

PACS numbers: 05.10.Ln, 61.43.Gt, 61.72.-y, 64.60.De, 68.55.jm, 81.07.Wx, 81.10.Jt

Формирование микроструктуры поликристаллических материалов и статистика распределения зёрен по их средним размерам: возможность описания на основе уравнения коагуляции Смолуховского

С. В. Шевченко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Проведён краткий анализ общепринятых подходов к объяснению экспериментальных функций распределения зёрен по их среднему размеру (степени однородности микроструктуры) в поликристаллических телах и предложен новый взгляд на проблему, основанный на использовании результатов теории коагуляции Смолуховского. Показано, что определённые точные решения уравнения коагуляции дают основания для строгого описания кинетики и асимптотического поведения функции распределения зёрен по их среднему размеру в процессе кристаллизации аморфного металла, роста зерна и рекристаллизации. Проведено моделирование поведения функций распределения зёрен по их среднему размеру как решения соответствующего уравнения Смолуховского и прямое трёхмерное микроструктурное моделирование формирования новой фазы путём зародышеобразования и роста в твёрдом состоянии. Показано, что такое моделирование приводит к реалистичным микроструктурам и функциям распределения.

У роботі надано короткий аналіз загальноприйнятих підходів до пояснення експериментально встановлених функцій розподілу зерен (ступеня однорідності микроструктури) у полікристалічних тілах і запропоновано новий підхід до проблеми, який ґрунтується на результатах теорії коагуляції за Смолуховським. Встановлено, що певні точні розв'язки рівняння коагуляції є підставою для ґрунтового пояснення кінетики й асимптотичної поведінки функції розподілу зерен за їхнім середнім розміром у процесах кристалізації аморфних стопів, росту кристалічного зерна та рекристалізації. Проведено моделювання поведінки функцій розподілу зерен за їхнім середнім розміром як розв'язку відповідного рівняння Смолуховського, а також безпосереднє тривимірне микроструктурне моделювання формування нової фази у твердому стані шляхом зародкуван-

ня та росту. Встановлено, що таке моделювання відтворює реалістичні мікроструктури та функції розподілу.

A brief analysis for commonly used approaches to explaining an experimentally derived grain-size distribution functions (i.e. microstructural homogeneity) in polycrystalline solids is presented. Paper reports progress in exploring the problem by utilizing of a model based on the Smoluchowski theory for coagulation. The basic idea consists of the usage of exact solutions for the Smoluchowski equations as a source of kinetics and asymptotic behaviour for grain-size distribution functions during amorphous alloy crystallization, normal grain growth, and recrystallization. Grain-size distribution functions for several limiting cases are simulated with using both the coagulation equation solutions and the direct Monte Carlo method study of nucleation and growth in the solid state. As shown, such a simulation results in realistic microstructures and grain-size distributions.

Ключевые слова: кристаллизация, зародышеобразование и рост, уравнение Смолуховского, Монте-Карло моделирование, микроструктура, статистические распределения.

(Получено 3 декабря 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Средний размер зерна в поликристаллическом материале является хоть и важной, но лишь одной из многих характеристик микроструктуры. Изучение процессов эволюции микроструктуры поликристаллических материалов и создание различных моделей, описывающих кристаллизацию, фазообразование и термически активированный рост зерна, потребовали значительного расширения числа параметров как при теоретическом рассмотрении процессов роста зёрен, так и при численном моделировании различными методами. Представляется вполне очевидным, что одни зерна больше других, что исчезают маленькие зерна и за их счёт увеличиваются большие, при этом размер зерна является некоторой усреднённой по поликристаллу величиной. Поскольку зерна имеют сложную форму криволинейных полиэдров, невозможно приписать индивидуальному зерну определённый линейный размер. Однако в случае равноосных микроструктур каждое зерно все же можно охарактеризовать некоторым размером.

Такая не вполне точно определённая величина, как правило, заменяется эквивалентным сферическим диаметром, т.е. диаметром сферы, имеющей тот же объём, что и данное зерно. Такая величина для каждого зерна точно определена и возможно введение функции распределения зёрен по размерам: $N = f(x + \Delta x, t)$, где N — количество зёрен, эквивалентный сферический диаметр (в дальнейшем — средний размер зерна R), который в момент времени t находится в

диапазоне $x + \Delta x$. Вопрос об исходном (при $t = 0$) распределении зёрен по размерам во многих случаях является ключевым при моделировании процессов роста зерна, поскольку от его вида существенным образом зависит характер поведения функции распределения при ненулевых временах — вплоть до возможности перехода от нормального к аномальному росту зерна при неизменных условиях роста, а только лишь при изменении исходного распределения [1]. Характер распределения $f(x + \Delta x, 0)$ определяется предысторией материала, например характером процессов кристаллизации, деформации при механической обработке, рекристаллизации, и т.п. Он оказывает определяющее влияние на многие технические важные свойства поликристаллических материалов, например термическую стабильность микроструктуры поликристалла [2] или однородность деформации при термомеханической обработке [3]. Несмотря на очевидную актуальность решения вопроса о распределении зёрен по размерам, в настоящее время не существует единой теории, приводящей к корректным результатам, а существующие теоретические оценки функции распределения зёрен по размерам во многих случаях плохо согласуются с экспериментом.

