

PROBABILISTYCZNA TEORIA EKSPANOWANIA WZROSTU CZĄSTEK

ANDRIY BURBELKO

PROBABILISTIC THEORY OF SCREENING OF PARTICLES GROWTH

Abstract

The study of grains growth during a phase and structural transformations has essential importance for materials science and engineering. The existing Kolmogorov theory covers growth of grains on the assumptions of the geometric similarity of particles, their convex shape and uniform geometric distribution in space. The statistical theory is presented in the work, allowing to analyze the transformations kinetics in the case that the grains have arbitrary shapes and the arbitrary distribution of the linear growth rate on their surfaces. The case study of modeling of the growth of grains with disk and rod morphology is demonstrated.

1. WPROWADZENIE

W literaturze naukowej dobrze jest znana metoda modelowania krystalizacji i parametrów struktury, wykorzystująca statystyczną teorię krystalizacji (Kołmogorow, 1937). Ze względu na założenia (wypukły kształt cząstek, ich podobieństwo geometryczne i in.) teoria ta nie może być jednak stosowana na przykład w przypadku krystalizacji cząstek kilku składników struktury o różnej morfologii i zróżnicowanej prędkości wzrostu.

Statystyczna teoria Kołmogorowa jest stosowana nie tylko w zakresie badania przemian fazowych w materiałach, ale również wszędzie tam gdzie występują procesy zarodkowania i wzrostu (w tym nawet w

biologii). Wiele lat trwają próby rozszerzenia tej teorii tak, aby ujmowała ona również wzrost obszarów, ciał czy populacji o dowolnych kształtach i dowolnych rozkładach prędkości migracji granic. Osiągnięcia w tym zakresie są nieznaczne, gdyż sprowadzają się tylko do rozwiązania analitycznego ujmującego wzrost jednowymiarowy (Andrienko i in., 1992), a dla zadań 2D i 3D opracowane są na razie tylko modele numeryczne wykorzystujące metodę Monte-Carlo (Shepilov i Baik, 1994; Pusztai i Gránásy, 1998).

Celem niniejszej pracy jest uogólnienie statystycznej teorii Kołmogorowa dla wzrostu cząstek o dowolnym kształcie. Przykładem zastosowania proponowanej uogólnionej teorii może posłużyć model krystalizacji w układzie wielofazowym lub wzrost cząstek o dowolnym kształcie.

A. Burbelko, Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie



2. ANALIZA KINETYKI PRZEMIAN FAZOWYCH

Powierzchnia kontaktu rosnących cząstek z fazą macierzystą najpierw się zwiększa, osiągając wartość maksymalną, a następnie się zmniejsza aż do zera z powodu zderzeń wzajemnych cząstek. Podobny przebieg z reguły ma szybkość przemiany, niezależnie czy jest mierzona jako zmiana udziału objętości lub masy produktów przemiany.

Prędkość migracji frontu przemiany jest przede wszystkim funkcją termodynamicznej siły pędnej, mierzonej przez chłodzenie, czyli różnicą pomiędzy temperaturą faktyczną i temperaturą równowagi fazowej oraz zależy od szeregu parametrów kinetycznych (Fraś, 1992; Kędzierski, 2003). Wartości te mogą zmieniać się w czasie. Pole temperatury w odlewie, na przykład zależy od konkurencyjnych procesów generowania ciepła przemiany i jego odprowadzania do formy. Zmienność temperatury równowagi fazowej w układzie spowodowana jest segregacją składników stopu.

Pierwsze modele oparte na teorii geometryczno-probabilistycznej, w których uwzględnione zostały zjawiska zarodkowania ziaren i ich wzrostu były opublikowane w latach 30. ubiegłego stulecia i były związane z badaniami krystalizacji materiałów metalicznych. Najczęściej cytowanymi i najbardziej znanymi wśród publikacji na ten temat są: notatka teoretyczna Kołmogorowa (1937), artykuł Johnsona i Mehla (1939), oraz seria artykułów Avramiego (1939, 1940 i 1941). W pracach tych wykorzystano metody probabilistyczne i uwzględniono wzajemne nałożenie geometrycznych obszarów, które w czasie wzrostu zachowują podobieństwo do kształtu ziaren rosnących w cieczy swobodnie.

Dość ciekawą historię wymienionych powyżej publikacji przedstawia Belenkij (1980). Kołmogorow (1937) podał matematycznie ścisły (i elegancki) sposób wyprowadzenia równania kinetycznego krystalizacji. Rok później Mehl przedstawił komunikat o modelu, opracowanym we współautorstwie z Johnsonem. Model Johnsona i Mehla, który faktycznie jest jedynie przypadkiem szczególnym równania Kołmogorowa, został opublikowany w roku 1939. Opublikowanie tej pracy spowodowało fale krytycznych opinii. Jednym z krytyków był właśnie Avrami, który w serii swoich artykułów (1939-41) podważał wykorzystane przez Johnsona i Mehla założenia wyjściowe. Chociaż wiele lat później Belenkij (1980) udowodnił jednak, że przyjęte przez Avramiego założenia są błędne, aktualnie w większości publikacji angielskojęzycznych podstawowe równanie teorii statystycznej krystalizacji można spotkać pod nazwami (od pierwszych

liter nazwisk) A, JM, JMA, a rzadziej jako K, KJMA lub JMAK, np. Weinberg i Birnie (1996a), Humphreys i Hatherly (1996) i Lusk i Jou (1997).

2.1. Statystyczna teoria krystalizacji

Kołmogorow (1937) opisał metodę, która uwzględnia charakter losowy kontaktów pomiędzy rosnącymi cząstkami, zaproponował ogólne równanie kinetyczne oraz podał przykłady jego zastosowania dla dwóch najprostszych reguł zarodkowania i wzrostu cząstek fazy stałej. Kołmogorow zaproponował „pierwszy i najbardziej elegancki sposób” wyprowadzenia równania kinetycznego krystalizacji. Praca ta jest przykładem publikacji klasycznych.

Równanie Kołmogorowa, które określa rzeczywisty udział objętości produktów przemiany v_s , zwykle zapisuje się w postaci:

$$v_s = 1 - \exp [(-\Omega(\tau))] \quad (2.1)$$

gdzie Ω jest funkcją, której wartością $\Omega(\tau)$ dla danego czasu τ jest tzw. objętością obszaru „przedłużonego”, czyli objętością względną generujących model cząstek produktów przemiany (ang. „extended volume”). Będziemy ją dalej nazywać „objętością geometryczną”. Jest to taka sumaryczna objętość względna (w odniesieniu do jednostki objętości przestrzeni), którą mogłyby zająć wszystkie cząstki razem, pod warunkiem zachowania możliwości ich swobodnego wzrostu (z zachowaniem rozkładu prędkości wzrostu na powierzchni i kształtu, bez zderzeń z sąsiadami i bez wzajemnego blokowania):

$$\Omega(\tau) = \sum_i \omega_i(\tau)/V \quad (2.2)$$

gdzie ω_i jest funkcją, której wartością $\omega_i(\tau)$ dla danego czasu τ jest objętość geometryczna rosnącej cząstki i generującej model (sumowanie obejmuje wszystkie cząstki), V – objętość obszaru analizowanego.

Równanie (2.1) pozwala określić prawdopodobieństwo, że w danej chwili procesu losowy punkt objętości analizowanej trafi do obszaru przemienionego. Wartość takiego prawdopodobieństwa jest równa udziałowi objętości produktu przemiany. Przeanalizujemy te postulaty, na których zostało oparte wyprowadzenie Kołmogorowa i przeanalizujemy, jakie skutki może mieć brak ich spełnienia i czy można poszerzyć zakres stosowania teorii statystycznej?

W pracy tej przyjęto następujące założenia:

P1. Istnieje obszar o objętości V , który początkowo (przy $\tau = 0$) jest całkiem wypełniony przez fazę macierzystą. Z upływem czasu część tego obszaru o objętości $V_s(\tau)$ zajmują cząstki produktu przemiany.



- P2. Objętość dowolnej cząstki ω_i jest znacznie mniejsza niż V .
- P3. W dowolnej części obszaru fazy macierzystej o objętości $V_M < V - V_S(\tau)$ powstają centra przemiany – zarodki. Prawdopodobieństwo powstania w tym obszarze w czasie $\Delta\tau$ dokładnie jednej cząstki jest równe:

$$p = \alpha(\tau)V_M \Delta\tau + o(\Delta\tau)$$

(Można udowodnić, że wartością graniczną funkcji $\alpha(\tau)$ przy $V_M\Delta\tau \rightarrow 0$ jest objętościowa szybkość zarodkowania.) Prawdopodobieństwo pojawienia się większej ilości zarodków o $(\Delta\tau)$ jest wartością nieskończenie małą wyższego rzędu w relacji do $\Delta\tau$. Prawdopodobieństwo to nie zależy od rozmieszczenia zarodków, które powstały wcześniej.

- P4. Ziarna są wypukłe.

- P5. Wektor \mathbf{u} prędkości liniowej przemieszczania się powierzchni każdej cząstki w kierunku fazy ciekłej zależy od czasu τ i kierunku \mathbf{n} :

$$\mathbf{u}(\tau, \mathbf{n}) = k(\tau) \cdot \mathbf{c}(\mathbf{n}) \quad (2.3)$$

gdzie $k(\tau)$ – funkcja skalarna, która zależy jedynie od czasu, a $\mathbf{c}(\mathbf{n})$ – wektor, moduł którego zależy jedynie od kierunku.

Ostatni postulat oznacza, że cząstki niekoniecznie muszą mieć postać kulistą i mogą mieć różne rozmiary zależnie od momentu ich zarodkowania. Ograniczeniem jest konieczność zachowania geometrycznego podobieństwa wszystkich cząstek i ich jednakowa orientacja w przestrzeni: zgodnie z (2.3) prędkość liniowa wzrostu poszczególnych cząstek obecnych w obszarze fazy macierzystej w tym samym momencie czasu i w tym samym kierunku musi być jednakowa. Można to nazwać wymaganiami jednolitości kształtu (podobieństwa geometrycznego) i jednolitości orientacji przestrzennej cząstek generujących model. Brak zachowania jednolitości kształtu lub orientacji rosnących cząstek o podobnym kształcie dalej będzie nazywany „wzrostem niekołmogorowskim”.

