p = 1$ )

Представленный здесь анализ сделан для таких параметров:  $N_0 = 4$ ,  $W = 1000$ ,  $A = 3 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $\Delta g = -9,306 \cdot 10^{-21}$  Дж,  $T = 830$  К. При указанных параметрах в критическом зародыше число частиц  $N^* \approx 34$  находилось численной прогонкой по количеству атомов в зародыше в зависимости (3). При этом барьер оказался равным  $\Delta G_{\text{cl}}^*(N^*) = 1,559 \cdot 10^{-19}$  Дж.

На рис. 2 представлены временные зависимости потока  $J(\tau)$  для зародышей в пространстве размеров через различные точки. Эти зависимости имеют осцилляцию в отличие от представленных ранее кривых на рис. 1. Существование такой немонотонности говорит о накоплении системой зародышей критического и докритического размеров (графики 1—3 на рис. 2) и/или о меньшей скорости роста закритических зародышей на начальной стадии,

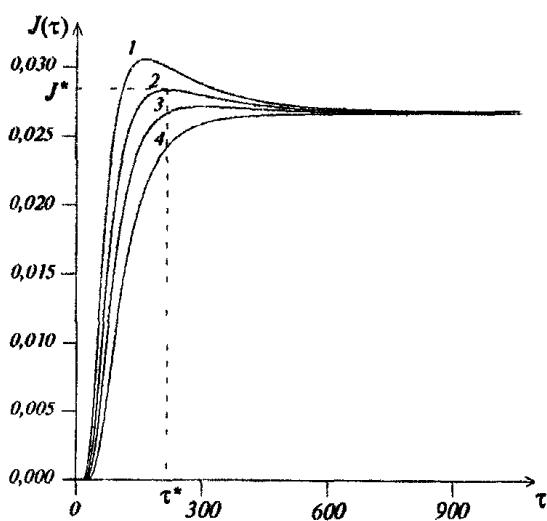
когда поток еще не вышел на стационарное значение.

Наше объяснение немонотонного поведения потока основано на выборе вида зависимости термодинамического потенциала превращения от числа частиц. Согласно формуле (7) поток определяется видом функции  $\Delta G_{\text{ef}}(N)$  и условиями для  $f(N, \tau)$ . Возможность наличия немонотонности потока отмечалась в работе [8].

Наличие немонотонности позволяет выбрать в качестве критерия для времени инкубации новой фазы тот момент  $\tau^*$ , когда величина потока  $J(\tau)$  через критический размер достигает максимума (далее всюду будет рассмотрено именно такое определение). Время появления немонотонности  $\tau^*$  зависит от величины отношения  $\Delta G_{\text{cl}}^*(N^*)/(kT)$ .

В эксперименте при наблюдении рождения истинно критических (и докритических) зародышей будет обнаруживаться осцилляция в скорости зарождения. Похожее поведение наблюдалось в работе [9], где исследовалось влияние предварительной термообработки стекла  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  на зарождение в нем кристаллов.

Интересно, что эта немонотонность пропадает для закритических зародышей с числом атомов в нем, превышающим число атомов в критическом зародыше всего на несколько атомов (линия 4 на рис. 3). В этом случае (для закритических зародышей) зависимость  $\ln(J)$  от  $1/\tau$  оказывается линейной, т. е. соответствует формуле Зельдовича (1). При вышеназванных параметрах характерное время  $\tau^*$  такой зависимости оказывается больше



**Рис. 2.** Графики зависимости потока  $J$  от безразмерного времени  $\tau$  через различные точки: 1 — через размер  $N^* - 2$ ; 2 — через критический размер  $N^* = 34$ ; 3 — через точку  $N^* + 2$ ; 4 — через  $N^* + 5$  (когда осцилляция не наблюдается). Максимум потока через критический размер для выбранных параметров  $J^*(N^*, \tau^*) = 0,0284$  достигается в точке экстремума  $\tau^* = 2164$ .

времени  $\tau^*$  в полтора раза.

Другое объяснение такого поведения потока основано на том, что частота  $v$  скачков мономеров принята нами постоянной. В более точной формулировке она является функцией радиуса зародыша, поэтому увеличивается с ростом радиуса. Соответственно увеличивается и скорость подрастания закритических зародышей.

### Приближение Зельдовича ( $p = 0$ )

В этом случае параметры в зависимости (4) подбирались так, чтобы получить совпадение (в нулевой точке  $N_0$  и в точке экстремума  $N^*$ ) зависимости потенциала Гиббса по формуле (4) с соответствующим приближением (3) классической теории.

Численный расчет показал следующее. Существование немонотонности потока можно всегда обнаружить для докритических размеров и в приближении парабол.

