

Рост кристаллов при спонтанной кристаллизации в неинерциальных системах в условиях космической станции и в условиях Земли на примере синтеза и роста кристаллов CrSi_2 из раствора-расплава Zn

© Е.В. Калашников^{1,2}, В.Н. Гурин², С.П. Никаноров², Л.И. Деркаченко², М.А. Яговкина²

¹ Московский государственный областной университет, Мытищи, Московская обл., Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ekevkalashnikov1@gmail.com

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Рассматривается влияние гравитационного поля Земли на рост кристаллов из раствора-расплава при спонтанной кристаллизации. Для этого принимается во внимание, что космическая станция (КС) и лаборатория на Земле, в которых протекают процессы кристаллизации, являются неинерциальными системами. Показано, что особенностью отличающей рост кристалла на Земле является давление в расплаве, вызванное реакцией опоры (третий закон Ньютона). Такое давление на КС отсутствует и это ведет к увеличению элементарного объема расплава, претерпевающего фазовый переход первого рода. В результате кристаллы на КС оказываются по размерам большими, чем те же кристаллы, выращенные на Земле. И они обладают избыточным напряжением, по величине равным отсутствующему на КС давлению опоры. Эта ситуация сопоставляется с экспериментальными данными по выращиванию кристаллов CrSi_2 из раствора-расплава в Zn системы Cr-Si-Zn .

Ключевые слова: спонтанная кристаллизация, расплав-раствор, неинерциальная система, реакция опоры, невесомость, несмачиваемость, химический потенциал.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48728.52ks

1. Введение

Эксперименты показывают, что кристаллизация в условиях невесомости (космической станции, КС) и в условиях Земли значительно отличаются [1–8]. В частности отмечается существенное влияние условий невесомости [4] на форму выращенных кристаллов на форму кристаллов таких как CrSi_2 [1,2], ^4He [5] и InGaSb [7].

Причиной такого различия являются особенности, связанные с доставкой вещества к растущему кристаллу. Одной из возможных таких причин для синтеза и спонтанной кристаллизации (массовой кристаллизации) на КС (невесомость) является отсутствие конвективного движения в жидкости [9], вызванного неоднородным распределением температуры (градиент температуры) [10]. Но здесь будет массоперенос, вызванный градиентом химического потенциала, который определяется „разностью“ одного и того же вещества в разных точках расплава. Температура и состав расплава являются хорошо контролируемыми параметрами. Однако, зависимость химического потенциала от давления в условиях Земли и КС неочевидна. Также неочевидно, что означает давление в расплаве в случае зарождения кристаллов и их роста.

Важные результаты экспериментов по синтезу и появлению кристаллов CrSi_2 при спонтанной кристал-

лизации в растворе-расплаве в системы [1] показали следующее. Микрорасплавы, выращенные в условиях невесомости (*a*) имеют изометрическую форму (размеры кристаллов вдоль трех направлений приблизительно равны) $\sim 600 \mu\text{m}$. Эти кристаллы в 1.5–2 раза превышают размеры кристаллов того же соединения, выращенного в условиях Земли ($\sim 300 \mu\text{m}$); (*b*) имеют увеличенное число граней; (*c*) по составу отличаются от стехиометрического; (*d*) микротвердость в условиях невесомости — $H_V = 1200 \pm 150$, а в условиях Земли — $H_N = 1450 \pm 150 \text{ GPa}$.

Эти факты, в частности, (*a*) и (*d*), указывают на два очень важных свойства кристаллов, выращенных в условиях невесомости. Кристаллы, выросшие в условиях невесомости и помещенные в условия Земли (*i*) оказываются в напряженном состоянии, (*ii*) имеют больше дефектов (чем кристаллы, выросшие в условиях Земли).

Влияние „весомости“ и „невесомости“ на процесс образования и рост кристаллов не вполне ясен. Земля и Космическая станция, в общем, являются неинерциальными системами. Поэтому необходимо уточнить понятие явления весомости и невесомости и как эти явления проявляют себя в условиях роста кристаллов. В обоих случаях (Земли и КС) капсулы с расплавом, в котором возникают и растут кристаллы, находятся, в

общем, в неинерциальных системах отсчета. Поэтому необходимо учесть поведение вещества в таких системах отсчета.