W warunkach rzeczywistych cząstki podczas wzrostu nie zawsze zachowują swą symetrię oraz kształt pierwotny, ponieważ ich wzrost w różnych kierunkach jest hamowany przez sąsiednie cząstki. Takie kolizje pomiędzy cząstkami i ograniczenie ich wzrostu w różnych kierunkach mają charakter losowy. Objętość geometryczna cząstki, która rozpoczęła swój wzrost w czasie t_i , w dalszym momencie czasu t wynosi:

$$\omega_i = \frac{4\pi}{3} c^3 \left(\int_{t_i}^t k(\tau) d\tau \right)^3 \quad (2.4)$$

gdzie c – współczynnik kształtu.

Przy zachowaniu przyjętych wyżej oznaczeń właściwa objętość geometryczna wszystkich cząstek (suma objętości geometrycznej poszczególnych cząstek podzielona przez objętość początkową fazy macierzystej) wynosi (Kołmogorow, 1937):

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} c^3 \int_0^t \alpha(t') \left(\int_{t'}^t k(\tau) d\tau \right)^3 dt' \quad (2.5)$$

gdzie całkowanie w nawiasach wykonuje się od czasu zarodkowania t' .

W takim przypadku równanie (2.1) przyjmuje następującą postać ogólną:

$$v_S = 1 - \exp \left(- \frac{4\pi}{3} c^3 \int_0^t \alpha(t') \left(\int_{t'}^t k(\tau) d\tau \right)^3 dt' \right) \quad (2.6)$$

Danymi wejściowymi dla modelu Kołmogorowa są więc szybkość zarodkowania (w funkcji czasu) oraz zależność prędkości wzrostu cząstek od czasu i kierunku. Na podstawie tych danych równanie (2.6) pozwala wyznaczyć stopień przemiany w funkcji czasu.

Równanie Kołmogorowa (2.6), pod warunkiem spełnienia wszystkich powyższych postulatów (P1 do P5), opisuje dokładnie nie tylko krystalizację metali, ale również kinetykę różnych przemian fazowych, a nawet wzrost kolonii mikroorganizmów. Model Kołmogorowa ma charakter statystyczno-geometryczny i jest niezależny od układu fizycznego, natury i reguł procesów zarodkowania i wzrostu. Możliwe zakresy zastosowania tego równania i odpowiednią bibliografię przedstawił Ramos i in. (1999). Warto zauważyć, że wyprowadzenie przedstawione przez Kołmogorowa jest bardzo lakoniczne, zaś artykuł nie zawiera wystarczającego wyjaśnienia sensu fizycznego i znaczenia przyjętych założeń, a ponadto nie dotyczy równoległego wzrostu kilku składników strukturalnych.

2.2. Wzrost niekołmogorowski

Przykładem wzrostu niekołmogorowskiego może być krystalizacja w stopie wieloskładnikowym. W przypadku kilku produktów przemiany, dla każdego powstającego składnika struktury, oznaczanego indeksem k , według Longi (1989):

$$dv_k = v_M d\Omega_k \quad (2.7)$$

Po scałkowaniu (2.7) otrzymuje się udziały objętości poszczególnych składników struktury:

$$v_k(t) = \int_0^{\Omega_k(t)} e^{-\Omega(\Omega_k)} d\Omega_k$$

lub

$$v_k(t) = \int_0^t e^{-\Omega(\tau)} \frac{d\Omega_k}{d\tau} d\tau \quad (2.8)$$

gdzie Ω_k – objętość geometryczna cząstek składnika k ($\Omega = \sum_k \Omega_k$).

Udział objętości fazy macierzystej zgodnie z (2.1) jest równy:

$$v_M(\tau) = e^{-\Omega(\tau)} \quad (2.9)$$

Pochodna (2.9) po czasie:

$$\frac{dv_M}{d\tau} = -\frac{d\Omega}{d\tau} e^{-\Omega} = -\frac{d\Omega}{d\tau} \cdot v_M$$

z czego wynika, że:

$$\frac{d \ln v_M}{d\tau} = -\frac{d\Omega}{d\tau}$$

W wyniku całkowania powyższego wzoru po czasie na odcinku t do $t + \Delta t$ otrzymujemy dokładną zależność:

$$v_M(t + \Delta t) = v_M(t) \cdot e^{-\Delta\Omega}$$

gdzie $\Delta\Omega = \Omega(t + \Delta t) - \Omega(t)$

Przyrost objętości produktów przemiany jest równy ilości zanikającej fazy macierzystej:

$$\sum_{i=1}^n \Delta v_i = v_M(t) (1 - e^{-\Delta\Omega}) \quad (2.10)$$

Suma różniczek dv_k dla wszystkich produktów przemiany wynosi:

$$\sum_{i=1}^n dv_i = v_M \sum_{i=1}^n d\Omega_i \quad (2.11)$$

Po podzieleniu (2.7) na (2.11) dla poszczególnych produktów przemiany uzyskujemy:

$$dv_k = \frac{d\Omega_k}{d\Omega} \sum_{i=1}^n dv_i$$

Po przekształceniu do schematu różnicowego z uwzględnieniem (2.10) otrzymujemy:

$$\Delta v_k = v_M \Delta\Omega_k \frac{(1 - e^{-\Delta\Omega})}{\Delta\Omega} \quad (2.12)$$

W przypadku przemian sprzężonych, gdy stosunek wielkości udziału objętościowego pojedynczego nowego składnika do ogólnego udziału objętościowego wszystkich produktów przemiany jest wartością stałą, wzór różnicowy (2.12) jest dokładnym rozwiązaniem całki (2.8). Można to bezpośrednio udowod-

nić za pomocą zamiany zmiennej całkowania na $\Omega(\tau)$:

$$\int_0^t e^{-\Omega(\tau)} \frac{d\Omega_k}{d\tau} d\tau = \frac{d\Omega_k}{d\Omega} (1 - e^{-\Omega(t)})$$

W takim zagadnieniu udział objętościowy cząstek każdego rodzaju można określić bezpośrednio:

$$v_k = \frac{\Omega_k}{\Omega} (1 - e^{-\Omega}) \quad (2.13)$$

Analogiczny wynik otrzymali Kasuya i in. (1999) dla rozpadu fazy macierzystej na składniki, w przypadku gdy stosunek objętości produktów przemiany jest wartością stałą. Niestety powyższa analiza nie bierze pod uwagę, iż podczas krystalizacji wielofazowej może nie zostać spełnione wymaganie postulatu P5 – równanie (2.3), dotyczące jednolitości kształtu ziaren. Dlatego wyniki modelowania na podstawie równania (2.8) mogą być obarczone błędem.

Praca Kołmogorowa często stanowi podstawę do modelowania mikro-makro procesów krystalizacji stopów technicznych. Praktyka niestety wykazuje, że teoria ta jest stosowana czasem bez należytego zrozumienia i analizy jej możliwości. Wyniki modelowania będą poprawne pod warunkiem przestrzegania wszystkich wymienionych powyżej założeń (P1 do P5). Jeżeli dowolny z tych postulatów nie zostanie spełniony, istnieje możliwość powstania większego lub mniejszego odchylenia systematycznego wyników doświadczalnych otrzymanych dla wzrostu niekołmogorowskiego od zależności (2.6), (2.8) i (2.13), co zostanie omówione dalej.

3. PROBABILISTYCZNA TEORIA WIELOFAZOWEGO I ANIZOTROPOWEGO WZROSTU

3.1. Ekranowanie wzrostu cząstek

Najczęściej odchylenie wyników doświadczalnych od klasycznej teorii Kołmogorowa i równania (2.6) w praktyce jest związane z niespełnieniem postulatu podobieństwa geometrycznego, kształtu wypukłego, jednolitej orientacji anizotropowych cząstek w przestrzeni lub jednolitości prędkości wzrostu. Szczegółowa analiza założeń Kołmogorowa oraz skutków ich nieprzestrzegania została wykonana przez Belenkijego (1980). Będziemy dalej korzystali z pojęcia cząstki-agresora, które zostało wprowadzone w tej monografii. Agresorem w odniesieniu do punktu należącego do fazy macierzystej jest cząstka, która na skutek swego wzrostu może zająć ten punkt.

Belenkij udowodnił, iż (pod warunkiem spełnienia postulatów Kołmogorowa) w sytuacji, gdy jakakolwiek cząstka B jest w stanie zablokować dla cząst-



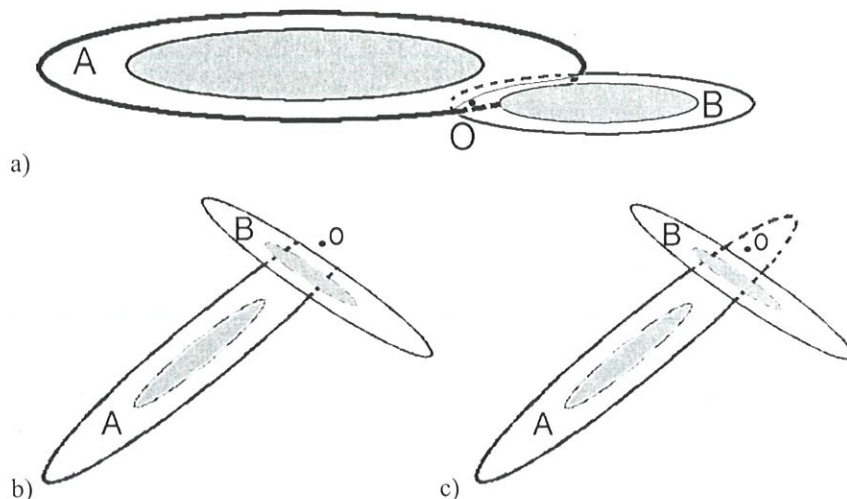
ki A możliwość zajęcia punktu przestrzeni O, sama cząstka B staje się agresorem dla tego punktu wcześniej niż cząstka A. Sytuacja taka jest przedstawiona na rysunku 3.1a, gdzie cząstka B zajęła punkt przestrzeni O, blokując możliwość zajęcia tego punktu przez cząstkę A. Jeżeli nie zostanie spełnione wymaganie kształtu wypukłego cząstek bądź ich jednolitego rozmieszczenia w przestrzeni, to cząstka B, nie będąc sama agresorem dla punktu O, jest w stanie zablokować „działanie zaborcze” potencjalnego agresora A lub, innymi słowy, ekranować wzrost cząstki A w kierunku punktu O. Sytuacja taka, która została przedstawiona na rysunku 3.1b i c, nosi nazwę ekranowania (ang. screening, shadowing lub shielding). Belenkij (1980) udowodnił, iż niespełnienie wymienionych postulatów Kołmogorowa powoduje, że ocena ilości produktów przemiany wg równania (2.6) jest zawyżona. Pomaga to zrozumieć schemat przedstawiony na rysunku 3.1c. Równanie Kołmogorowa (2.6) określa prawdopodobieństwo tego, że losowy punkt O trafia do obszaru geometrycznego przynajmniej jednej z cząstek. Punkt O na rysunku 3.1c znajduje się wewnątrz obszaru geometrycznego cząstki A, ale w rzeczywistości na skutek działań blokujących cząstki B, która sama punktu O nie zajmuje, pierwsza z tych cząstek przestaje być agresorem w odniesieniu do tego punktu.

