



Andriy BURBELKO, Daniel GURGUL¹

KINETYKA PRZEMIANY PRZY NATYCHMIASTOWYM ZARODKOWANIU W MAŁEJ OBJĘTOŚCI. SPRAWDZENIE STATYSTYCZNEJ TEORII EKRAKOWANIA

STRESZCZENIE

W badaniach kinetyki procesów kontrolowanych zarodkowaniem i wzrostem skutecznie wykorzystuje się statystyczną teorię krystalizacji, której podwaliny zostały założone przez Kolmogorova, Jonhsona, Mehla i Avramiego (teoria KJMA). Powyższa teoria opisuje badane zjawiska precyzyjnie, gdy wszystkie nowopowstające obiekty mają identyczny rozkład prędkości wzrostu na powierzchni (podobny kształt geometryczny), są wypukłe, a w przypadku anizotropii kształtu są identycznie zorientowane w przestrzeni. Jednym z założeń powyższej teorii jest nieskończona objętość zanikającego materiału. Zaproponowane wcześniej rozszerzenie teorii KJMA (statystyczna teoria ekranowanego wzrostu) zwiększa zakres zastosowania klasycznych równań, pokonując niektóre ograniczenia. W artykule przedstawiono badania kinetyki wzrostu ziaren nowej fazy dla małej objętości fazy macierzystej wykonane metodą automatu komórkowego. Uzyskane wyniki potwierdzają słuszność wcześniej opublikowanych zależności teoretycznych.

1. WSTĘP

Mechanizmem wielu procesów zmiany stanu materii jest zarodkowanie i wzrost pojedynczych obiektów elementarnych nowej substancji w obszarze substancji przemienianej. Zjawiska tego typu zachodzą w materiałach metalicznych podczas krystalizacji oraz przemianach fazowych w stanie stałym. Obserwować je można również w wielofazowych reakcjach chemicznych, w trakcie polimeryzacji tworzyw sztucznych, a nawet w systemach biologicznych [1, 2]. Przykładami w przestrzeni dwuwymiarowej mogą być zjawiska rozwoju kolonii drobnoustrojów na płycie Petri'ego lub rozprzestrzenianie się wieloogniskowych pożarów leśnych. W zastosowaniach z zakresu inżynierii materiałowej do dwuwymiarowych należą procesy korozji powierzchniowej i nanoszenie niektórych typów powłok.

Bez względu na zróżnicowanie zjawisk, zmiany ilości produktów przemian opisuje ta sama statystyczna teoria, opracowana jeszcze pod koniec lat 30. XX stulecia. Podstawom teoretycznym stosowanego dzisiaj aparatu matematycznego zawdzięczamy pracy Kolmogorova [3]. Obszerne studium przypadków szczegółowych dla przemian w materiałach metalicznych przedstawiają pracę Johnsona i Mehla [4] oraz Avramiego [5, 6 i 7].

¹ mgr inż. Daniel GURGUL,

- Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych, Wydział Odlewnictwa AGH
dr hab. inż. Andiy BURBELKO,

- Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych, Wydział Odlewnictwa AGH

Tematem niniejszego artykułu jest ujęcie jednego z przypadków nieuwzględnionych statystyczną teorią krystalizacji [3] oraz analiza poprawności statystycznej teorii ekranowania zaproponowanej w [8] dla wzrostu dwuwymiarowego.

2. STATYSTYCZNA TEORIA KRYSZTALIZACJI

Równanie ogólne statystycznej teorii krystalizacji [3] pozwala na podstawie reguł zarodkowania i wzrostu nowych obiektów wyznaczyć kinetykę zmiany zajmowanej przez te obiekty przestrzeni (zgodnie z przyjętym w inżynierii materiałowej słownictwem, będziemy dalej nazywali te obiekty ziarnami). Statystyczna teoria uwzględnia losowy charakter rozmieszczenia przestrzennego ziaren i ich losowe zetknięcia. Postać ogólna równania statystycznej teorii przemian fazowych, nazywanego również w literaturze równaniem Kolmogorova dla przestrzeni N -wymiarowej, jest następująca:

$$V(t) = 1 - \exp(-\Omega(t)) \quad (1)$$

gdzie

Ω – tzw. rozszerzona objętość produktów przemiany (ang. – extended volume), nazywana również w literaturze polskiej objętością geometryczną:

$$\Omega(t) = c \int_0^t a(t') \left(\int_{t'}^t u(\tau) d\tau \right)^N dt' \quad (2)$$

- V – stopień (udział objętościowy produktu) przemiany;
- t – czas;
- u – prędkość liniowa przemieszczania się frontu przemiany w kierunku najszybszego wzrostu;
- a – szybkość zarodkowania;
- c – współczynnik kształtu;
- τ, t' – zmienne całkowania.