В данной работе проведён краткий анализ общепринятых подходов к объяснению экспериментальных распределений $f(x + \Delta x, t)$ в поликристаллических телах и предложен новый взгляд на проблему, основанный на использовании результатов теории коагуляции [4–6]. Показано, что сформулированное в 1916 году М. Смолуховским уравнение коагуляции [7], сводящееся к частному случаю уравнения плотности распределения вероятностей Фоккера–Планка [8], даёт основания для строгого фундаментального описания кинетики функции распределения зёрен по их среднему размеру в процессе роста зерна, рекристаллизации или кристаллизации аморфного металла. Проведено моделирование поведения распределения $f(x + \Delta x, t)$ соответствующего решения уравнения Смолуховского и прямое трёхмерное микроструктурное моделирование кристаллизации аморфного состояния. МС-моделирование привело к реалистичным микроструктурам и распределениям $f(x + \Delta x, t)$.

2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗЁРЕН ПО СРЕДНИМ РАЗМЕРАМ В ПОЛИКРИСТАЛЛЕ

На примере нормального термически активированного роста кристаллического зерна в поликристаллическом материале (собирательная рекристаллизация) видно, что процесс исчезновения малых зёрен и роста более крупных контролируется перемещением атомов через границу зерна, другими словами, диффузией через межзёренную границу. Основным свойством нормального роста зерна считается подобие возникающих в различное время микро-

структур, принципиальное отличие которых состоит лишь в среднем по объёму материала размере зерна.

Впервые попытка построить замкнутое, построенное на понятии «средний размер зерна» описание нормального роста зерна было предпринято в 1965 году Хиллертом [9]. Считая зерна взаимодействующими посредством диффузии сферами и учитывая размерность задачи, он выразил скорость роста конкретного зерна как

$$\frac{dx}{dt} = -2\alpha A \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_c} \right), \quad (1)$$

где A — произведение подвижности границ на их поверхностное натяжение, а α — безразмерный фактор формы, служащий для учёта несферичности реальных зёрен. Для функции распределения зёрен по размерам $f(x, t)$ записывается уравнение непрерывности при условии сохранения полного объёма зёрен:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-2\gamma\alpha A \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_c} \right) \right) = 0; \quad \int_0^{\infty} f(x, t) R^q dx = 0. \quad (2)$$

Поиск решения уравнения (2) в виде автомодельного (самоподобного по времени) распределения зёрен по размерам приводит к распределению Хиллерта:

$$f = (2e)^q \frac{u^q}{(2-u)^{2+q}} \exp\left(-\frac{2q}{2-u}\right), \quad u = x / x_c, \quad (3)$$

а закон изменения критического размера зерна совпадает с законом изменения среднего размера зерна в объёме материала. В уравнениях (1)–(3) под критическим размером зерна понимается размер, зерна большие которого увеличиваются со временем, а меньшие — уменьшаются.

Несмотря на существенные различия, кажется продуктивной аналогия между процессом роста зерна и стадией коалесценции при распаде пересыщенных твёрдых растворов, на которой маленькие частицы растворяются под действием капиллярных сил, и их вещество диффузионным путём передаётся более крупным частицам. В работе [10] впервые показано, что асимптотика функции распределения зёрен по размерам при больших временах (и неограниченном объёме) не зависит от начальных условий в широком диапазоне исходной функции распределения. В классической работе Лифшица и Слёзова [11] впервые получены асимптотики функции распределения зёрен по размерам (рис. 1) и критического размера x_c в выражениях (1)–(3) и на их основе построена теория спекания. При этом было показано существенное различие между реальным распределением (кривая 1 на рис. 1) и распределением, получаемым измере-

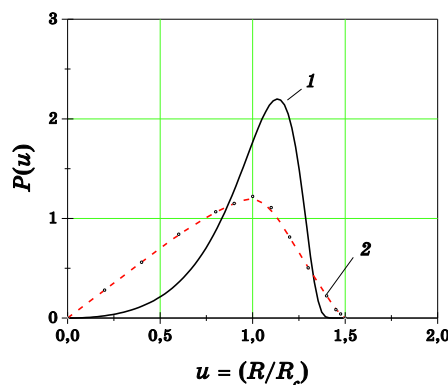


Рис. 1. Функции распределения зёрен по их среднему размеру согласно [11]: реальное распределение (кривая 1) и распределение среднего диаметра в плоских сечениях (шлифах, кривая 2).

ниями на шлифах (плоских сечениях) того же самого объёма (кривая 2 на рис. 1). Однако точные решения получены в [11] только для вполне конкретных кинетических предположений, что затрудняет их обобщение на случай эволюции микроструктуры поликристалла.

При анализе экспериментальных данных и данных трёхмерного моделирования часто используют так же нормальное логарифмическое распределение [12–14]. Однако, как показано в [15], такое распределение возникает в результате процессов, имеющих чисто стохастический, случайный характер. Очевидно, процесс образования кристаллического зерна и его роста/уменьшения имеет другую физическую природу (неслучайным образом зависит от текущего состояния ближайшей окрестности зерна).

Активное моделирование распределений кристаллических зёрен по размерам, наряду с поисками обоснованных аналитических решений продолжается и в последнее десятилетие [16–20]. А в экспериментальных работах, часто проводится сравнение полученных данных с несколькими теоретическими распределениями. Для случая нормального роста кристаллического зерна в чистых металлах и низкопористых керамиках авторами [21] представлены результаты трёхмерного моделирования распределений, а так же обширный обзор экспериментальных данных.

3. УРАВНЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ (СМОЛУХОВСКОГО)

Предложенное Смолуховским [15] уравнение коагуляции с самого момента его появления широко используется для описания явлений агрегации во многих областях науки. Оно рассматривает физи-

ческую систему большого числа частиц, каждой из которых можно приписать неотрицательную скалярную величину (например, объём X). Считая такую систему пространственно однородной и неограниченной, учитывая только парные взаимодействия и соотношение баланса взаимодействующих частиц, можно описать её поведение уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial f(X, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^X \Phi(X - Y, Y) f(X - Y, t) f(Y, t) dY - f(X, t) \int_0^\infty \Phi(X, Y) f(Y, t) dY, \\ 0 \leq X < \infty, t > 0. \quad (4)$$

Первый член в правой части (4) описывает рост числа частиц объёма X за счёт слияний частиц с объёмами $(X - Y)$ и Y , а второй член — уменьшение частиц объёма X из-за слияний этих частиц с частицами объёма Y . Среднее число частиц, отнесённое к объёму коагулирующей системы (стремящемуся к бесконечности) для времени t определяется интегралом:

$$\bar{N}(t) = \int_0^\infty f(X, t) dX, \quad (5)$$

а средний объём частиц, отнесённый к объёму системы, получается интегрированием функции распределения f с весом X :

$$\bar{M}(t) = \int_0^\infty X f(X, t) dX. \quad (6)$$

Отметим, что для случая беспористого поликристалла, $\bar{M}(t) = 1$. При рассмотрении эволюции конкретной коагулирующей системы к уравнению (4) необходимо добавить начальную функцию распределения частиц:

$$f(X, 0) = f_0(X) \geq 0, \quad (7)$$

которую часто полагают константой (все частицы одинакового размера, монодисперсное состояние), и перейти к решению задачи Коши для уравнений (4) и (7) [22].

Физические свойства моделируемой системы определяют вид ядра $\Phi(X, Y)$ уравнения Смолуховского. Простейший вид ядра соответствует модели линейной поликонденсации [23]: $\Phi(X, Y) = 1$. Для такого ядра существует точное автомодельное решение [22]:

$$f(X, t) = 1 / (1 + 0,5t)^2 \exp(-X / (1 + 0,5t)) \text{ при } f(X, 0) = \exp(-X). \quad (8)$$

Точные решения существуют и для ядер $\Phi(X, Y) = X + Y$, $\Phi(X, Y) =$

$= XY$ и некоторых других. Таким образом, для физических моделей которым соответствуют «точно решаемые» ядра $\Phi(X, Y)$ существует строгий ответ на вопрос о функции распределения зёрен (кластеров) по объёмам. Для многих моделей возможно последовательное вычисление распределения кластеров по объёмам без расчёта его статистических моментов, расчёт только асимптотического поведения функции распределения либо, по крайней мере, доказательство существования и единственности решения. В последнем случае решение может быть найдено подстановкой функций, подходящих по физическим соображениям.

4. ПОИСК ЯДРА И АСИМПТОТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СМОЛУХОВСКОГО ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛА

Рассмотрим зародыш кристаллической/рекристаллизованной фазы, рост которого осуществляется путём последовательного присоединения малых объёмов из окружающего его пространства (рис. 2). Будем рассматривать растущие зародыши как крупные кластеры, а присоединяемые объёмы как малые кластеры. С определённой вероятностью крупный кластер может присоединить малый кластер, находящийся непосредственно возле него, и наоборот. Присоединение друг к другу двух малых кластеров будем полагать невозможным, поскольку они не образуют термодинамически устойчивого зародыша. Слияние двух больших зародышей маловероятно, поскольку, как правило, их кристаллогеометрические ори-

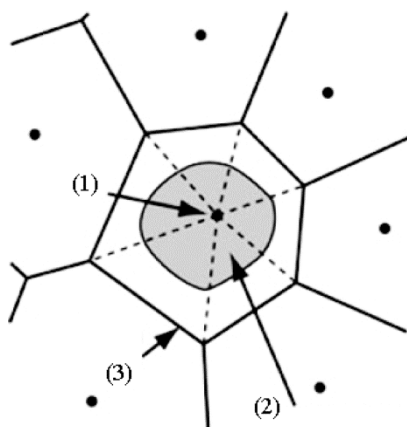


Рис. 2. Модель формирования поликристалла: (1) исходное положение зародыша; (2) растущее зерно; (3) граница зерна по завершении (ре-)кристаллизации.

ентировки различны, и при их соприкосновении (рис. 2) возникает межзёрная граница. Мы получаем, таким образом, модель, эквивалентную броуновской коагуляции в непрерывном режиме [24]. Показано, [25], что эта модель характеризуется ядром $\Phi(X, Y) = (X^{1/3} + Y^{1/3})(X^{-1/3} + Y^{-1/3})$. Уравнение Смолуховского с таким ядром имеет решение в автомодельной форме:

$$N_X(t) \cong s^{-2}\phi(X/s), \quad (9)$$

где $\phi(X/s)$ — универсальная функция, не зависящая от начального распределения, а средний размер кластера $s(t)$ — возрастающая функция времени, которая остаётся всегда конечной [25]. В нашем случае, при отсутствии в объёме материала пустот и удаления кластеров из объёма, он оказывается нормированным: $\int X(\phi(X))dX = 1$.