Fragment obszaru geometrycznego ekranowanej cząstki-agresora, odcinany przez przeszkodę ekranującą, w literaturze przyjęto nazywać fantomem. Punkt O na rysunku 3.1c należy do fantomu cząstki A. Z tego powodu w przypadku niejednolitego rozmieszczenia cząstek w przestrzeni, lub gdy cząstka ma wklęsły kształt, klasyczne równanie Kołmogorowa daje zawyżoną ocenę. Wartość błędu jest równa prawdopodobieństwu tego, że losowy punkt wybrany w jeszcze nie zajętej przez rosnące cząstki części przestrzeni macierzystej trafi do fantomu. Podobny skutek (zawyżenie oceny) ma brak jednolitego rozkładu prędkości wzrostu na powierzchni wszystkich cząstek.

Dokładne rozwiązanie analityczne uwzględniające ekranowanie dla zarodkowania natychmiastowego i ciągłego oraz wzrostu z różną prędkością kilku rodzajów cząstek-produktów przemiany otrzymano jedynie dla zadania jednowymiarowego (Andrienko i in., 1992).

Poczynając od monografii Belenkijego (1980), temat ekranowania podczas wzrostu cząstek był podejmowany niejednokrotnie, ale niestety rozwiązanie

analityczne zostało podane jedynie dla zadania wzrostu jednowymiarowego. W pracy Andrienko i in. (1992) podkreśla się brak rozwiązania analitycznego dla zadań dwuwymiarowych. W celu modelowania



Rysunek 3.1. Schemat ekranowania przy niejednolitym umieszczeniu cząstek w przestrzeni: a) jednolite rozmieszczenie cząstek w przestrzeni – fantomy nie powstają; b) brak fantomu – uwzględnienie blokowania wzrostu; c) fantom pokazany linią przerywaną.

wzrostu w przestrzeni dwuwymiarowej dla równomiernego rozkładu prędkości wzrostu autorzy tej pracy stosują numeryczny eksperyment obliczeniowy.

Shepilov i Baik (1994) opublikowali wyniki modelowania numerycznego w układzie trójwymiarowym dla zagadnienia zarodkowania i wzrostu cząstek, mających kształt elipsoid. W pracy tej pokazano, że dla niewielkiego stopnia anizotropii (stosunek długości głównych osi elipsoidy $a \leq 2$) ocena otrzymana za pomocą równania Kołmogorowa z punktu widzenia praktycznego ma wystarczającą dokładność. W sytuacji, gdy wskaźnik anizotropii jest wysoki ($a \geq 5$), dokładność jest już niezadowalająca. Autorzy tej pracy również podkreślają istnienie rozwiązania analitycznego jedynie dla przestrzeni jednowymiarowej.

Modelowanie numeryczne, które zostało przeprowadzone z wykorzystaniem tego rozwiązania analitycznego, potwierdziło, że kinetyka wzrostu ekranowanego może istotnie się różnić od kinetyki wzrostu nieekranowanego wtedy, gdy występują duże różnice prędkości wzrostu liniowego cząstek. Przykładowo, gdy relacja prędkości wynosi 1 : 5, maksymalny błąd sięga ok. 0.09.

Pusztai i Gránásy (1998) przedstawili numeryczny model kinetyczny wzrostu w przestrzeni n -wymiarowej z uwzględnieniem zarodkowania, ruchu powierzchni cząstek oraz wzajemnego blokowania ich wzrostu. Model jest oparty na metodzie Monte-Carlo, a obliczenia są przeprowadzane w n -wymiarowym prostopadłościu z zastosowaniem siatki o wielkości N^n elementów. Wnioski otrzymane w wyniku mo-

delowania wzrostu losowo orientowanych cząstek eliptycznych są podobne do wniosków Shepilova i Baika (1994).

Szereg prac na temat problemu blokowania i wzrostu niekołmogorowskiego cząstek, wykonali Weinberg i Birnie (1996a, 1996b i 2000), Birnie i Weinberg (1996a, 1996b) oraz Weinberg i in. (1997, 2002). Jedynie znane rozwiązanie analityczne dla wzrostu trójwymiarowego można znaleźć w pracy Birnie i Weinberga (2000). W przedstawionym w tej pracy zadaniu rozpatrzono wzrost niewielkiej ilości cząstek o kształcie anizotropowym w fazie macierzystej, zawierającej rosnące cząstki izotropowe. Uzyskane rozwiązanie nie uwzględnia możliwości ekranowania fragmentów szybkiego wzrostu na powierzchni cząstek anizotropowych przez wolniej rosnące fragmenty powierzchni cząstek tego samego rodzaju.

Aktualnie więc nie istnieje rozwiązanie analityczne zadania ekranowania wzrostu cząstek podczas przemian fazowych dla dowolnych kształtów wzrostu trójwymiarowego. Model służący dla opisu powyższego zagadnienia zostanie przedstawiony niżej.

3.2. Statystyczna teoria ekranowania

Podstawą niniejszej pracy jest określenie prawdopodobieństwa powstania fantomów i wpływu tego zjawiska na objętość obszaru przedłużonego rosnących cząstek generujących model, który bierze udział w tworzeniu obszaru przemienionego. Wprowadzimy w tym celu pojęcie czynnego obszaru przedłużonego, który powstaje po pomniejszeniu obszaru przedłużonego o fantom.

Skorzystamy teraz ze sposobu udowodnienia równania (2.1) zaproponowanego przez Kołmogorowa (1937), korzystając ze schematu przedstawionego na rysunku 3.2. Punkt losowy należał będzie do obszaru nieprzemienionego, jeżeli nie zostanie on zajęty przez czynny obszar geometryczny ani jednej z cząstek poszczególnych produktów przemiany. Prawdopodobieństwo tego, że punkt wybrany losowo w obszarze analizowanym o objętości V , znajdzie się w czynnym obszarze przedłużonym cząstki i , o objętości ω'_i , wynosi:

$$p_i = \frac{\omega'_i}{V} \quad (3.1)$$

Zgodnie z twierdzeniem o mnożeniu prawdopodobieństw zdarzeń niezależnych, prawdopodobieństwo tego, że punkt losowy należy do obszaru nieprzemienionego jest równe:

$$q = \prod_{i=1}^N (1 - p_i) \quad (3.2)$$

gdzie mnożenie należy przeprowadzić po wszystkich obecnych cząstkach (od 1 do N).

Na rysunku 3.2 przedstawiono kilka przykładów wzajemnego oddziaływania obszarów geometrycznych rosnących ziaren. W każdym z nich wspólną strefą kilku czynnych obszarów geometrycznych zaznaczono kreskowaniem, natomiast fantomy zostały wydzielone odcieniem szarym. Granicy dendrytów A i B w momencie ich zderzenia zobrazuje linia przerywana. Od tego momentu wzrost obszarów geometrycznych dendrytów powoduje powstanie fantomów P_A i P_B oraz rozrastanie się wspólnej strefy ich obszarów geometrycznych. W drugim przypadku zarodek ziarna kulistego D znajduje się wewnątrz ziarna kulistego C, wielkość którego w momencie zarodkowania D pokazano linią przerywaną. Z powodu większej prędkości migracji granicy ziarna D jest ono zdolne do utworzenia fantomu P_D . Cząstki E i F są przykładem wzrostu kołmogorowskiego. Jeżeli zarodkowanie F odbywa się, na przykład, dokładnie na granicy rosnącego ziarna E, to zgodnie z postulatem P5 fantom nie powstaje, a cała czynna przestrzeń geometryczna F jest elementem z przestrzeni cząstki E.

Logarytmując strony wyrażenia (3.2), otrzymujemy:

$$\ln q = \sum_{i=1}^N \ln(1 - p_i)$$

Jeżeli objętość każdej cząstki jest wyraźnie mniejsza w od objętości początkowej ($\omega_i/V \ll 1$), można wówczas zastosować wzór przybliżony $\ln(1 - x) \approx -x$:

$$\ln q \approx - \sum_{i=1}^N p_i \quad (3.3)$$

Natomiast udział objętościowy produktów przemiany wynosi:

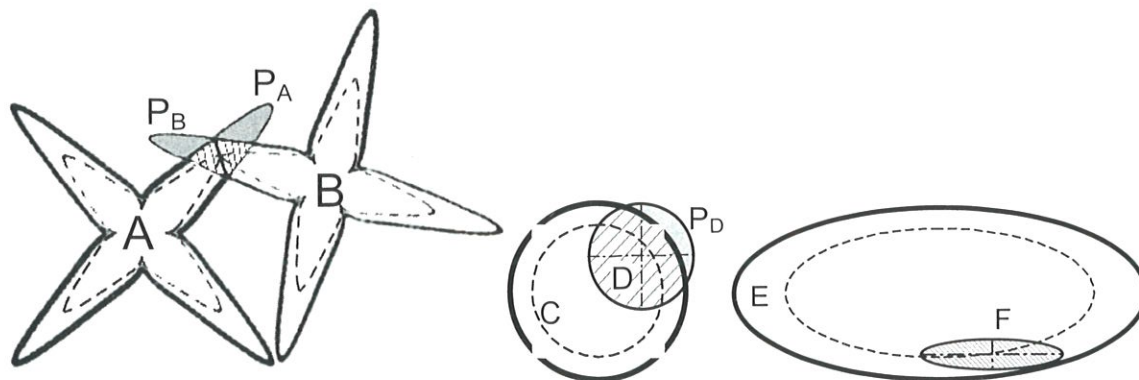
$$v_s = 1 - q \approx 1 - e^{-\sum_{i=1}^N p_i} \quad (3.4)$$

co jest zgodne z przedstawionym wcześniej zapisem równań (2.1) oraz (2.2).