Rozwiązanie ogólne równania (1) uzyskano dla warunków, które nie zawsze są spełnione w procesach rzeczywistych, a mianowicie [3, 9]:

- a) faza macierzysta (zanikająca) w początkowym momencie zajmuje cały obszar;
- b) poszczególne rosnące ziarna cały czas pozostają znacznie mniejszymi, niż analizowany obszar;
- c) zarodkowanie ma przestrzennie równomierny i losowy charakter;
- d) ziarna mają wypukły kształt;
- e) w przypadku anizotropowego kształtu prędkość wzrostu w danym kierunku i w danym momencie czasu jest jednakowa dla poszczególnych ziaren (oznacza to podobieństwo geometryczne oraz jednakową orientację przestrzenną wszystkich ziaren).

W wielu praktycznych sytuacjach może dochodzić do niespełnienia powyższych warunków (a-e), co ogranicza zakres stosowania klasycznej teorii. Rzeczywista kinetyka procesu przy tym będzie odbiegała od przewidywanej równaniem (1). Typowe przykłady niespełnienia tych warunków opisano w [10]. W pracy [11] udowodniono, że najczęstszym powodem odchylenia kinetyki przemiany od przewidzianej teorią KJMA jest efekt ekranowania (agn. *screening* lub *shielding*). Przykład ekranowania wzrostu ziaren cechujących się dużą prędkością migracji granicy przez ziarna o małej prędkości wzrostu liniowego jest ujęty w pracy [12]. Wpływ zjawiska ekranowania na kinetykę wzrostu w przypadku zróżnicowanej prędkości wzrostu ziaren jest zbadany w [13].

Przedstawione w niniejszej pracy teoretyczne rozwiązania oparte są o statystyczną teorię ekranowanego wzrostu [14-15]. W poprzednich publikacjach pokazano możliwość wykorzystania tej teorii dla analizy kinetyki wzrostu cząstek anizotropowych, wklęsłych, rosnących z różną prędkością oraz sprawdzono w sposób jakościowy poprawność stosowanych równań za pomocą modelowania przemiany metodą automatu komórkowego [16].

3. KINETYKA PRZEMIANY FAZOWEJ W MAŁEJ OBJĘTOŚCI

W pracy [17] przedstawiono podstawy stosowania statystycznej teorii ekranowanego wzrostu dla małych próbek, których wymiary są porównywalne z wymiarami rosnących ziaren. Pokazano, że w przypadku stałej liczby ziaren (zarodkowanie natychmiastowe) kinetyka przemiany w małej próbce może być nadal opisywana równaniem typu (1), lecz zmodyfikować należy sposób wyznaczania objętości rozszerzonej. Celem niniejszej publikacji jest sprawdzenie jakościowe możliwości wykorzystania zarówno klasycznej teorii KJMA, jak i statystycznej teorii wzrostu ekranowanego w przypadku przemiany w małej przestrzeni ograniczonej brzegiem próbki.

Jeżeli warunki (a)-(e) opisane w rozdziale 2 są spełnione, to do obliczenia objętości rozszerzonej ziaren izotropowych w przestrzeni jedno-, dwu- lub trójwymiarowej rosnących ze stałą prędkością zastosować należy poniższe wzory:

$$\Omega_{KJMA}(t) = \begin{cases} 2nut & \text{dla 1D} \\ \pi nu^2 t^2 & \text{dla 2D} \\ 4/3 \pi nu^3 t^3 & \text{dla 3D} \end{cases} \quad (3)$$

gdzie:

- n – ilość zarodków na jednostkę długości (1D), powierzchni (2D) lub objętości (3D),
- u – prędkość liniowa migracji granicy ziaren,
- t – czas od początku wzrostu.