Нас интересует решение уравнения коагуляции Смолуховского в пределе $t \rightarrow \infty$, что соответствует полному окончанию процесса (ре)кристаллизации. Подстановкой в (4) получаем интегральное уравнение для скейлинговой функции:

$$\begin{aligned} & -\varpi X\phi'(X) - 2\varpi\phi(X) = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^X \Phi(Y, X-Y)\phi(X-Y)\phi(Y)dY - \phi(X) \int_0^\infty \Phi(X, Y)\phi(Y)dy, \end{aligned} \quad (10)$$

константа ϖ возникает при применении метода разделения переменных. Средний размер кластера находится решением уравнения $\dot{s}(t) = \varpi s^{1/(1-\lambda)}$, $\lambda \leq 1/3$ [26]. Предельным случаем является полное исчерпание малых кластеров, после чего эволюция системы прекращается. Авторами [27] получено строгое решение для случая $X \rightarrow 0$. Оно определяет распределение по размерам зёрен формирующихся из *большого количества зародышей*, образующихся практически одновременно:

$$N_X(t) = s^{-2}\phi(X/s), \quad \phi(X) = [X^{-2} \exp(-X^{-1/2} - X^{-1/6})]^{1/3}. \quad (11)$$

Функция распределения зёрен по размерам тогда имеет вид, показанный на рис. 3, кривая 2.

Для случая возникновения *малого количества зародышей* и их длительного роста, можно искать решения уравнений (4); (9) в пределе $X \rightarrow \infty$:

$$N_X = FX^{-1/3} \exp(-cX), \quad (12)$$

где F и c — положительные константы [28]. Кривая 1 на рис. 3 соответствует такому распределению.

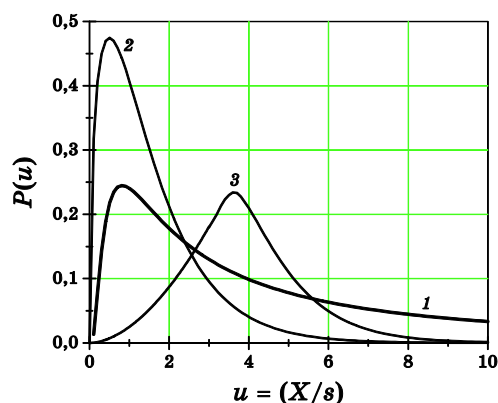


Рис. 3. Решение уравнения Смолуховского при $X \rightarrow 0$; $t \rightarrow \infty$ для случаев (ре) кристаллизации, характеризующейся: (1) малым количеством одновременно формирующихся зародышей; (2) большим количеством одновременно формирующихся зародышей; (3) малым количеством зародышей, формирующихся непрерывно в исходной фазе ($u = 4x/s$).

Для рассмотрения характера функции распределения по размерам, формирующуюся в условиях *непрерывного зарождения и роста*, рассмотрим суперпозицию распределений (12), с аргументом $X = X + s(t_m)$ при нескольких последовательных моментах зарождения новых зёрен t_m . Модель такого распределения для суперпозиции 10 функций представлена кривой (3) на рис. 3. Строгое определение функции распределения при предельном переходе (бесконечно большое число моментов зарождения) определяет, очевидно, характер искомого распределения. Учитывая экспоненциальный характер нарастания и спада большинства решений уравнения Смолуховского, можно предположить, что такое распределение будет близко к нормальному логарифмическому, однако это утверждение требует отдельного доказательства. Необходимо ещё раз отметить, что распределения (11) и (12) есть решения в приближении бесконечного объёма исходной фазы.

Нормальный *рост кристаллического зерна* [13] обусловлен термически активированной миграцией границ зёрен таким образом, что их суммарная поверхностная энергия уменьшается. В рамках формализма уравнения коагуляции можно рассматривать этот процесс как аналогичный рассмотренному выше, с ненулевой вероятностью отделения малого кластера от большого. Модифицированное уравнение коагуляции необходимо решить при начальных условиях, соответствующих окончанию кристаллизации (распределению (11) или (12)). Автору известно строгое рассмотрение только для начального распределения (12). В [26] показано, что автономное решение существует, при этом средний объём кластера за-

висит от времени как $s(t) \propto t^{3/2}$. Соответственно, средний размер при нормальном росте пропорционален квадратному корню времени отжига, что соответствует классическим выводам о кинетике нормального роста, полученным из геометрических соображений [29]. Замечательным свойством решения является его независимость от размерности пространства (кроме одномерного случая), в котором размещены кластеры. По этой причине использование двумерных моделей роста зерна и рекристаллизации [13] правильно воспроизводит кинетику объёмных процессов. Однако функцию распределения зёрен по размерам в двумерных моделях воспроизвести не удаётся.

5. МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ОПИСЫВАЕМЫХ УРАВНЕНИЕМ СМОЛУХОВСКОГО

Природа уравнения коагуляции допускает как подходы, основанные на численном решении интегральных уравнений, так и построение прямой модели кластерообразования, эволюция которой обеспечивается применением вероятностных процедур (разновидность метода Монте-Карло). Рассмотрим модель коагуляции, которая описывает процесс на уровне слияния частиц системы.