Jeżeli więc znane będą wielkości czynnych objętości geometrycznych poszczególnych cząstek, to po podstawieniu, w postaci (3.1), ich sumy do (3.4) otrzyma się równanie kinetyczne dla wzrostu niekołmogorowskiego (jednak pod warunkiem spełnienia postulatów P1–P3, czyli dla małych cząstek z równomiernym losowym rozmieszczeniem w przestrzeni analizowanej).

Określmy prawdopodobieństwo powstania fantomu, czyli możliwość ekranowania strefy szybkiego wzrostu na powierzchni jednej cząstki przez inną powierzchnię, która ma mniejszą prędkość wzrostu liniowego.





Rysunek 3.2. Schemat oddziaływania powierzchni ziaren i możliwości generowania fantomów w miejscu kontaktu dwóch cząstek.

Niech punkt O na powierzchni obszaru geometrycznego cząstki przerastającej (2) znajduje się w odległości x od powierzchni cząstki blokującej (1), jak na rysunku 3.3. Przyjmijmy, że prędkość migracji granicy cząstki 1 w tym punkcie wynosi u_1 , a na powierzchni cząstki 2 przed frontem wzrostu jest równa u_2 . Przyjmijmy również, że moduł wektora u_2 jest większy, niż moduł u_1 . W takim punkcie wolniejsza powierzchnia zależnie od kierunków wzrostu (kąt α na tym rysunku) może ekranować wzrost powierzchni szybkiej.

Powstanie fantomu w okresie czasu $\delta\tau$ będzie możliwe, jeżeli odległość ta jest mniejsza niż wartość krytyczna:

$$\delta x = (u_2 - u_1)\delta\tau \quad (3.5)$$

Warunek ten jest konieczny, ale nie dostateczny. Prawdopodobieństwo ekranowania może zostać określone na podstawie relacji geometrycznych. Ekranowanie ma miejsce, gdy punkt końcowy wektora $u_2 \cdot \delta\tau$ trafia na powierzchnię odcinka kuli ABC, pokazanego na rysunku 3.3 linią przerywaną, a prawdopodobieństwo tego jest równe stosunkowi pola powierzchni odcinka ABC do pola powierzchni kuli. Ponieważ wysokość łuku odcinka ABC (rysunek 3.3) wynosi:

$$h = (u_2 - u_1)\delta\tau - x$$

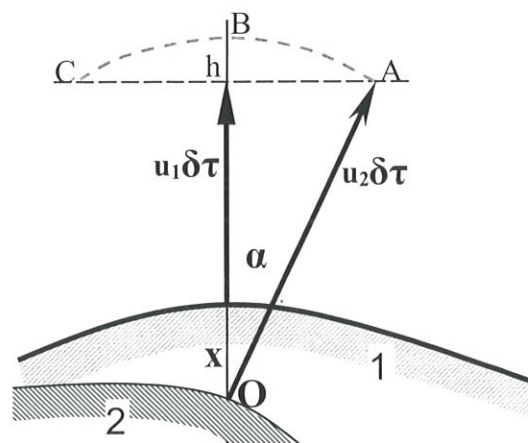
a pole powierzchni sferycznej odcinka ABC:

$$F = 2\pi u_2 \delta\tau h = 2\pi u_2 \delta\tau ((u_2 - u_1)\delta\tau - x)$$

to prawdopodobieństwo powstania fantomu w tym punkcie wynosi:

$$p_O = \frac{(u_2 - u_1)\delta\tau - x}{2u_2\delta\tau} \quad (3.6)$$

Wprowadzimy teraz funkcję S, której wartością $S(u)$ jest względne pole powierzchni czynnych obszarów geometrycznych zbioru cząstek, wzrost na której odbywa się z prędkością nie większą niż u. Jeżeli zastosować oznaczenia u_{min} i u_{max} odpowiednio dla największej i najmniejszej prędkości liniowej wzrostu na



Rysunek 3.3. Schemat do określenia prawdopodobieństwa powstania powierzchni ekranowanej w miejscu kontaktu dwóch cząstek.

powierzchni cząstek, to $S(u_{min}) = S(0) = 0$, zaś wartość $S(u_{max}) = S(+\infty)$ określi ogólną powierzchnię wszystkich czynnych objętości geometrycznych rosnących cząstek. Jeżeli istnieje pochodna tej funkcji:

$$S'(u) = \frac{dS(u)}{du}$$

to za jej pomocą można łatwo obliczyć wielkość powierzchni, prędkość migracji granicy na której znajduje się w zakresie od u do $u+du$:

$$dS(u) = S'(u) \cdot du \quad (3.7)$$

oraz całkowaniem określić wartość samej funkcji

$$S(u) = \int_{u_{min}}^u S'(u) du \quad (3.8)$$

Warto zwrócić uwagę na to, że funkcja $F(u) = S(u)/S(u_{max})$ może być interpretowana jako dystrybucja zmiennej losowej u (czyli prędkości migracji granicy na powierzchni czynnych obszarów geometrycznych wszystkich cząstek), a wtedy $f(u) = S'(u)/S(u_{max})$ jest gęstością prawdopodobieństwa.

Przyrost czynnej objętości geometrycznej na tej

powierzchni w czasie $\delta\tau$:

$$\delta\Omega(u) = (u S'(u) du) \delta\tau$$

Za pomocą funkcji S' można określić czynną objętość geometryczną i prędkość jej wzrostu w funkcji czasu τ :

$$\Omega = \int_0^\tau \left(\int_S u ds \right) dt = \int_0^\tau \left(\int_{u_{min}}^{u_{max}} u S'(u) du \right) dt \quad (3.9)$$

W wyniku ekranowania część powierzchni obszarów geometrycznych rosnących cząstek przestaje być czynną (w sensie definicji na początku tego rozdziału). Staje się ona powierzchnią fantomów. Określmy teraz prawdopodobieństwo tego zjawiska i związaną z tym szybkość zmiany pola czynnej powierzchni geometrycznej.

Prawdopodobieństwo tego, że dowolny punkt na powierzchni czynnego obszaru geometrycznej cząstki przerastającej (2) znajdzie się wewnątrz cienkiej warstwy o grubości dx pod powierzchnią czynnego obszaru geometrycznego cząstki blokującej (1), przemieszczającej się z prędkością w zakresie u_1 do u_1+du_1 , z uwzględnieniem (3.7) wynosi:

$$dp(dx, u_1) = (S'(u_1) du_1) dx \quad (3.10)$$

Dla każdego punktu, który znajduje się w określonej powyżej warstwie, prawdopodobieństwo powstania fantomu wyraża równanie (3.6). Przy założeniu niezależności zdarzeń, prawdopodobieństwo powstania fantomu jest równe iloczynowi prawdopodobieństw (3.10) i (3.6):

$$dp_F(dx) = [S'(u_1) du_1] \frac{u_2 - u_1 - x/\delta\tau}{2u_2} dx$$

Całkowanie poprzedniego wyrażenia na całej grubości warstwy dx pozwala wyznaczyć prawdopodobieństwo ekranowania wzrostu powierzchni o większej prędkości przez powierzchnie blokujące, prędkości których znajduje się w zakresie u_1 do u_1+du_1 :

$$dp_F(\delta x) = \int_0^{\delta x} (S'(u_1) du_1) \frac{u_2 - u_1 - x/\delta\tau}{2u_2} dx$$

Granica górna całkowania (grubość maksymalna warstwy) zależy od $\delta\tau$ i wynika z nierówności (3.5):

$$dp_F(\delta x) = \frac{S'(u_1) du_1}{2u_2} \int_0^{(u_2 - u_1) \delta\tau} (u_2 - u_1 - x/\delta\tau) dx$$

$$dp_F(\delta x) = \frac{S'(u_1) du_1}{4u_2} (u_2 - u_1)^2 \delta\tau \quad (3.11)$$

Ponieważ część czynnej powierzchni geometrycznej cząstki przerastającej z prędkością u_2 może zostać

ekranowana jedynie przez bardziej wolną powierzchnie czynną, całkowanie równania (3.11) wystarczy przeprowadzić po prędkości u_1 w granicach u_{min} do u_2 :

$$p_F = \frac{\delta\tau}{4u_2} \int_{u_{min}}^{u_2} (u_2 - u_1)^2 S'(u_1) du_1 \quad (3.12)$$

Prawdopodobieństwo to określa ułamek czynnej powierzchni geometrycznej o prędkości migracji w granicach od u_2 do u_2+du_2 , która za okres czasu $\delta\tau$, na skutek ekranowania staje się powierzchnią fantomu:

$$p_F = \frac{[S'(u_2, \tau) - S'(u_2, \tau + \delta\tau)] \cdot du_2}{S'(u_2, \tau) \cdot du_2}$$

Oznacza to, że ze wzoru (3.12) można określić wysokość względnego zmniejszenia się, na skutek ekranowania, czynnej powierzchni geometrycznej cząstek, która przemieszcza się z prędkością liniową u_2 :

$$\frac{[S'(u_2, \tau) - S'(u_2, \tau + \delta\tau)] \cdot du_2}{S'(u_2, \tau) \cdot du_2} =$$

$$= \frac{\delta\tau}{4u_2} \int_{u_{min}}^{u_2} (u_2 - u_1)^2 S'(u_1) du_1$$

Z tego wzoru (pomijając dalej indeks dolny przy u_2) dla $\delta\tau \rightarrow 0$ otrzymujemy chwilową szybkość zmniejszania się logarytmu naturalnego pola czynnej powierzchni obszaru geometrycznego rosnących cząstek, którą będziemy dalej nazywać szybkością ekranowania:

$$\frac{\partial \ln S'(u)}{\partial \tau} = -\frac{1}{4u} \int_{u_{min}}^u (u - u_1)^2 S'(u_1) du_1 \quad (3.13)$$

Według przyjętych założeń dziedzina tej funkcji jest określona nierównością $u_1 < u$.