Wprowadzimy pojęcie charakterystycznego wymiaru próbki d , obliczanego jako relacja jej objętości do pola powierzchni zewnętrznej dla wzrostu trójwymiarowego, pola powierzchni do obwodu (dla 2D) lub połowy długości (1D). Jeżeli warunek (b) nie jest spełniony, a promień ziarna rozszerzonego $u \cdot t$ jest porównywalny do wymiaru próbki d , wartości obliczane na podstawie równania (3) należy zmniejszyć. Wartość poprawki zgodnie z [17] wynosi

$$\frac{\Omega(t)}{\Omega_{KJMA}(t)} = \begin{cases} R^{-1}(1 - \exp(-R)) & \text{dla 1D} \\ 2R^{-2}(1 - \exp(-R)(R+1)) & \text{dla 2D} \\ 3R^{-3}(2 - \exp(-R)(R^2 + 2R + 2)) & \text{dla 3D} \end{cases} \quad (4)$$

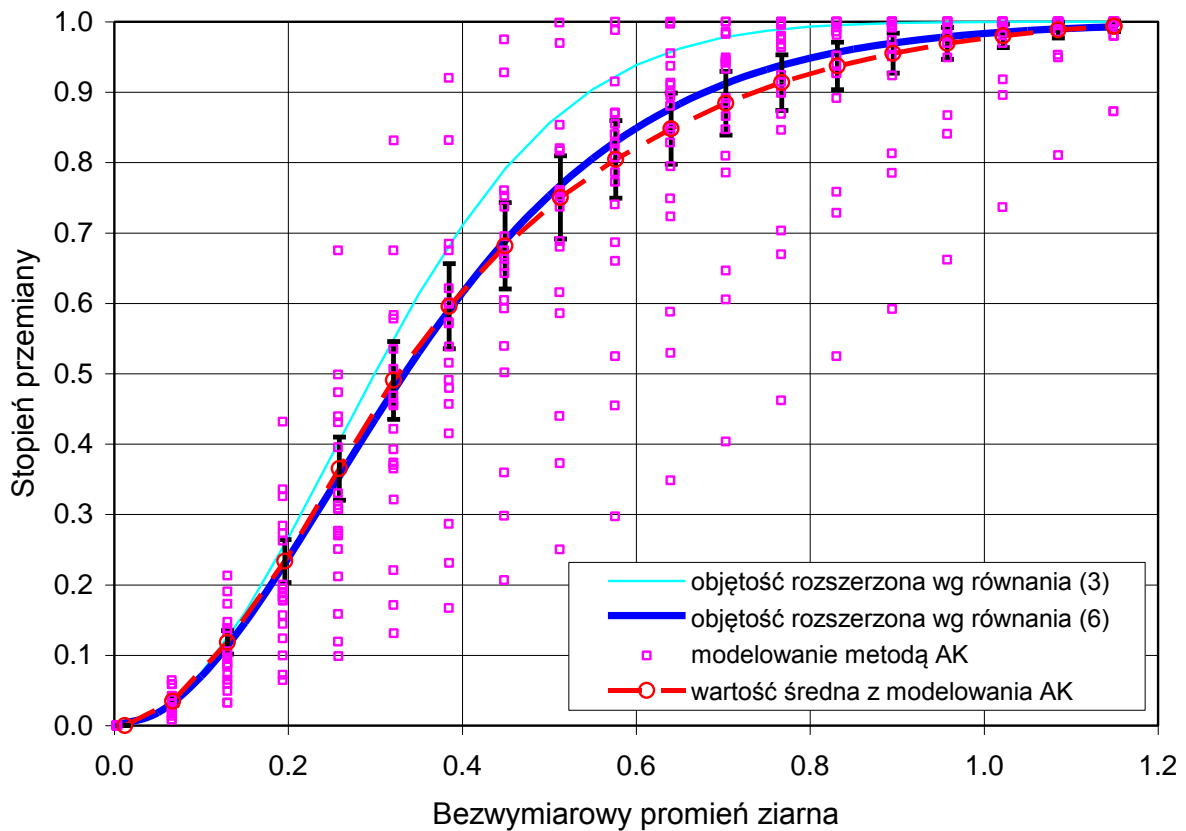
gdzie R jest bezwymiarowym promieniem ziarna:

$$R = \begin{cases} ut/d & \text{dla 1D} \\ ut/\pi d & \text{dla 2D} \\ ut/4d & \text{dla 3D} \end{cases} \quad (5)$$

W przypadku wzrostu ziaren w próbce, której wymiary są porównywalne z promieniem ziaren, objętość rozszerzoną należy wyznaczyć następująco:

$$\Omega(t) = \begin{cases} 2nd \left(1 - \exp\left(-\frac{ut}{d}\right) \right) & \text{dla 1D} \\ 2\pi^3 nd^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{ut}{d\pi}\right) \left(\frac{ut}{d\pi} + 1 \right) \right) & \text{dla 2D} \\ 256\pi nd^3 \left(2 - \exp\left(-\frac{ut}{4d}\right) \left(\left(\frac{ut}{4d} \right)^2 + 2 \left(\frac{ut}{4d} \right) + 2 \right) \right) & \text{dla 3D} \end{cases} \quad (6)$$

