

УДК 536.42

О РОСТЕ НОВОЙ ФАЗЫ В ВЕЩЕСТВЕ, НАХОДЯЩЕМСЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

С. И. Лежнин, А. А. Чернов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mails: lezhnin@itp.nsc.ru, chernov@itp.nsc.ru

Предложена альтернативная колмогоровской модель кинетики фазовых превращений в веществе, находящемся в метастабильном состоянии, где велика вероятность появления большого количества зародышей в результате действия гомогенных механизмов. Показано, что использование данной модели в различных случаях позволяет получить аналитические решения как для описания процессов кристаллизации, когда плотности жидкой и твердых фаз близки, так и, например, для описания кинетики зарождения и роста пузырьков при поверхностном кипении. Решения, полученные с использованием модели Колмогорова и настоящей модели, совпадают на начальной стадии процесса, когда объемная доля новой фазы мала.

Ключевые слова: фазовые переходы, метастабильное состояние, нуклеация.

В веществе, находящемся в метастабильном состоянии, возможно флуктуационное зарождение центров новой фазы. При этом образование зародышей возможно как в объеме чистого вещества (гомогенная нуклеация), так и на примесных частицах и инородных поверхностях (гетерогенная нуклеация). Частота нуклеации J и скорость роста зародышей v зависят от степени метастабильности среды ε (переохлаждения, пересыщения и т. п.). Важной задачей является нахождение при заданных значениях J и v зависимостей доли объема X , занятой новой фазой, а также количества центров зарождения N от времени.

Одной из первых работ, в которых была предпринята попытка решения данной проблемы применительно к кинетике объемной кристаллизации переохлажденного расплава металла, является работа А. Н. Колмогорова [1]. Показано, что зависимость доли кристаллической массы X (отношение объема закристаллизовавшегося вещества к исходному объему) от времени определяется соотношением

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t J(\tau)V(t-\tau) d\tau\right), \quad (1)$$

где V — объем кристаллита. Плотности жидкой и твердой фаз в данной модели полагаются равными.

Из формулы (1) следует, что доля кристаллической массы приближается к единице асимптотически (т. е. время фазового перехода фактически стремится к бесконечности), что не соответствует физике процесса, так как очевидно, что при конечной скорости роста центров новой фазы и конечной частоте нуклеации в случае появления в объеме хотя бы одного зародыша время фазового перехода будет конечным. Отметим, что вероятность

отсутствия появления хотя бы одного зародыша существует всегда, но для изолированной системы с конечным объемом V_0 эта вероятность “катастрофически” стремится к нулю при $t \gg t^* = 1/(JV_0)$ (t^* — характерное время ожидания появления центра новой фазы).

Вообще, в методике получения детерминистических решений в стохастических процессах всегда имеется некий произвол [2, 3]. Существует большое количество работ, в которых эти процессы моделируются с использованием методов Монте-Карло (см., например, [4]). Попытаемся решить поставленную задачу исходя из модельных соображений, отличных от теории Колмогорова, как, например, в работе [5] при анализе поверхностного кипения. Пусть имеется объем, занятый метастабильной фазой некоего вещества. В процессе фазового перехода этот объем постепенно заполняется новой фазой (стабильной в данном состоянии). При этом нуклеация зародышей возможна только в области, еще не перешедшей в новое фазовое состояние. Следовательно, зависимость доли объема X , занятой новой фазой, от времени описывается интегральным уравнением

$$X(t) = \int_0^t J(\tau)(1 - X(\tau))V(t - \tau) d\tau, \quad (2)$$

где V — объем центра новой фазы. Отметим, что для объемного зарождения новой фазы формула (2) справедлива в случае равенства плотностей новой и материнской фаз (более общая зависимость, когда плотности фаз не совпадают, для объемного спонтанного парообразования приведена в работе [6]). Помимо объемного зарождения возможна также нуклеация центров на гетерогенных поверхностях. В этом случае формула (2) описывает зависимость площади контакта новой фазы с гетерогенной поверхностью на единице площади поверхности от времени. Под V здесь понимается площадь контакта зародыша новой фазы с поверхностью. Отметим, что поверхностное и объемное образования новой фазы (при близких плотностях обеих фаз) объединяет пространственная “вмороженность” зародышей. Рассмотрим данный класс задач подробнее. Механизм “столкновения” растущих центров в настоящей работе не исследуется.