W ten sposób zostało otrzymane podstawowe równanie geometryczno-probabilistycznej teorii ekranowania, które pozwala podczas obliczenia ogólnej czynnej objętości geometrycznej rosnących cząstek produktów przemiany uwzględnić zjawisko ekranowania i powstanie obszarów-fantomów dla niekołmogorowskiego wzrostu małych i równomiernie losowo rozmieszczonych w przestrzeni cząstek. Równanie (3.13) wraz z innymi już opisanymi wyżej, tworzy model geometryczno-probabilistyczny kinetyki przemian fazowych. Model ten pozwala opisać zmiany pola niezablokowanej (czynnej) geometrycznej powierzchni wzrostu, objętości geometrycznej cząstek każdego ze składników struktury oraz zmiany udziału objętościowego poszczególnych składników struktury w czasie przemiany.

Tok postępowania podobny do opisanego wyżej w przypadku analizy wzrostu cząstek w przestrzeni dwu- i jednowymiarowej odpowiednio prowadzi do otrzymania następujących równań dla szybkości ekranowania (również dla $u_1 < u$):

$$\frac{\partial \ln S'(u)}{\partial \tau} = -\frac{u}{\pi} \int_{u_{min}}^u \left(\sqrt{1 - \left(\frac{u_1}{u}\right)^2} - \frac{u_1}{u} \arccos \frac{u_1}{u} \right) S'(u_1) du_1 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \ln S'(u)}{\partial \tau} = - \int_{u_{min}}^u (u - u_1) S'(u_1) du_1 \quad (3.15)$$

Jak widać z tych równań, wartość absolutna szybkości ekranowania w każdym przypadku maleje do zera wraz ze zmniejszaniem się do zera różnicy pomiędzy prędkością migracji powierzchni ekranowanej i powierzchni blokującej.

4. PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA TEORII STATYSTYCZNEJ EKRAHOWANIA

4.1. Przedstawienie funkcji $S'(u)$

W przypadku cząstek ścianowych oraz niektórych nieścianowych (na przykład kulistych) funkcje $S(u)$ i $S'(u)$ mogą mieć charakter nieciągły. Przeanalizujmy przypadek, kiedy w układzie rosną dwa rodzaje cząstek kulistych: z prędkością liniową u_1 i u_2 , odpowiednio. Jeżeli $u_1 < u_2$, to funkcję $S(u)$ można określić następująco:

$$S(u) = \begin{cases} 0 & \text{dla } u < u_1 \\ S_1 & \text{dla } u_1 \leq u < u_2 \\ S_1 + S_2 & \text{dla } u_2 \leq u \end{cases} \quad (4.1)$$

natomiast definicja jej pochodnej $S'(u)$ jest podobna do δ -funkcji Diraca:

$$S'(u) = \lim_{\Delta u \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \text{dla } u < u_1 \\ \frac{S_1}{\Delta u} & \text{dla } u_1 \leq u < u_1 + \Delta u \\ 0 & \text{dla } u_1 + \Delta u \leq u < u_2 \\ \frac{S_2}{\Delta u} & \text{dla } u_2 \leq u < u_2 + \Delta u \\ 0 & \text{dla } u_2 + \Delta u \leq u \end{cases} \quad (4.2)$$

gdzie S_1 i S_2 – powierzchnia ogólna obszarów geometrycznych wszystkich cząstek odpowiednio pierw-

szego i drugiego rodzaju.

Z takiej definicji wynika, że

$$\frac{\partial \ln S'_2}{\partial \tau} = \frac{\partial \ln S_2}{\partial \tau} \quad (4.3)$$

W niektórych zadaniach konieczne będzie zastosowanie całkowania numerycznego. Opiszemy poniżej podstawowe zasady całkowania numerycznego opisanych równań modelowych.

Zakres całkowania po stronie prawej równania (3.13) rozdzielimy na N zakresów o wielkości Δu_i . Całkowanie w zakresie u_{min} do u można zastąpić przez sumę całek o mniejszych zakresach:

$$\int_{u_{min}}^u (u - u_1)^2 S'(u_1) du_1 = \sum_{i=1}^N \int_{u_i}^{u_i + \Delta u_i} (u - u_1)^2 S'(u_1) du_1 \quad (4.4)$$

gdzie $u_{i+1} = u_i + \Delta u_i$, $u_1 = u_{min}$, $u = u_N + \Delta u_N$.

Jeżeli w takim rozbiciu na niewielkie odcinki Δu_i , na każdym z tych odcinków (u_i do $u_i + \Delta u_i$) wartość $S'(u) = \text{const}$, czyli nie zależy od u , to wtedy

$$\int_{u_i}^{u_i + \Delta u_i} (u - u_1)^2 S'(u_1) du_1 \approx S'(u_i) (u - u_i)^2 \Delta u_i \quad (4.5)$$

Oznacza to, że w przypadku braku możliwości całkowania analitycznego równania (3.13) w obliczeniach można zastosować następujący schemat różnicowy:

$$\frac{\partial \ln S'(u)}{\partial \tau} \approx -\frac{1}{4u} \sum_{i=1}^N (u - u_i)^2 S'(u_i) \Delta u_i \quad (4.6)$$

Zmiana logarytmu funkcji $S'(u)$ za niewielki odcinek czasowy $\Delta \tau$:

$$\Delta \ln S'(u) = -\frac{\sum_{i=1}^N (u - u_i)^2 S'(u_i) \Delta u_i}{4u} \Delta \tau + o(\Delta \tau) \quad (4.7)$$

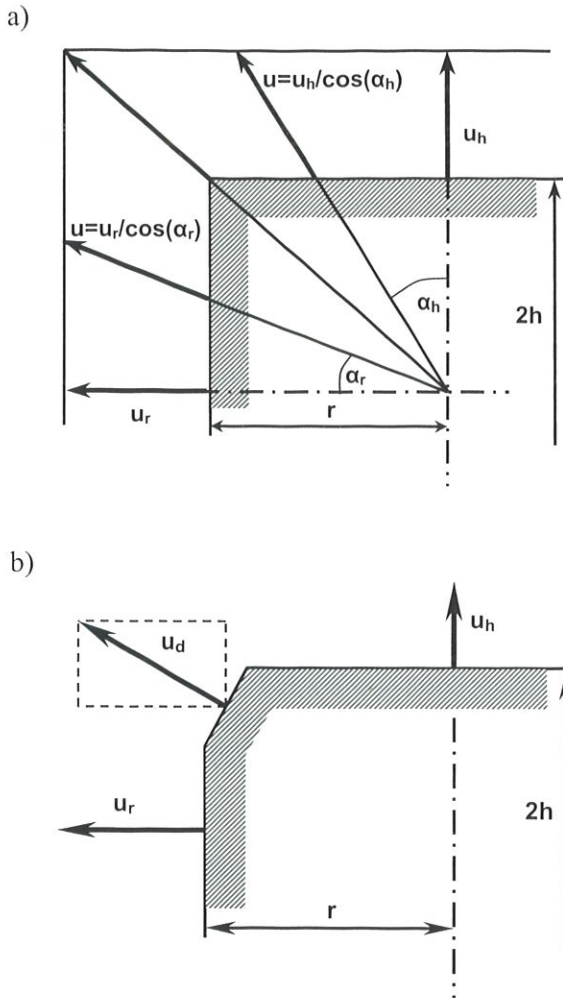
Z tego wzoru, biorąc pod uwagę (4.3), otrzymujemy

$$\Delta S(u) = -S(u) \left(1 - \exp \left(-\frac{\sum_{i=1}^N (u - u_i)^2 S'(u_i) \Delta u_i}{4u} \Delta \tau \right) \right) \quad (4.8)$$

4.2. Cząstki o kształcie walcowym

Rozpatrzmy wzrost cząstek o kształcie walcowym. Niech wysokość takich cząstek $2h$ wzrasta z prędkością liniową $2 \cdot u_n$, a promień r z prędkością liniową u_r . Formalnie rozkład prędkości wzrostu na powierzchni

cząstek o takim kształcie można przedstawić na dwa sposoby tak, jak jest to pokazane na rysunku 4.1. Według wariantu pierwszego na powierzchni cząstek można wydzielić dwie strefy wzrostu, w każdej z których moduł wektora prędkości zależy od kierunku. Schemat ten wraz z odpowiednimi równaniami został przedstawiony na rysunku 4.1a. Jeżeli osie walców są równoległe względem siebie w przestrzeni, schemat ten jest zgodny z postulatem Kołmogorowa o jednoli-



Rysunek 4.1. Schematy rozkładu prędkości wzrostu na powierzchni cząstek walcowych: a) dwie strefy, moduł prędkości zależy od kierunku wektora; b) trzy strefy o prędkościach stałych.

tości prędkości wzrostu.

W ujęciu niniejszej pracy wygodniej jest, natomiast, skorzystać ze schematu bardziej naturalnego, zgodnie z którym na powierzchni cząstek można wydzielić 3 strefy wzrostu, jak to przedstawione na rysunku 4.1b. W strefie pierwszej – na powierzchni bocznej walca – ma miejsce wzrost promieniowy o prędkości u_r . Prędkość wzrostu w drugiej strefie – na obu powierzchniach czołowych – jest równa u_h . Strefa trzecia zapewnia ciągłość połączenia dwu pierwszych, płaskiej i walcowej, i znajduje się na ich granicy. Składowe wektora wzrostu na tej powierzchni

łączącej są równe prędkościom wzrostu promieniowego i podłużnego, a moduł tego wektora:

$$u_d = \sqrt{u_r^2 + u_h^2} \quad (4.9)$$

Długość takiej strefy na jednostkę objętości materiału (przy braku ekranowania) jest równa długości krawędzi wszystkich cząstek walcowych:

$$L = 4N\pi r \quad (4.10)$$

gdzie N – średnia liczba cząstek przypadająca na jednostkę objętości układu, czyli gęstość cząstek.