Na rys. 1 przedstawiono wyniki obliczenia stopnia przemiany zachodzącej w przestrzeni dwuwymiarowej za pomocą równania KJMA (1) z zastosowaniem zależności (3) i (6) dla wyznaczenia objętości rozszerzonej. Gruba ciągła linia na tym rysunku przedstawia wyniki obliczeń dla wzrostu ograniczonego brzegiem próbki. Przyjęto, że próbka ma kształt kwadratu o wymiarach $a \times a$. Wymiar charakterystyczny takiej próbki wynosi $d = a/4$. W obliczeniach została przyjęta ilość zarodków na jednostkę powierzchni, dla której średnia ilość ziaren w próbce wyniesie 4 ($n = 4/a^2$). Wyniki obliczeń z zastosowaniem klasycznej zależności (3) dla wyznaczenia objętości rozszerzonej przy tej samej właściwej ilości zarodków przedstawiono na rys. 1 za pomocą cienkiej ciągłej linii. Jak widać z tego rysunku, przemiana w próbce o małych wymiarach przebiega wolniej niżeli w przestrzeni nieograniczonej. Maksymalna różnica pomiędzy prognozowanymi wartościami stopnia przemiany, obserwowanymi dla tych samych momentów czasu (czyli dla jednakowych wartości promienia bezwymiarowego $4ut/a$) dla wybranej gęstości i średniej ilości ziaren w próbce, sięga maksymalnie ok. 10%.



Rys. 1. Zależności stopnia przemiany w przypadku wzrostu dwuwymiarowego od wielkości ziarna

4. KINETYKA WZROSTU DWUWYMIAROWEGO W PRZESTRZENI OGRANICZONEJ

W celu oceny poprawności stosowanych rozwiązań przeprowadzono modelowanie wzrostu dwuwymiarowego ziaren w próbkach kwadratowych z wykorzystaniem metody automatu komórkowego [13]. Obliczenia były wykonywane na siatce o wymiarach 512×512 komórek dla średniej ilości ziaren w próbce wynoszącej 4. Prawdopodobieństwo, że w komórce siatki znajduje się zarodek ziarna, wynosi dla opisanych warunków $p = 4/512^2 = 2^{-16}$. Miejsca lokalizacji zarodków i ich ilość w poszczególnych próbkach wybierano losowo z wykorzystaniem generatora liczb pseudolosowych o gęstości jednostajnej. Dla każdej komórki siatki losowana była liczba rzeczywista (rnd) z przedziału $[0;1)$. Zarodek umieszczano w komórkach, dla których spełniona została nierówność $rnd < p$. Przeprowadzono 30 symulacji. Uzyskana ilość ziaren w poszczególnych eksperymentach komputerowych zmieniała się w zakresie od 1 do 9. Obserwowana wartość średnia z 30 obliczeń jest równa 4,167.

Wszystkie wyniki modelowania komputerowego stopnia przemiany przedstawiono na rys. 1 za pomocą punktów. Jak widać z tego rysunku, przebieg przemiany w poszczególnych próbkach może istotnie odbiegać od wartości średnich opisanych w rozdziale 3 artykułu. Wysokość odchylenia zależy zarówno od faktycznej ilości ziaren powstających w próbce, jak i od ich wzajemnego rozmieszczenia. Przemiana rozwija się szybciej, gdy ilość zarodków jest większa, a ich rozmieszczenie jest bardziej równomierne. Nie trudno wyobrazić sobie, że dla większej ilości zarodków w przypadku, gdy są one zlokalizowane na jednym małym obszarze, szybkość przemiany na skutek wzajemnych zderzeń nie będzie istotnie się różniła od próbki z jednym ziarnem.