Пусть в системе имеется Z частиц, пронумерованных от 1 до Z . Каждая из частиц в свою очередь состоит из Q одинаковых объектов, т.е. объём i -й частицы равен Q_i . Состояние системы в момент t задаётся вектором $(Q_1(t), \dots, Q_Z(t))$. Пусть за промежуток времени τ в системе объединяется (коагулирует) не больше одной пары частиц. Определим эту пару (i, j) случайным образом, предполагая, что вероятность выбора для каждой пары частиц одинаковая. С вероятностью P позволим этим частицам слиться в частицу суммарной массы, и с вероятностью $(1 - P)$ слияния не производим. Вероятность P связана с ядром $\Phi(X, Y)$ уравнения Смолуховского, числом частиц и временным шагом τ :

$$P = \tau(Z)Z\Phi(Q_i, Q_j), \quad (13)$$

где запись $\tau(Z)$ означает, что шаг по времени τ в модели зависит от числа частиц. Если слияние состоялось, то частица суммарного объёма получает наибольший номер (из двух номеров исходных частиц). Частица с меньшим номером получает значение объёма, равное нулю, т.е. исключается из рассмотрения. Последовательное выполнение таких шагов позволяет получать ряд последовательных функций распределения частиц по объёмам, и, используя современные вычислительные возможности, исследовать асимптотическое поведение модели при различных условиях взаимодействия (ядрах). Относительно недавно было установлено [30], что ядру

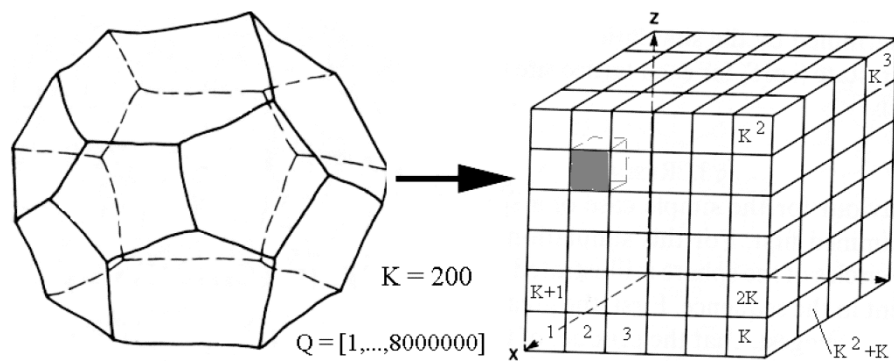


Рис. 4. Организация объектов Q в трёхмерный декартовый объём. Модель частицы (зерно) занимает некую область внутри трёхмерного объёма, число объектов, составляющих частицу, соответствует объёму частицы.

$\Phi(X, Y)$ в модели Монте-Карло соответствует ядро $2\Phi(X, Y)$ в уравнении (4), что связано с неразличимостью пар частиц (i, j) и (j, i) в модели Смолуховского. При таком соответствии между ядрами вычислительный эксперимент быстро сходится к точным решениям уравнения коагуляции.

Отличие предложенной в данной работе модели состоит в привязке каждого объекта Q , составляющего частицы, к конкретному месту в декартовом пространстве, что автоматически определяет размерность моделирования, а условие возможности присоединения лишь частиц, содержащих соседние объекты, придаёт ему конкретный физический смысл. Заполнение вектора моделирования зародышами определённого размера (например, по 10 объектов в каждом) и желаемой концентрации, позволяет затем ввести в моделирование запрет на взаимодействие больших частиц между собой, равно как и на коагуляцию малых частиц. Таким образом может быть реализовано ядро, соответствующее ре(кристаллизации) с желаемыми исходными параметрами (распределением частиц по размерам и т.п.). На рисунке 4 показано, каким образом модельный зародыш (кристаллит) может быть включён в вектор моделирования, организованный в трёхмерном декартовом пространстве. Таким образом, после завершения моделирования можно построить не только функцию распределения частиц (зёрен) по размерам, но и трёхмерную модель сформировавшейся микроструктуры.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование функции распределения выполнено на векторе, содержащем 8 миллионов объектов, сгруппированных в трёхмерный объём со стороной $K = 200$, как показано на рис. 4.

Объём заполнялся большими кластерами («кубиками» из 8 частиц), далее моделирование производилось согласно процедуре, описанной в п. 5 вплоть до исчерпания малых (одночастичных) кластеров. Исходное количество больших кластеров (зародышей) со-



Рис. 5. Результаты МС-моделирования (сплошные кривые) их и сравнение с теоретическим распределениями частиц (зёрен) по их средним размерам (пунктир): 1 — большое (120000) количество зародышей; 2 — среднее (50000) количество зародышей. Все зародыши возникают при $t = 0$.

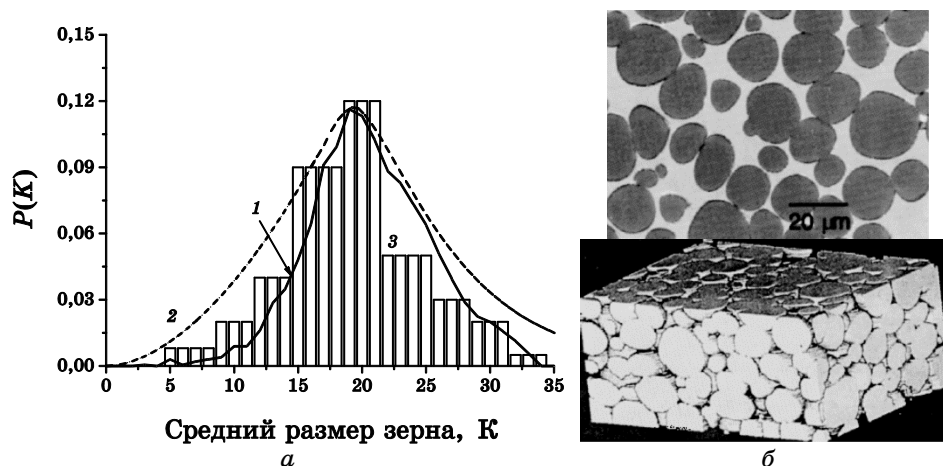


Рис. 6. а — Результаты МС-моделирования (кривая 1) их и сравнение с теоретическим распределениями частиц (зёрен) по их средним размерам (пунктир 2) для малого (2000) количества зародышей, равномерное во времени зарождение частиц; 3 — экспериментальное распределение [31]. **б** — Микроструктура (и её трёхмерная реконструкция) сплава 83% W–11,9% Ni–5,1% Fe [31].