Powierzchnia tej strefy granicznej jest proporcjonalna jej szerokości Δd :

$$S_d = L \Delta d \quad (4.11)$$

W obliczeniach przyjmujemy, że szerokość tej strefy jest znikoma ($\Delta d \rightarrow 0$), więc nie ma wpływu na zmianę objętości geometrycznej cząstek. Korzystając z powyższych założeń do opisu wzrostu cząstek możemy zastosować formułę (4.2).

Kiedy wzrost jest ekranowany, zwiększenie powierzchni strefy granicznej ze wzrostem promienia walca ujmuje relacja

$$\frac{\partial \ln S_d}{\partial \ln r} = 1 \quad (4.12)$$

Podobna relacja istnieje dla powierzchni czołowych cząstek walcowych:

$$\frac{\partial S_h}{\partial r} = L \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial \ln S_r}{\partial \ln r} = 1 \quad (4.14)$$

oraz

$$\frac{\partial S_r}{\partial h} = L \quad (4.15)$$

Prędkość wzrostu liniowego w strefie granicznej jest zawsze wyższa niż dla wzrostu czołowego lub promieniowego. Dlatego jest ona blokowana przez te dwie strefy, więc na podstawie bazowego równania geometryczno-probabilistycznej teorii ekranowania (3.13) możemy zapisać:

$$\frac{\partial \ln S'(u_d)}{\partial \tau} = - \frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h}{4u_d} \quad (4.16)$$

skąd z uwzględnieniem (4.3):

$$\frac{\partial \ln S_d}{\partial \tau} = - \frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h}{4u_d} \quad (4.17)$$

Określimy teraz pełną pochodną po czasie, biorąc

pod uwagę (4.12):

$$\frac{d \ln S_d}{d\tau} = \frac{\partial \ln S_d}{\partial \ln r} \frac{d \ln r}{dt} - \frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h}{4u_d}$$

$$\frac{d \ln S_d}{d\tau} = \frac{1}{\tau} - \frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h}{4u_d} \quad (4.18)$$

Z uwzględnieniem (4.11) poprzednie wyrażenie można przekształcić do postaci:

$$\frac{d \ln L}{d\tau} = \frac{1}{\tau} - \frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h}{4u_d} \quad (4.19)$$

Zależnie od relacji pomiędzy prędkościami wzrostu czołowego i promieniowego cząstki mogą mieć kształt płytek ($u_h < u_r$) lub włókien ($u_h > u_r$). Rozwiązanie dla każdego rodzaju cząstek ma swoje szczególności i zostanie przeprowadzone oddzielnie.

4.2.1. Ekranowany wzrost włókien

Cząstki mają kształt włókien czy prętów, kiedy prędkość wzrostu liniowego na powierzchniach czołowych jest wyższa, niż prędkość wzrostu promieniowego na powierzchni walcowej. Dla takich cząstek ekranowanie nie istnieje na powierzchni walcowej, natomiast powinno zostać uwzględnione dla powierzchni czołowej:

$$\frac{\partial \ln S'(u_h)}{\partial \tau} = - \frac{(u_h - u_r)^2 S_r}{4u_h} \quad (4.20)$$

Uwzględniając relację (4.3), otrzymujemy

$$\frac{\partial \ln S_h}{\partial \tau} = - \frac{(u_h - u_r)^2 S_r}{4u_h} \quad (4.21)$$

Pełna pochodna po czasie wielkości powierzchni płaskiej z uwzględnieniem (4.13) wyniesie:

$$\frac{dS_h}{d\tau} = u_r L - \frac{(u_h - u_r)^2}{4u_h} S_h S_r \quad (4.22)$$

Wzrost promieniowy powierzchni walcowej cząstek o kształcie wydłużonym nie jest blokowany, dlatego pełną pochodną wielkości tej powierzchni po czasie określamy na podstawie równań (4.14) i (4.15):

$$\frac{dS_r}{d\tau} = \frac{S_r}{\tau} + Lu_h \quad (4.23)$$

W celu obliczenia wielkości powierzchni każdej ze stref na powierzchni objętości geometrycznej włókien w zależności od czasu trzeba znaleźć rozwiązanie układu trzech równań: (4.19), (4.22) oraz (4.23). Rozwiązanie tego układu można uzyskać za pomocą całkowania numerycznego.

Poprzez całkowanie równania (4.19) na odcinku τ do $\tau + \Delta\tau$:

$$\int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} d \ln L = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \frac{dt}{t} - \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h}{4u_d} dt \quad (4.24)$$

uzyskujemy równanie różnicowe:

$$L(\tau + \Delta\tau) = L(\tau) \frac{\tau + \Delta\tau}{\tau} e^{-\frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h \Delta\tau}{4u_d}} \quad (4.25)$$

Na podstawie schematów różnicowych uzyskanych wg równań (4.13) i (4.21), odpowiednio:

$$\Delta S_h = u_r L \Delta\tau \quad (4.26)$$

$$S_h(\tau + \Delta\tau) = S_h(\tau) e^{-\frac{(u_h - u_r)^2 S_r \Delta\tau}{4u_h}} \quad (4.27)$$

otrzymujemy dla równania (4.22) następujący wzór obliczeniowy

$$S_h(\tau + \Delta\tau) = u_r L \Delta\tau + S_h(\tau) e^{-\frac{(u_h - u_r)^2 S_r \Delta\tau}{4u_h}} \quad (4.28)$$

Schemat różnicowy dla równania (4.23):

$$S_r(\tau + \Delta\tau) = S_r(\tau) \frac{\tau + \Delta\tau}{\tau} + u_h L \Delta\tau \quad (4.29)$$

Ponieważ na samym początku przemiany z powodu niewielkiej ilości powierzchni blokującej efekt ekranowania może być pominięty, to dla $t \rightarrow 0$ nieokreśloności typu 0/0 w równaniach (4.25) i (4.29) można rozwiązać w sposób następujący:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{L}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{4\pi r N}{\tau} = 4\pi N u_r \quad (4.30)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{S_r}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{2\pi r^2 N}{\tau} = 2\pi N u_r^2 \tau \quad (4.31)$$

W ten sposób otrzymano układ równań różnicowych (4.25), (4.28) i (4.29), rozwiązanie którego na wybranej siatce czasowej pozwoli modelować zmiany w czasie wielkości powierzchni czołowej i walcowej, jak również długość strefy granicznej na powierzchni objętości geometrycznej cząstek włóknistych. Przykłady modelowania, wykonanego z wykorzystaniem przedstawionego wyżej układu równań zostaną przedstawione poniżej.

4.2.2. Ekranowany wzrost cząstek płytkowych

Cząstki będą miały kształt dysków czy płytek, kiedy prędkość wzrostu liniowego na powierzchniach czołowych jest mniejsza, niż prędkość wzrostu pro-

mieniowego na powierzchni walcowej. Dla takich cząstek ekranowanie nie istnieje na powierzchni czołowej, natomiast powinno zostać uwzględnione ekranowanie powierzchni bocznej walców (wzrost promieniowy):

$$\frac{\partial \ln S'_r(u_r)}{\partial \tau} = -\frac{(u_r - u_h)^2 S_h}{4u_r} \quad (4.32)$$

Ze względu na relację (4.3), otrzymujemy:

$$\frac{\partial \ln S_r}{\partial \tau} = -\frac{(u_r - u_h)^2 S_h}{4u_r} \quad (4.33)$$

Pełna pochodna po czasie wielkości powierzchni walcowej z uwzględnieniem (4.14) i (4.15) wyniesie:

$$\frac{dS_r}{d\tau} = \frac{S_r}{\tau} + Lu_h - \frac{(u_r - u_h)^2}{4u_r} S_r S_h \quad (4.34)$$

Wzrost powierzchni czołowych w cząstkach płytkowych nie jest ekranowany. Dlatego pochodną ich powierzchni określamy z równania (4.13):

$$\frac{dS_h}{d\tau} = u_r L \quad (4.35)$$

W celu wyliczenia wielkości powierzchni każdej ze stref na powierzchni objętości geometrycznej cząstek płytkowych w zależności od czasu trzeba rozwiązać układ trzech równań różniczkowych: (4.19), (4.34) oraz (4.35). Układ ten rozwiązujemy, wykorzystując całkowanie numeryczne.

Pomijamy tu wyprowadzenie równań różnicowych, ponieważ proces ten jest podobny do rozwiązania przedstawionego w poprzednim rozdziale. Wynik tego rozwiązania:

$$\begin{cases} S_r(\tau + \Delta\tau) = S_r(\tau) \frac{\tau + \Delta\tau}{\tau} e^{-\frac{(u_r - u_h)^2 S_h \Delta\tau}{4u_r}} + u_h L \Delta\tau \\ S_h(\tau + \Delta\tau) = u_r L \Delta\tau \\ L(\tau + \Delta\tau) = L(\tau) \frac{\tau + \Delta\tau}{\tau} e^{-\frac{(u_d - u_r)^2 S_r + (u_d - u_h)^2 S_h \Delta\tau}{4u_d}} \end{cases} \quad (4.36)$$

Przykłady modelowania przeprowadzonego z wykorzystaniem układów równań różnicowych zostały pokazane na rysunku 4.2. W poszczególnych przykładach wykorzystuje się jednakową gęstość cząstek $N = 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Jeżeli prędkość liniowa wzrostu w każdej ze stref jest stała, ogólna objętość geometryczna wszystkich cząstek wyniesie:

$$\Omega = 2N\pi u_r^2 u_h \tau^3 \quad (4.37)$$

W przeprowadzonych eksperymentach obliczeniowych, niezależnie od smukłości cząstek, założono jed-

nakową kinetykę wzrostu nieekranowanego objętości geometrycznej, a mianowicie dla każdego wariantu $2N\pi u_r^2 u_h = 1 \text{ s}^{-3}$. Relacja ta będzie spełniona, jeżeli dla dowolnych wartości dodatnich parametru k prędkości wzrostu liniowego w kierunku osi oraz w kierunku promieniowym będą równe, odpowiednio:

$$u_h = \frac{k^2}{\sqrt[3]{2\pi N}} \approx 5,42 \cdot 10^{-3} k^2, \text{ cm/s} \quad (4.38)$$