Количество зародышей N на единице площади, образующихся за время t в единице объема, определяется выражением

$$N(t) = \int_0^t J(\tau)(1 - X(\tau)) d\tau. \quad (3)$$

Перейдем к безразмерным переменным $\bar{t} = t/t_0$, $\bar{V} = V/V_0$, $\bar{J} = J/J_0$, где t_0 , V_0 , J_0 — характерные время, объем зародыша (площадь поверхности контакта) и частота нуклеации соответственно; при этом t_0 определим таким образом, чтобы выполнялось равенство $J_0V_0t_0 = 1$. Тогда уравнения (2), (3) можно записать в виде

$$X(\bar{t}) = \int_0^{\bar{t}} \bar{J}(\bar{\tau})(1 - X(\bar{\tau}))\bar{V}(\bar{t} - \bar{\tau}) d\bar{\tau}; \quad (4)$$

$$N(\bar{t}) = J_0t_0 \int_0^{\bar{t}} \bar{J}(\bar{\tau})(1 - X(\bar{\tau})) d\bar{\tau}. \quad (5)$$

В случае, если степень метастабильности среды ε в процессе остается постоянной, частота нуклеации J также не меняется. Следовательно, $\bar{J} = 1$.

Рассмотрим ряд примеров, соответствующих различным реальным физическим процессам, когда уравнения (4), (5) имеют аналитические решения.

В случае $\bar{V}(\bar{t}) = \bar{t}^n$, $n \in \mathbb{N}$ интегральное уравнение (4) сводится к дифференциальному (путем его дифференцирования $n + 1$ раз):

$$\frac{d^{n+1}X(\bar{t})}{d\bar{t}^{n+1}} = n!\bar{J}(\bar{t})(1 - X(\bar{t})) \quad (6)$$

с начальными условиями

$$\frac{d^i X(0)}{d\bar{t}^i} = 0, \quad i = 0, \dots, n. \quad (7)$$

Рассмотрим случай объемной кристаллизации переохлажденного расплава. Центрами новой фазы являются кристаллиты, а долей объема, заполненного новой фазой, — доля закристаллизовавшегося объема. Механизм роста кристалла в рассматриваемой задаче будем считать нормальным, а переохлаждение расплава в процессе кристаллизации — постоянным ($\bar{J} = 1$). В этом случае радиальная скорость роста кристалла $v_{cr} = v_0 = \text{const}$ [7]. Тогда объем зародыша $V(t) = (4\pi/3)v_0^3 t^3$. Переходя к безразмерным переменным, получим $\bar{V}(\bar{t}) = \bar{t}^3$, $t_0 = ((4/3)\pi J_0 v_0^3)^{-1/4}$. В данном случае решение уравнения (6) с учетом (7) имеет вид

$$X(\bar{t}) = 1 - \cos((3/2)^{1/4}\bar{t}) \operatorname{ch}((3/2)^{1/4}\bar{t}). \quad (8)$$

Разложим (8) в ряд Тейлора:

$$X(\bar{t}) = (6/4!)\bar{t}^4 - (6^2/8!)\bar{t}^8 + o(\bar{t}^8). \quad (9)$$

Здесь выписаны лишь первые два члена разложения, так как очевидно, что каждый последующий член много меньше предыдущего (на характерных временах процесса). Кроме того, при расчете по формуле (9) с высокой точностью можно ограничиться лишь первым членом разложения. С учетом этого легко найти время полной кристаллизации расплава t_{cr} (когда доля кристаллической массы становится равной единице): $\bar{t}_{cr} \simeq \sqrt{2}$, $t_{cr} = t_0 \bar{t}_{cr}$.

Для сравнения приведем результаты расчета доли кристаллической массы по теории Колмогорова (1):

$$X(\bar{t}) = 1 - \exp(-\bar{t}^4/4). \quad (10)$$

Следует отметить, что первый член разложения соотношения (10) по \bar{t} совпадает с первым членом разложения (9). Последующие члены разложения имеют одинаковую степень, но коэффициенты перед ними разные.

Результаты расчета по формулам (8) и (10) представлены на рис. 1. Видно, что при малых значениях \bar{t} они хорошо согласуются.

Найдем зависимость количества кристаллитов N , образующихся в единице объема расплава, от времени (5):

$$N(\bar{t}) \simeq (3\pi/4)^{1/4} (J_0/v_0)^{3/4} (\bar{t} - \bar{t}^5/20). \quad (11)$$

Зависимость (11) приведена на рис. 2. Видно, что на начальной стадии процесса скорость зарождения кристаллитов постоянна. Это обусловлено тем, что доля кристаллической массы на этой стадии еще мала (см. рис. 1). По мере кристаллизации объема уменьшается объем материнской фазы, а следовательно, и скорость зарождения центров новой фазы.