ставляло 120 и 50 тысяч, соответственно средний объём зёрен при завершении рекристаллизации составлял 66 и 160 объектов. Полученные в результате моделирования распределения показаны на рис. 5.

Видно, что результаты моделирования хорошо соответствуют теоретическим распределениям (рис. 5), расхождение наблюдается только в области больших размеров зёрен (очевидно, область не соответствующая пределу $X \rightarrow 0$). (Соответствующая реконструкция микроструктуры по вектору моделирования представлена на рис. 7, а.) Можно предположить, что результаты моделирования несколько лучше отражают реальные распределения зёрен по размерам, поскольку максимальная скорость присоединения малого кластера в модели (как и в природе) ограничена.

На рисунке 6, а представлены результаты моделирования распределения по средним размерам (кривая 1) для случая непрерывного зарождения относительно небольшого числа частиц — 2000

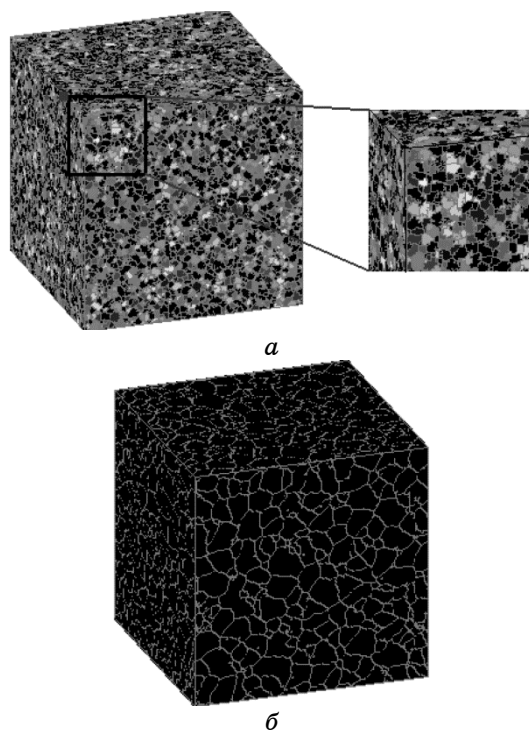


Рис. 7. Реконструкция микроструктуры сформированной процессом МС-моделирования решения уравнения Смолуховского: *а* — большое количество зародышей (120000), малый размер зерна; *б* — крупнозернистая структура, возникающая при малом количестве зародышей (2000) при условии их непрерывного, однородного по объёму образования.

шт. Их средний объём составил соответственно 4000 объектов. Сопоставление с теоретическим распределением (2), полученным дискретным суммированием 10 функций (12), показывает хорошее соответствие распределений. Реконструкция микроструктуры по вектору моделирования представлена на рис. 7, б.

Гистограмма (3) представляет полученное по новейшей методике [31] распределение частиц вольфрама, растущих при отжиге нестабильного твёрдого раствора 83% W–11,9% Ni–5,1% Fe (вес.%). Масштабное соотношение при сопоставлении составляет $1\text{ К} = 1,5\text{ мкм}$. Экспериментальное распределение лучше соответствует решению уравнения коагуляции, поскольку частицы вольфрама (рис. 6, б) не занимают полностью весь объём материала.

7. ОБСУЖДЕНИЕ

Понятия масштабной инвариантности и самоподобия широко исследованы в физике необратимого роста, много десятилетий идёт исследование кинетики таких процессов. Поскольку необратимый рост является как раз тем явлением, с которым металлофизики сталкиваются при изучении явлений кристаллизации, роста кристаллического зерна и т.д., использование формального математического аппарата, попытка обзора которого предпринята в данной работе, могло бы быть полезным. При моделировании решений уравнения Смолуховского так же часто возникают фрактальные микроструктуры, реально наблюдаемые во многих наноструктурных металлах и сплавах. Хотя наличие примесей, включений, влияние кристаллографической текстуры и внутренних напряжений в материале вряд ли может быть учтено в рамках уравнения коагуляции, часто необходимо иметь информацию о характеристиках явления, проходящего в идеальных условиях, в качестве базы для сопоставления и анализа. Во многих случаях, когда проведение соответствующего эксперимента затруднено, получение статистической информации о явлении возможно с помощью уравнения Смолуховского или методом прямого моделирования. Важнейшим этапом при этом является формулировка физической модели и выбор соответствующего ядра уравнения коагуляции.

Проведено сравнение результатов теоретического расчёта и МС-моделирования процесса роста новой фазы с непрерывным зарождением с результатами эксперимента, в котором основное внимание было уделено точному измерению распределения частиц по размерам. Получено удовлетворительное согласие результатов с экспериментальными данными.