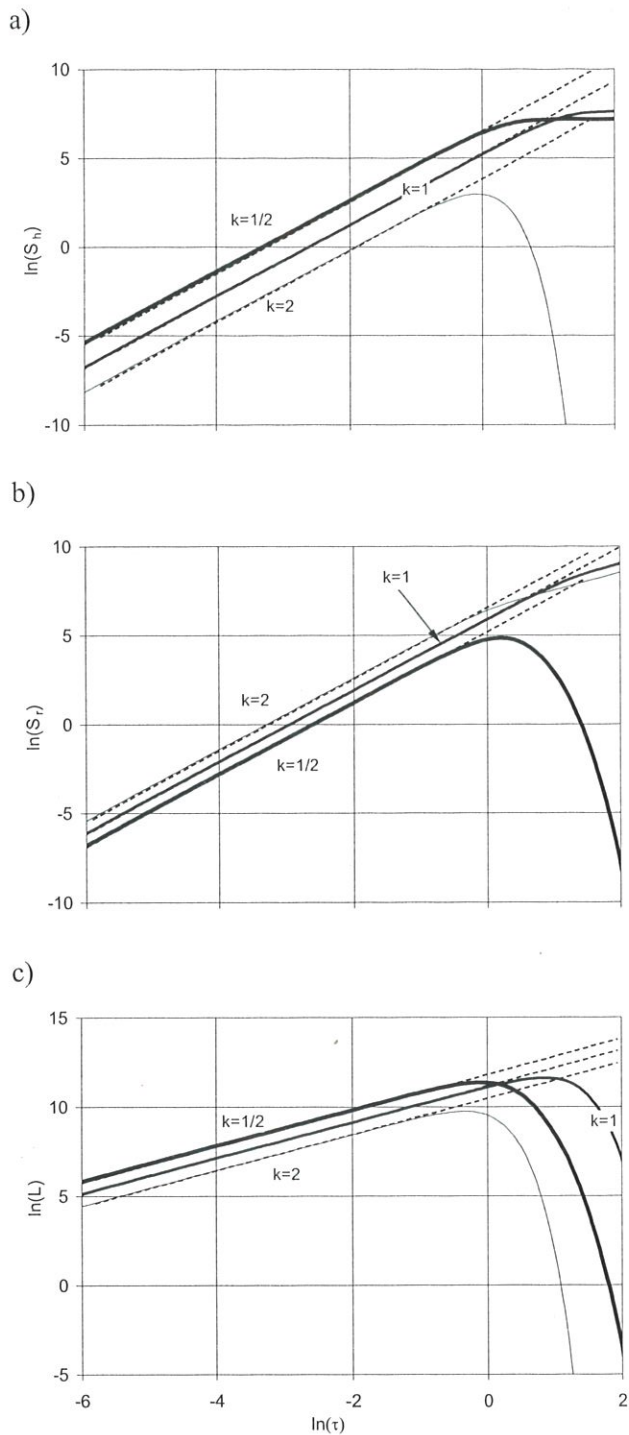
$$u_r = \frac{1}{k\sqrt[3]{2\pi N}} \approx \frac{5,42 \cdot 10^{-3}}{k}, \text{ cm/s} \quad (4.39)$$

Wartości współczynnika k zastosowane w poniższych przykładach, jak również odpowiednie wartości prędkości liniowej wzrostu osiowego, promieniowego oraz „po przekątnej” przedstawiono w tabeli 4.1. Dla takich prędkości wzrostu smukłość cząstek walcowych mierzona stosunkiem wartości ich wysokości (H) do średnicy (D) wyniesie k^3 .

Na rysunku 4.2 przedstawiono zmiany logarytmów wielkości powierzchni strefy wzrostu promieniowego (a), strefy płaskiego wzrostu czołowego (b) oraz logarytmu długości strefy granicznej (c), jako funkcji logarytmu czasu przemiany. Wykresy te zostały przygotowane na podstawie modelowania numerycznego dla cząstek trzech rodzajów: równoosiowych ($k = 1$, $H/D = 1$), płytkowych ($k = 1/2$, $H/D = 1/8$) oraz dla włókien ($k = 2$, $H/D = 8$). Liniami przerywanymi na tych rysunkach pokazano przebieg tych samych zmiennych dla wzrostu nieekranowanego, kiedy osie cząstek są wzajemnie równoległe w przestrzeni (kołmogorowski wzrost).

Dla cząstek smukłych ekranowanie powoduje całkowite zablokowanie wzrostu podłużnego, o czym świadczy zmniejszenie wartości $\ln(S_h)$ na rysunku 4.2a, jak również hamuje wzrost w kierunku promieniowym, o czym świadczy odchylenie wykresu $\ln(S_r)$ od linii prostej na rysunku 4.2b.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku wzrostu cząstek płytkowych. Tu ekranowanie blokuje wzrost promieniowy (zmniejszenie wartości $\ln(S_r)$ na rysunku 4.2b), oraz powoduje stabilizację wzrostu osiowego (odcinek poziomy na wykresie $\ln(S_h)$ w części prawej na rysunku 4.2a). W przypadku cząstek równoosiowych ($H = D$) obserwuje się jedynie zahamowanie wzrostu promieniowego (odchylenie wykresu $\ln(S_r)$ od linii prostej) oraz stabilizacja wzrostu osiowego (odcinek poziomy na wykresie $\ln(S_h)$). W każdym z przeanalizowanych zadań ekranowanie blokuje wzrost strefy granicznej. W przypadku cząstek równoosiowych zmniejszenie długości strefy przejściowej na krawędzi występuje później, niż w przypadku innych cząstek.



Rysunek 4.2. Logarytmy wielkości powierzchni strefy wzrostu osiowego (a) i promieniowego (b) oraz logarytmy długości strefy przejściowej (c) w funkcji logarytmu czasu przemiany dla cząstek o różnej smukłości (liczby obok linii - wartości współczynnika k , smukłość cząstek (H/D) - patrz tablica 4.1).

4.2.3. Kinetyka wzrostu objętości

Objętość geometryczną cząstek o kształcie walcowym można określić za pomocą całkowania numerycznego. Na podstawie wzorów (3.9) i (4.2)

$$\Omega(\tau + \Delta\tau) = \Omega(\tau) + (S_r u_r + S_h u_h) \Delta\tau \quad (4.40)$$

Tablica 4.1. Parametry geometrii cząstek o kształcie walcowym oraz prędkości liniowe stref.

Współczynnik, k	H/D	Prędkość liniowa wzrostu, cm/s		
		u_h	u_r	u_d
1/4	1/64	$3,39 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
0,794	1/16	$8,53 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$
1/2	1/8	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$
0,630	1/4	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$8,60 \cdot 10^{-3}$	$8,87 \cdot 10^{-3}$
1	1	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$7,66 \cdot 10^{-3}$
1,587	4	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
2	8	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$
2,520	16	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$
4	64	$8,67 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$8,67 \cdot 10^{-2}$

Zależność udziału objętościowego cząstek od czasu przedstawia równanie (2.1).

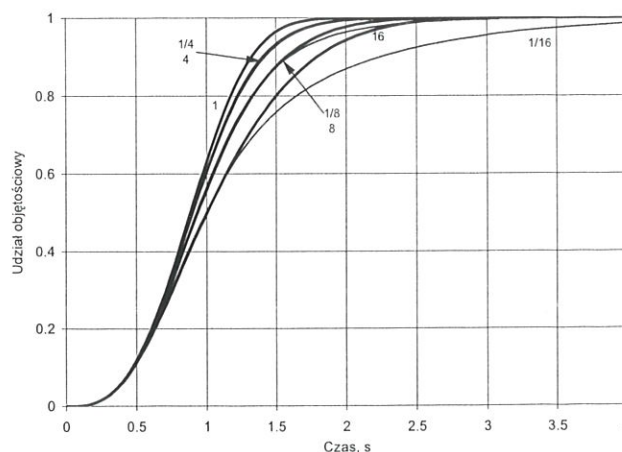
Na rysunku 4.3 przedstawiono kinetykę wzrostu cząstek o kształcie walcowym i różnej smukłości, parametry których zestawiono w tablicy 4.1. Jak pokazano na tym rysunku, wzrost rzeczywisty cząstek w wyniku ekranowania jest hamowany w tym większym stopniu, im bardziej smukłość cząstek odchyła się od jedynki, tj. im większe jest zróżnicowanie prędkości wzrostu liniowego na powierzchni ekranowanej i blokującej.

W przypadku wzrostu zorientowanego, kiedy osie wszystkich cząstek w przestrzeni są równoległe, cząstki walcowe spełniają wszelkie wymagania wzrostu kołmogorowskiego. Oznacza to, że kinetyka wzrostu równoległego powinna przebiegać zgodnie z równaniem Kołmogorowa w następującej postaci szczególowej:

$$v_K(\tau) = 1 - e^{-2N\tau u_r^2 u_h \tau^3} \quad (4.41)$$

ponieważ przy takim wzroście żadna z powierzchni nie może zostać zablokowana.

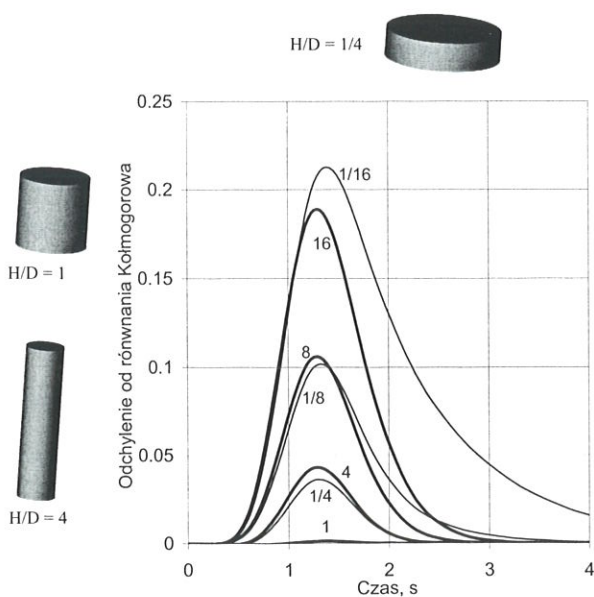
Jeżeli cząstki nadal są równomiernie rozłożone w



Rysunek 4.3. Kinetyka wzrostu udziału objętościowego cząstek walcowych: linie cienkie - cząstki płytkowe, linie pogrubione - cząstki wydłużone, liczby na wykresie - smukłość H/D .

przestrzeni, ale kierunek ich osi jest przypadkowy, to wzrost ich rzeczywistego udziału objętościowego na skutek ekranowania zostanie wyhamowany w porównaniu z wartością otrzymaną z równania (4.41). Na rysunku 4.4 zestawiono różnice (opóźnienia) pomiędzy udziałami objętościowymi cząstek walcowych o różnej smukłości rosnących z losową orientacją osi w przestrzeni (model proponowany), a udziałem objętościowym cząstek przy ich równoległym wzroście. W ostatnim przypadku dla rozpatrywanego zadania, kinetyka przemiany nie zależy od smukłości cząstek (od k i H/D). Jak pokazano na tym rysunku, nawet dla cząstek równoosiowych ($H/D = 1$) istnieje niewielkie opóźnienie wzrostu w odniesieniu do wzrostu kołmogorowskiego. Różnice te są tym większe, im bardziej smukłość cząstek różni się od jedynki, tj. im większe jest zróżnicowanie prędkości wzrostu na powierzchni cząstek. Porównanie rysunków 4.3 i 4.4 wykazuje, że różnice są maksymalne, gdy w przypadku wzrostu równoległego pozostaje jeszcze ok. 10% nieprzemienionej fazy macierzystej.