Общее количество образующихся кристаллитов равно $N(\bar{t}_{cr}) \simeq 0,8(J_0/v_0)^{3/4}$. Соответственно средний размер кристаллического зерна затвердевшего материала равен $R_{cr} \simeq 0,7(v_0/J_0)^{1/4}$. Отметим, что согласно теории Колмогорова время кристаллизации

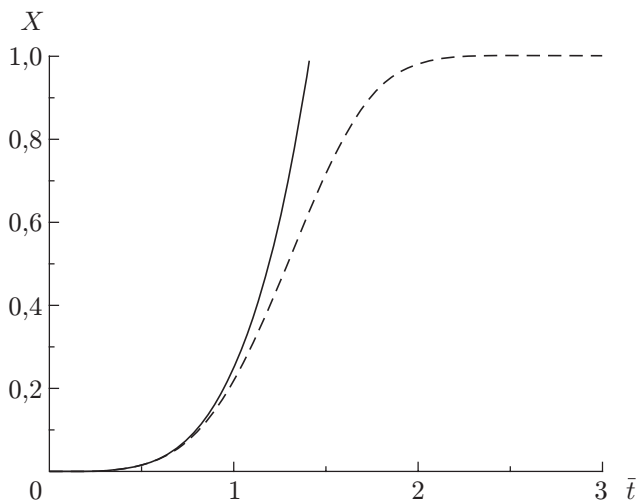


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость доли кристаллической массы от времени при постоянной скорости роста кристалла:

сплошная линия — расчет по формуле (8); штриховая — расчет по формуле (10)

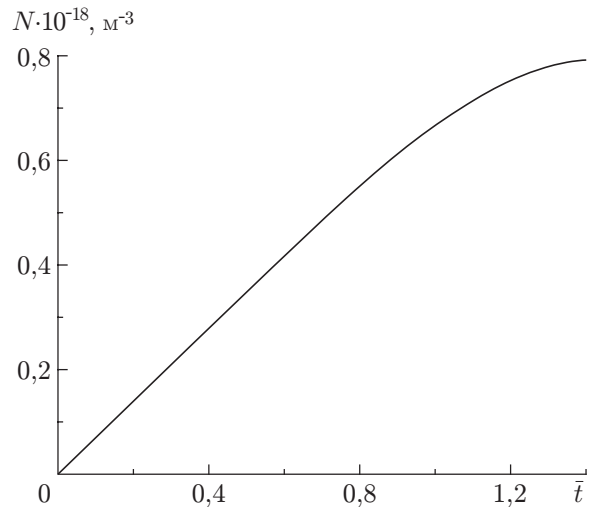


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества кристаллитов от времени при $J_0 = 10^{25} \text{ (с} \cdot \text{м}^3)^{-1}$, $v_0 = 10 \text{ м/с}$

расплава стремится к бесконечности, однако количество образующихся зародышей конечно и равно $N(\infty) \simeq 0,9(J_0/v_0)^{3/4}$.

Рассмотрим кипение жидкости на плоской поверхности. В данном случае центрами новой фазы являются паровые пузырьки, под X будем понимать площадь “сухого пятна” на единице площади поверхности. Перегрев жидкости будем считать постоянным ($\bar{J} = 1$).

При определенных режимных параметрах радиус пятна контакта R_b парового пузырька с поверхностью определяется соотношением [8] $R_b(t) = \sqrt{\varkappa t}$, где \varkappa — параметр процесса. Тогда площадь пятна контакта $V(t) = \pi \varkappa t$. Переходя к безразмерным переменным, получим $\bar{V}(\bar{t}) = \bar{t}$, $t_0 = (\pi J_0 \varkappa)^{-1/2}$. В данном случае решение уравнения (6) с учетом (7) имеет вид

$$X(\bar{t}) = 1 - \cos \bar{t}. \quad (12)$$

Из соотношения (12) следует, что время полного осушения поверхности кипения $\bar{t}_d = \pi/2$, $t_d = t_0 \bar{t}_d$.

Сравним результаты расчета по формуле (12) с теорией Колмогорова. Согласно этой теории в рассматриваемом случае

$$X(\bar{t}) = 1 - \exp(-\bar{t}^2/2). \quad (13)$$

Как и в предыдущем примере, первые члены разложения функций (12) и (13) по \bar{t} совпадают ($X(\bar{t}) \simeq \bar{t}^2/2$).