В статье предпринята попытка обзора лишь малой части результатов теории коагуляции и процессов формирования микроструктуры поликристалла на основе дискретного подхода к решению

уравнения Смолуховского. Безусловно, поиск такого, имеющего физический смысл, ядра уравнения коагуляции, которое приводило бы к логарифмически-нормальному (или другому, из часто используемых) распределению частиц по размерам имело бы большое значение для понимания природы формирования микроструктур с различной степенью однородности в металлах и сплавах. Хотя поиск точного решения уравнения (4) во многих случаях является сложнейшей математической задачей, изложенный подход заслуживает более широкого использования в металловедении (автору известны лишь две попытки [32, 33] его применения при анализе формирования плёночных покрытий).

Плодотворность трёхмерного моделирования процессов рекристаллизации и роста зерна подтверждена также рядом работ в этой области [34, 35] с участием автора данной статьи.

Для построения трёхмерных изображений векторов МС-моделирования использована программа визуализации массивов микроструктурных данных (2004 г., автор — Н. Л. Васильев, аспирант Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Принятые обозначения: A — произведение подвижности границы зерна и её поверхностного натяжения; Q — номер объекта в векторе моделирования; F , c , ϖ — константы (нормировочные, разделения переменных); $f(x, t)$, $(f(X, t))$ — функция распределения зерен по размерам (объёмам); K — длина стороны реконструированного модельного объёма; $M(t)$ — средняя концентрация частиц (объектов) в моделируемом объёме; N — количество зёрен; $N(t)$ — среднее число частиц в моделируемом объёме; P , $P(u)$ — вероятность; s — средний объём кластера; t — время; τ — интервал времени (шаг МС-моделирования); x — эквивалентный сферический диаметр (размер зерна); x_c — критический диаметр; X , Y — объём зерна (кластера); число объектов Q в частице Z ; Z — номер частицы в векторе моделирования; α — безразмерный фактор формы; $\varphi(X/s)$ — функция распределения — решение уравнения коагуляции; λ — параметр решения уравнения коагуляции.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Feppon and W. B. Hutchinson, *Acta Materialia*, **50**: 3293 (2002).
2. М. В. Дегтярев, Л. М. Воронова, В. В. Губернаторов, Т. И. Чашухина, *Доклады Академии Наук*, **386**: 180 (2002).
3. С. Ю. Миронов, Г. А. Салищев, *Физика металлов и металловедение*, **92**, № 5: 81 (2001).

4. М. Смолуховский, *Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов. Коагуляция коллоидов* (Москва: ОНТИ: 1936), с. 7–39.
5. В. М. Волощук, *Кинетическая теория коагуляции* (Ленинград: Гидрометеиздат: 1984).
6. И. Иванов, Д. Платиканов, *Коллоиды* (Ленинград: Химия: 1975).
7. М. Smoluchowski, *Phys. Zeitz.*, **XVII**: 557 (1916).
8. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика* (Москва: Наука: 1979).
9. М. Hillert, *Acta metal.*, **13**: 227 (1965).
10. О. М. Тодес, *Журн. физ. химии.*, **20**: № 7: 629 (1946).
11. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ*, **35**: № 2(8): 479 (1958).
12. R. B. Bergmann, F. G. Shi, H. J. Queisserr, and J. Krinke, *Applied Surface Science*, **123/124**: 376 (1998).
13. O. M. Ivasishin, S. V. Shevchenko, N. L. Vasiliev, and S. L. Semiatin, *Acta Mater.*, **51**: 1019 (2003).
14. D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Sahni, and G. S. Grest, *Acta metal.*, **32**: 793 (1984).
15. L. B. Kiss, J. Soderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, *Nanostr. Mater.*, **12**: 327 (1999).
16. P. R. Rios, *Scripta Materialia*, **40**: 665 (1999).
17. T. O. Saetre, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**: 1267 (2004).
18. T. O. Saetre, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**: 1279 (2004).
19. S. Xiaoyan, L. Guoquan, and G. Nanju, *Scripta Materialia*, **43**: 355 (2000).
20. P. E. Nunzio, *Acta Materialia*, **49**: 3635 (2001).
21. M. P. Anderson and G. S. Grest, *Philosophical Magazine*, **B59**: 293 (1989).
22. В. А. Галкин, *Уравнение Смолуховского* (Москва: Физматлит: 2001).
23. R. M. Ziff, *J. Stat. Phys.*, **23**: 241 (1980).
24. S. K. Fedlander, *Smoke, Dust and Haze* (New York: Wiley-Int: 1972).
25. L. R. Darke, *Topics in Current Aerosol Research* (Eds. G. M. Hidy and J. R. Brock) (New York: Pergamon Press: 1972), vol. 3.
26. M. H. Ernst, *Fractals in Physics* (Eds. L. Pietronero and E. Tosatti) (Amsterdam: North-Holland Publ.: 1986), p. 399.
27. F. S. Lai, S. K. Frielander, J. Pich, and G. M. Hidy, *J. Colloid Inter. Sci.*, **39**: 395 (1972).
28. H. E. Stanley, P. J. Reynolds, S. Render, and F. Family, *Real Space Renormalization* (Eds. T. W. Burkhardt and J. M. J. van Leeuwen) (Berlin: Springer Verlag: 1982).
29. C. G. Dunn and J. L. Walter, *Recrystallization, Grain Growth and Textures* (Metals Park, OH: ASM: 1966), p. 436.
30. И. П. Багдасарова, В. А. Галкин, *Математическое моделирование*, **11**: 82 (1999).
31. A. Tewari and A. M. Gokhale, *Materials Characterization*, **46**: 329 (2001).
32. J. Chaiken and J. Goodisman, *Nanostructured Materials*, **5**: 225 (1995).
33. L. Dagdug, A. M. Berezhkovskii, and H. Weiss, *Physica*, **A318**: 341 (2003).
34. O. M. Ivasishin, S. V. Shevchenko, N. L. Vasiliev, and S. L. Semiatin, *Material Sci. Eng. A*, **433**: 2016 (2006).
35. O. M. Ivasishin, S. V. Shevchenko, S. L. Semiatin, and O. P. Shljachta, *Ukrainian Journal of Physics*, **54**: 480 (2009).