Linia przerywaną na rys. 1 pokazano uzyskaną wartość średnią arytmetyczną stopnia przemiany. Jej przebieg się jest bliższy zależności stopnia przemiany otrzymanej z wykorzystaniem statystycznej teorii wzrostu ekranowanego. Słupki błędów na rys. 1 pokazują przedziały ufności wartości średniej stopnia przemiany, obliczone z wykorzystaniem statystyki Studenta dla 90% poziomu ufności na podstawie prób losowych składających się z 30 punktów. Jak widać z tego rysunku, zależność otrzymana na podstawie równania KJMA (1) z wykorzystaniem klasycznego sposobu obliczania objętości rozszerzonej (3) wychodzi poza zakres przedziału ufności, natomiast wyniki wykorzystania statystycznej teorii wzrostu ekranowanego w całym zakresie pozostają w granicach wyznaczonego przedziału ufności.

Wnioski

W przypadku wzrostu ziaren w przestrzeni ograniczonej brzegiem próbki, których wymiar jest porównywalny z wymiarem próbki, statystyczna teoria krystalizacji Kolmogorowa obarczona jest błędem. W pracy przedstawiono możliwość poprawnego opisu kinetyki takiej przemiany z wykorzystaniem równań statystycznej teorii ekranowania. W wyniku modelowania komputerowego z wykorzystaniem automatu komórkowego pokazano, że zależność teoretyczna pokrywa się z wynikami uzyskanymi za pomocą wirtualnych eksperymentów.

Literatura

- [1] Ramos R.A., Rikvold P.A., Novotny M.A.: *Test of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami picture of metastable decay in a model with microscopic dynamics*. Physical Review B, 59, 1999, 9053-9069.
- [2] Andrienko Y.A., Brilliantov N.V., Krapivsky P.L. *Nucleation and growth in systems with many stable phases*. Physical Review A, V. 45, No 4, 1992, 2263-2269.
- [3] Kolmogorov A.N. *K statističeskoj teorii kristalizacii metallov*. Izvestija Akademii Nauk SSSR. Serija matematičeskaja, nr 3, 1937, 355-359
- [4] Johnson W.A., Mehl R.F.: *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*. Transaction Metallurgical Society AIME, V. 135., 1939, 416-442

- [5] Avrami M.: *Kinetics of Phase Change. I. General Theory*. Journal of Chem. Phys, Vol. 7., 1939, 1103-1112
- [6] Avrami M.: *Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution*. Journal of Chem. Phys, Vol. 7., 1940, 212-224
- [7] Avrami M.: *Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure*. Journal of Chem. Phys, Vol. 9., 1941, 177-184
- [8] Burbelko A.: *Równanie Kołmogorova a problem anizotropowego wzrostu w przestrzeni dwuwymiarowej*. XXXI Konferencja Naukowa "Nowoczesne technologie w odlewnictwie", Kraków, WO AGH, listopad 2007, 115-120
- [9] Belen'kij W.Z.: *Geometriko-werojatosnyje modeli kristallizacii. Fenomenologičeskij podchod*. Moskwa, Nauka, 1980
- [10] Burbelko A.: *Szybkość ekranowania wzrostu cząstek liniowych w przestrzeni jednowymiarowej*. XXX Konferencja Naukowa z okazji Święta Odlewnika, WO AGH, Kraków, 2006, 99-103
- [11] Belen'kij W.Z.: *Geometrical-Stochastic Solidification Models. Phenomenology*. Moskwa, Nauka (1980) (in Russian)
- [12] Bradley R.M., Strenski P.N.: *Nucleation and Growth in Systems with Two Stable Phases*. Phys. Rev. B. Vol. 40, No. 13, 8967-8977 (1989)
- [13] Shepilov M.P.: *About the Influence of Shielding Effects on the Crystallization Kinetic*. Krystallografia, Vol. 35, No. 2, 298-302 (1990) (In Russian)
- [14] Burbelko A.: *Probabilistic Theory of Screening of the Particles Growth*. Computer Methods in Materials Science (Informatyka w Technologii Materiałów). Vol. 2, 106-120 (2002)
- [15] Burbelko A.A., Fras E., Kapturkiewicz W.: *About Kolmogorov's statistical theory of phase transformation*. Mat. Sci. Eng. A. Vol. 413-414, 429-434 (2005)
- [16] Burbelko A.A., Kapturkiewicz W., Fraś E.: *Concurrent Growth of Two Phases in 2D*. Archives of Foundry Engineering. Vol. 8, Iss. 4, 23-26 (2008)
- [17] Burbelko A.A.: *Transformation Kinetics for Instantaneous Nucleation in the Finite Volume – Application of Statistical Theory of Shielding*. Archves of Metallurgy and Materials, Vol. 54, Iss. 2, 2009, 359-367.

Opracowano w ramach pracy własnej AGH nr 10.10.170.297