Найдем зависимость количества пузырьков N , образующихся на единице площади поверхности, от времени (5):

$$N(\bar{t}) = (J_0/(\pi \varkappa))^{1/2} \sin \bar{t}.$$

Тогда общее количество образующихся пузырьков равно $N(\bar{t}_d) = (J_0/(\pi \varkappa))^{1/2}$.

Рассмотрим случай, когда зависимость радиуса пятна контакта парового пузырька с поверхностью от времени подчиняется экспоненциальному закону [8] $R_b(t) = R_0 \exp(t/T)$,

где R_0, T — константы. В этом случае площадь пятна контакта $V(t) = \pi R_0^2 \exp(2t/T)$. Переходя к безразмерным переменным, получим $\bar{V}(\bar{t}) = \exp(\alpha\bar{t})$, где $\alpha = 2t_0/T$; $t_0 = (\pi J_0 R_0^2)^{-1}$. При этом интегральное уравнение (4) сводится к дифференциальному (путем его дифференцирования):

$$\frac{dX(\bar{t})}{d\bar{t}} = \alpha X(\bar{t}) + \bar{J}(\bar{t})(1 - X(\bar{t})) \quad (14)$$

с начальным условием

$$X(0) = 0. \quad (15)$$

Решение уравнения (14) с учетом (15) имеет вид

$$X(\bar{t}) = \frac{\exp((\alpha - 1)\bar{t}) - 1}{\alpha - 1}. \quad (16)$$

Из (16) следует, что время осушения поверхности кипения $\bar{t}_d = (\ln \alpha)/(\alpha - 1)$; $t_d = t_0 \bar{t}_d$. Общее количество образующихся пузырьков равно

$$N(\bar{t}_d) = R_0^{-2} \left(\frac{\alpha \ln \alpha}{(\alpha - 1)^2} - \frac{1}{\alpha - 1} \right).$$

Сравним полученные результаты с теорией Колмогорова. Согласно этой теории

$$X(\bar{t}) = 1 - \exp((1 - \exp(\alpha\bar{t}))/\alpha). \quad (17)$$

Как и в предыдущих примерах, первые члены разложения функций (16) и (17) по \bar{t} совпадают ($X(\bar{t}) \simeq \bar{t}$).

Из сказанного выше следует, что результаты расчета по теории Колмогорова совпадают с результатами, полученными по модели, предложенной в настоящей работе, лишь на начальной стадии фазового перехода, когда объем, занятый новой фазой, еще мал. По-видимому, это обусловлено предположением, сделанным в работе [1], о том, что появление новых зародышей — независимое событие, верным лишь в том случае, когда количество зародышей в объеме еще мало.

Отметим, что в таких процессах, как объемная дегазация пересыщенного раствора, кавитация и т. п., объем среды в процессе увеличивается, в то время как объем, в котором возможно зарождение центров новой фазы, остается практически постоянным. Поэтому в данном случае зависимость объемной концентрации новой фазы от времени определяется выражением

$$X(t) = \int_0^t J(\tau) V(t - \tau) d\tau \Big/ \left(1 + \int_0^t J(\tau) V(t - \tau) d\tau \right).$$

Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке соответствующих численных методов решения и их верификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Колмогоров А. Н.** К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Т. 3. С. 355–359.
2. **Tomellini M., Fanfoni M., Volpe M.** Phase transition kinetics in the case of nonrandom nucleation // Phys. Rev. B. Condensed matter. 2002. V. 65, N 14. 140301 (R).
3. **Clinton DeW. Van Siclen.** Random nucleation and growth kinetics // Phys. Rev. B. Condensed matter. Ser. 3. 1996. V. 54, N 17. P. 11845–11848.

4. **Митрофанов С. М., Павлов П. А.** Моделирование процесса взрывного пристеночного парообразования // Тр. 3-й Рос. нац. конф. по теплообмену. М.: Моск. энерг. ин-т, 2002. Т. 4. С. 144–147.
5. **Павлов П. А.** Расчет теплоотода от нагревателя к жидкости при флуктуационном вскипании // Неравновесные фазовые переходы и теплофизические свойства веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. С. 57–65.
6. **Павлов П. А., Скрипов В. П.** Парообразование при импульсном нагреве жидкости // Инж.-физ. журн. 1967. Т. 12, № 4. С. 503–507.
7. **Скрипов В. П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. М.: Наука, 1984.
8. **Накоряков В. Е.** Тепломассоперенос в двухфазных средах / В. Е. Накоряков, А. В. Горин. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 1994.

*Поступила в редакцию 17/III 2006 г.,
в окончательном варианте — 22/V 2006 г.*