REFERENCES

1. J. M. Feppon and W. B. Hutchinson, *Acta Materialia*, **50**: 3293 (2002).
2. M. V. Degtyarev, L. M. Voronova, V. V. Gubernatorov, and T. I. Chashchukhina, *Doklady Akademii Nauk*, **386**: 180 (2002) (in Russian).
3. S. Yu. Mironov and G. A., Salyshchev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **92**, No. 5: 81 (2001) (in Russian).
4. M. Smoluchowski, *Opyt Matematicheskoi Teorii Kinetiki Koagulyatsii Kolloidnykh Rastvorov. Koagulyatsiya Kolloidov* [Coagulation of Colloids] (Moscow: ONTI: 1936), p. 7–39 (Russian translation).
5. V. M. Voloshchuk, *Kineticheskaya Teoriya Koagulyatsii* [Kinetic Theory of Coagulation] (Leningrad: Gidrometeoizdat: 1984) (in Russian).
6. I. Ivanov and D. Platikanov, *Kolloidy* [Colloids] (Leningrad: Khimiya: 1975) (in Russian).
7. M. Smoluchowski, *Phys. Zeitz.*, **XVII**: 557 (1916).
8. E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Fizicheskaya Kinetika* [Physical Kinetics] (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
9. M. Hillert, *Acta metal.*, **13**: 227 (1965).
10. O. M. Todes, *Zhurn. Fiz. Khimii*, **20**: No. 7: 629 (1946) (in Russian).
11. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *ZhETF*, **35**, No. 2(8): 479 (1958) (in Russian).
12. R. B. Bergmann, F. G. Shi, H. J. Queisserr, and J. Krinke, *Applied Surface Science*, **123/124**: 376 (1998).
13. O. M. Ivasishin, S. V. Shevchenko, N. L. Vasiliev, and S. L. Semiatin, *Acta Mater.*, **51**: 1019 (2003).
14. D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Sahni, and G. S. Grest, *Acta metal.*, **32**: 793 (1984).
15. L. B. Kiss, J. Soderlund, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, *Nanostr. Mater.*, **12**: 327 (1999).
16. P. R. Rios, *Scripta Materialia*, **40**: 665 (1999).
17. T. O. Saetre, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**: 1267 (2004).
18. T. O. Saetre, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**: 1279 (2004).
19. S. Xiaoyan, L. Guoquan, and G. Nanju, *Scripta Materialia*, **43**: 355 (2000).
20. P. E. Nunzio, *Acta Materialia*, **49**: 3635 (2001).
21. M. P. Anderson and G. S. Grest, *Philosophical Magazine*, **B59**: 293 (1989).
22. V. A. Galkin, *Uravnenie Smoluchowskogo* [Smoluchowski Equation] (Moscow: Fizmatlit: 2001) (in Russian).
23. R. M. Ziff, *J. Stat. Phys.*, **23**: 241 (1980).
24. S. K. Fedlander, *Smoke, Dust and Haze* (New York: Wiley-Int: 1972).
25. L. R. Darke, *Topics in Current Aerosol Research* (Eds. G. M. Hidy and J. R. Brock) (New York: Pergamon Press: 1972), vol. 3.
26. M. H. Ernst, *Fractals in Physics* (Eds. L. Pietronero and E. Tosatti) (Amsterdam: North-Holland Publ.: 1986), p. 399.
27. F. S. Lai, S. K. Frielander, J. Pich, and G. M. Hidy, *J. Colloid Inter. Sci.*, **39**: 395 (1972).
28. H. E. Stanley, P. J. Reynolds, S. Render, and F. Family, *Real Space Renormalization* (Eds. T. W. Burkhardt and J. M. J. van Leeuwen) (Berlin: Springer Verlag: 1982).
29. C. G. Dunn and J. L. Walter, *Recrystallization, Grain Growth and Textures* (Metals Park, OH: ASM: 1966), p. 436.

30. I. R. Bagdasarova and V. A. Galkin, *Matematicheskoe Modelirovanie*, **11**: 82 (1999) (in Russian).
31. A. Tewari and A. M. Gokhale, *Materials Characterization*, **46**: 329 (2001).
32. J. Chaiken and J. Goodisman, *Nanostructured Materials*, **5**: 225 (1995).
33. L. Dagdug, A. M. Berezhkovskii, and H. Weiss, *Physica*, **A318**: 341 (2003).
34. O. M. Ivasishin, S. V. Shevchenko, N. L. Vasiliev, and S. L. Semiatin, *Material Sci. Eng. A*, **433**: 2016 (2006).
35. O. M. Ivasishin, S. V. Shevchenko, S. L. Semiatin, and O. P. Shljachta, *Ukrainian Journal of Physics*, **54**: 480 (2009).