Для малых барьеров (больших  $kT$ ) и значений барьера, соизмеримых с тепловой энергией  $(\Delta G_{zel}^*(N^*)/(kT) \leq 10$ , когда число частиц в критическом зародыше не больше двух десятков), получалось следующее. Зависимость потока через критический размер (7), полученная в результате численного решения уравнения (6) с условиями (8), оказывается всегда немонотонной кривой (аналогично случаю  $p = 1$ ), не совпадающей по характеру поведения с зависимостью (1). Например, для  $N_0 = 1$ ,  $W = 1000$ ,  $A = 2 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $\Delta g = -10^{-20}$  Дж и  $T = 500$  К получаем, что  $B = 4,1 \cdot 10^{-22}$  Дж,  $N^* = 8$  и  $\Delta G_{zel}^*(8) = 4 \cdot 10^{-20}$  Дж. При этом  $\Delta G_{zel}^*(N^*)/(kT) \approx 6$ ,  $\tau^* = 27,13$ ,  $J(\tau^*) = 6,6$ .

Для больших барьеров ( $\Delta G_{zel}^*(N^*)/(kT) \gg 10$ ) численное решение не позволяло определить наличие немонотонности, так как на больших временах схема становилась не корректной (для бесконечно больших  $N$ ).

Проверка показала, что для далеко закритических зародышей формула (1) удовлетворительно описывает процесс. Следовательно, зависимость потока числа зародышей критического размера от времени (1), записанная Зельдовичем, отвечает системе далеко закритических зародышей.

### Переходный режим ( $0 < p < 1$ )

Зависимость  $\Delta G(N)$  в реальных системах существенно отличается как от параболической, так и от классической [10, 11]. Причиной тому могут быть такие факторы как учет истощения, упругое взаимодействие зародыша и матрицы, конечность скорости диффузии.

Рассмотрим влияние весового множителя  $p$  на время появления осцилляции во временной зависимости потока (рис. 3), взяв в ка-

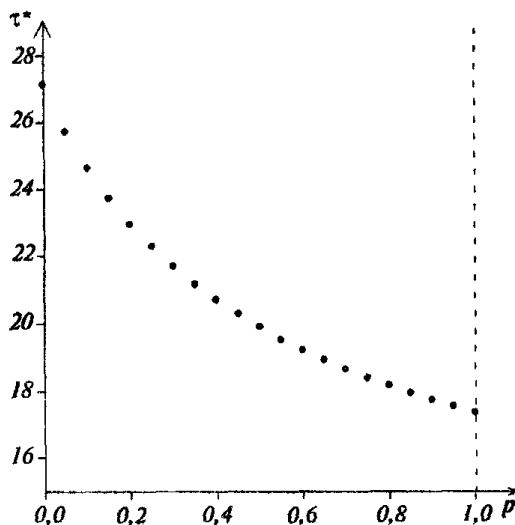


Рис. 3. Зависимость времени инкубации новой фазы от весового множителя  $p$ . Точка определяет время появления максимума во временной зависимости потока через критический размер.

чество набора параметров вышеизложенные для случая  $p = 0$ .

Согласно этим результатам, чем больше множитель  $p$ , тем меньше время инкубации в выбранном нами критерии, т. е. чем ближе зависимость  $\Delta G_{\text{ef}}(N)$  к классической зависимости  $\Delta G_{\text{cl}}(N)$ , тем меньше величина времени инкубации  $\tau^*$  новой фазы и меньше величина максимума потока  $J(\tau)$  через критический размер.

Следовательно, оценка Зельдовича приводит к эффективно большим временам  $t^*$  по сравнению с  $\tau^*$  и к большим значениям потока через критический размер.

## 5. ВЫВОД

Решена кинетическая задача гомогенного зародышеобразования новой фазы в пересыщенном сплаве (задача Фоккера—Планка).

Численно показано, что зависимость потока числа зародышей критического размера от времени, полученная Зельдовичем, отвечает системе закритических зародышей.

Зависимость потока зародышей через критический размер от времени является немонотонной, что соответствует нестационарному процессу эволюции системы и характеризует накопление системой зародышей критического размера на начальной стадии отжига.

Показано, что наличие или отсутствие осцилляции во временной зависимости потока зародышей в пространстве размеров через критический размер может быть связано с видом зависимости потенциала превращения от числа частиц.

Авторы выражают благодарность проф. А. М. Гусаку за плодотворное обсуждение.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (Москва: Наука: 1984).
2. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, 12, вып. 11/12: 525 (1942).
3. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Ленинград: Наука: 1975).
4. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах* (Москва: Мир: 1979).
5. U. Koster, *Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses: Annals of the New York Academy of Sciences* (Ed. by C. Austen Angell & Martin Goldstein) (New York: 1986), vol. 484, p. 39.
6. D. Kashchiev, *Surf. Sci.*, 14, No. 1: 209 (1969).
7. C. A. Angell, D. R. MacFarlane, and M. Oguni, *Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses: Annals of the New York Academy of Sciences* (Ed. by C. Austen Angell & Martin Goldstein) (New York: 1986), vol. 484, p. 241.
8. L. Granasy, *Int. J. Non-Equil. Proc.*, 11: 113 (1998).
9. В. М. Фокин, В. Н. Филипович, А. М. Калинина, *Физика и химия стекла*, 3, №2: 129 (1977).
10. А. М. Гусак, А. С. Ширинян, *Металлофиз. новейшие технол.*, 20, №6: 40 (1998).
11. А. С. Ширинян, А. М. Гусак, *УФЖ*, 44, №7: 883 (1999).