Efekt ekranowania staje się zauważalny tym wcześniej, im bardziej jest zróżnicowana prędkość wzrostu na powierzchni cząstek. Dla cząstek smukłych i cienkich płytek (H/D odpowiednio 64 i $1/64$) odchylenie od kinetyki kołmogorowskiego udziału objętościowego jest widoczne już wtedy, gdy ilość produktów przemiany wynosi 2 do 10%, a dla cząstek mniej zróżnicowanych (H/D równa się 4 i $1/4$) – dopiero gdy sięga 50 do 75%.



Rysunek 4.4. Różnice pomiędzy udziałem objętościowym cząstek w przypadku ich kołmogorowskiego (równoległe osie) i niekołmogorowskiego (losowy kierunek osi) wzrostu; liczby na wykresie – smukłość cząstek (H/D).

5. PODSUMOWANIE

Opracowano model analityczny pozwalający na uwzględnienie efektu ekranowania podczas wzrostu cząstek o dowolnym kształcie ze zróżnicowaną prędkością liniową wzrostu. Ze względu na stopień złożoności zadania najbardziej bliską do rozwiązań zaproponowanych w niniejszej pracy ze znanych dotychczas jest metoda wykorzystana przez Szepilova i Baika (1994). Niestety w pracy tej, jak podkreślają jej autorzy, uzyskano jedynie *przybliżenie granicy górnej* oceny udziału objętościowego nieprzemienionej fazy macierzystej. Metoda jej obliczenia wymaga wykonania dwu serii numerycznych symulacji komputerowych dla uzyskania dwóch wariantów tej oceny diagramu kinetycznego. Jeden z wariantów uwzględnia jedynie możliwość ekranowania bezpośredniego pierwszego rzędu. Oznacza to, że w eksperymencie pod uwagę jest brane jedynie prawdopodobieństwo ekranowania punktu O od jego zajęcia przez agresora A w wyniku blokowania wzrostu tego cząstki przez cząstka blokującą B. Okres czasu modelowania rozpoczyna się od zarodkowania, a kończy się w momencie, kiedy punkt O mógł by zostać zajęty przez agresora A. W drugim z wariantów dodatkowo przyjmuje się możliwość tak zwanego blokowania drugiego rzędu. Sedno tego zjawiska polega na tym, że w modelowaniu zostaje uwzględniony efekt wyższego rzędu, a mianowicie to, że ekranowanie rzędu pierwszego może być zatrzymane, gdy trzecia cząstka C blokuje wzrost cząstki blokującej B. Jeżeli wyniki modelowania otrzymane za pomocą każdego z tych wariantów są zbliżone, przyjmuje się, iż mogą one zostać potraktowane, jako ocena górna udziału objętościowego nieprzemienionej fazy macierzystej. W przypadku dużej różnicy wyników modelowania w obu wariantach można z nich korzystać jedynie jako z oceny półilościowej lub jakościowej. Shepilov i Baik (1994) zaznaczają, że drogą ku uzyskaniu rozwiązania w takiej sytuacji może być uwzględnienie ekranowania wyższych rzędów. Ponadto zaznaczono, że metoda otrzymania *granicy dolnej oceny* udziału objętościowego nieprzemienionej fazy macierzystej na razie nie istnieje.

W pracy niniejszej został zaprezentowany model ogólny. Rozwiązanie zaproponowanego zbioru równań modelowych umożliwia otrzymanie dokładnego rozwiązania (analitycznego lub numerycznego) zadania ekranowania.

Z opracowanego równania bazowego statystycznej teorii ekranowania (3.13), jak również z wykonanych przykładów modelowania wynika, że intensywność ekranowania wzrasta wraz ze zwiększeniem zróżnicowania prędkości wzrostu powierzchni ekranowanej i blokującej.



Wykazano, że w sytuacjach, gdy różnica pomiędzy maksymalną i minimalną prędkością wzrostu liniowego na powierzchni cząstek nie jest duża, równanie Kolmogorowa pozwala uzyskać w miarę dokładną ocenę stopnia przemiany.

6. WNIOSKI

1. Na podstawie określenia prawdopodobieństwa powstania fantomów została opracowana statystyczna teoria ekranowania. Opisano sposób otrzymania równania szybkości ekranowania (chwilowej szybkości zmniejszania się logarytmu naturalnego pola czynnej powierzchni obszaru geometrycznego rosnących cząstek).
2. Przedstawiono równania szybkości ekranowania dla wzrostu jedno- (3.15), dwu- (3.14) i trójwymiarowego (3.13).
3. Przedstawiono przykład wykorzystania szybkości ekranowania dla modelowania wzrostu cząstek walcowych.

LITERATURA

- Andrienko, Y.A., Brilliantov, N.V., Krapivsky, P.L., 1992, Nucleation and growth in systems with many stable phases. *Physical Review A*, 45, 2263-2269.
- Avrami, M., 1939, Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *Journal of Chem. Phys.*, 7, 1103-1112.
- Avrami, M., 1940, Kinetics of Phase Change. II. Transformation - Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *Journal of Chem. Phys.*, 8, 212-224.
- Avrami, M., 1941, Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure. *Journal of Chem. Phys.*, 9, 177-184.
- Birnie III, D.P., Weinberg, M.C., 1996a, Shielding effects in 1-D transformation kinetics. *Physica A*, 223, 337-347.
- Birnie III, D.P., Weinberg, M.C., 1996b, Transformation kinetics in 1-D processes with continuous nucleation: comparison of shielding and phantom effects. *Physica A*, 230, 484-498.
- Birnie III, D.P., Weinberg, M.C., 2000, Development of anisotropic particle morphology in an isotropically transforming matrix. *Physica A*, 285, 279-294.
- Fraś, E., 1992, *Krystalizacja metali i stopów*. Warszawa, PWN.
- Humphreys, Hatherly, 1996, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Oxford, Pergamon.
- Johnson, W.A., Mehl, R.F., 1939, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Transaction Metallurgical Society AIME*, 135, 416-442.
- Kasuya, T., Ichikawa, K., Fuji, M., Bhadeshia, H.K.D.H., 1999, Real and Extended Volume in Simultaneous Transformations. *Materials Science and Technology*, 15, 471-473.
- Kędzierski, Z., 2003, *Przemiany fazowe w układach skondensowanych*. Wyd. AGH, Kraków.
- Longa, W., 1989, Zagadnienie modelowania funkcji źródła ciepła

krystalizacji. *Zeszyty naukowe AGH. Metalurgia i Odlewnictwo*. Z. 125, 103-113.

- Lusk, M., Jou, H.J., 1997, On the rule of additivity in phase transformation kinetics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28, 287-291.
- Pusztai, T., Gránásy, L., 1998, Monte Carlo simulation of first-order phase transformations with mutual blocking of anisotropically growing particles up to all relevant orders. *Physical Review B*, 57, 14110-14118.
- Ramos, R.A., Rikvold, P.A., Novotny, M.A., 1999, Test of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami picture of metastable decay in a model with microscopic dynamics. *Physical Review B*, 59, 9053-9069.
- Shepilov, M.P., Baik, D.S., 1994, Computer simulation of crystallization kinetics for the model with simultaneous nucleation of randomly-oriented ellipsoidal crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 171, 141-156.
- Weinberg, M.C., Birnie, D.P., 1996a, Avrami exponents for transformations producing anisotropic particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202, 290-296.
- Weinberg M.C., Birnie III D.P., 1996b, Transformation kinetics in one-dimensional processes with continuous nucleation: The effect of shielding. *Journal of Chemical Physics*, 105, 5138-5144.
- Weinberg M.C., Birnie III, D.P., Farias, V.F., 2002, Simulation of anisotropic particle shape development during 2D transformation. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 8318-8325.
- Weinberg, M.C., Birnie III, D.P., Shneidman, V.A., 1997, Crystallization kinetics and the JMAK equation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219, 89-99.
- Беленький, В.З., 1980, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. Москва, Наука.
- Колмогоров, А.Н., 1937, К статистической теории кристаллизации металлов. *Известия Академии Наук СССР. Серия математическая*, № 3, 355-359.

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

$S(u)$	względne pole powierzchni czynnych obszarów geometrycznych zbioru cząstek, prędkość migracji której jest nie większa niż u
$S'(u)$	pochodna funkcji $S(u)$ po prędkości u
u, u_1, u_2	prędkość migracji granicy rosnącej cząstki
V	objętość obszaru analizowanego
v_k	udział objętościowy jednego z produktów przemiany
v_S	udział objętościowy produktów przemiany
τ	czas
ω_i	absolutna objętość obszaru geometrycznego cząstki i
ω'_i	absolutna objętość czynnego obszaru geometrycznego cząstki i (bez fantomu)
Ω	względna objętość obszaru rozszerzonego (geometrycznego) wszystkich cząstek produktów przemiany
Ω_k	względna objętość obszaru rozszerzonego wszystkich cząstek jednego z produktów przemiany (składnika struktury)

Artykuł otrzymano 20 stycznia 2003 r.