2. Влияние неинерциальной системы отсчета на условия кристаллизации

2.1. Общий случай

Космическая станция (КС) вращается вокруг Земли с постоянной угловой скоростью ω на расстоянии $|\mathbf{r}_{ES}|$ от центра Земли до КС и является неинерциальной системой. Уравнение движения центра масс расплава в капсуле, закрепленной на КС следующее [11,12]:

$$m(d^2\mathbf{r}_c/dt^2) = \mathbf{R} + \mathbf{F} - m(d^2\mathbf{r}_{ES}/dt^2) - m[\omega[\omega\mathbf{r}_c]] - 2m[\omega\mathbf{v}_c]. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{r}_c — радиус-вектор центра масс расплава в капсуле относительно системы отсчета, связанной с КС; \mathbf{R} — реакция опоры, сила, которую нужно найти, она действует при фиксации капсулы внутри КС; \mathbf{F} — сила притяжения центра масс расплава в капсуле к Земле

$$\mathbf{F} = -\gamma(M_E m/r_a^3)\mathbf{r}_a, \quad (2)$$

γ — гравитационная постоянная, M_E — масса Земли, m — центр масс расплава, \mathbf{r}_a — расстояние от центра Земли до центра масс расплава; \mathbf{r}_{ES} — центр масс КС; m_j и \mathbf{r}_j — являются j -ми частями массы КС и радиус-векторами этих частей относительно Земли, соответственно. Это значит, что

$$\mathbf{r}_{ES} = \sum_j m_j \mathbf{r}_j / \sum_j m_j. \quad (3)$$

Но на КС действует сила притяжения Земли

$$m_{SS}(d^2\mathbf{r}_{ES}/dt^2) = -\gamma \sum_j (M_E m_j / r_j^3) \mathbf{r}_j. \quad (4)$$

Отметим, что $\sum_j m_j \mathbf{r}_j = m_{SS} \mathbf{r}_{ES}$ (где $\sum_j m_j = m_{SS}$), и $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1}| \ll \mathbf{r}_{ES}$ и $\mathbf{r}_j \approx \mathbf{r}_{ES}$, тогда (1) при условии $r_a \cong \mathbf{r}_{ES}$ сводится к

$$m(d^2\mathbf{r}_c/dt^2) = \mathbf{R} - m[\omega[\omega\mathbf{r}_c]] - 2m[\omega\mathbf{v}_c]. \quad (5)$$

Теперь учтем, что капсула с расплавом зафиксирована внутри КС. Тогда движение капсулы с расплавом в КС отсутствует и $[\omega\mathbf{v}_c] = 0$, и $\mathbf{v}_c = 0$ и $d^2\mathbf{r}_c/dt^2 = 0$. В этом случае выражение (5) превращается: $\mathbf{R} - m[\omega[\omega\mathbf{r}_c]] = 0$. А вес капсулы в КС вращающейся вокруг Земли с угловой скоростью ω , равен

$$\mathbf{R} = m[\omega[\omega\mathbf{r}_c]], \quad (6)$$

величина которой $R = m\omega^2 r_c = 5.33 \cdot 10^{-5} N$. Если \mathbf{r}_c капсулы ориентирован параллельно оси вращения КС относительно Земли, т.е. $\omega \parallel \mathbf{r}_c$, тогда из (6) $\mathbf{R} = 0$ и капсула с расплавом находится в полной невесомости.

2.2. На Земле

Если теперь КС закреплена на Земле, тогда уравнение (1) принимает иную форму. Теперь ω_E равна угловой скорости поверхности Земли относительно ее собственной оси (вместо ω) и $r_a = R_E = 6.4 \cdot 10^6$ m — радиус Земли. Уравнение (1) теперь превращается в уравнение движения расплава в капсуле скрепленной с Землей и вращающейся вместе с Землей относительно ее центра: $0 = \mathbf{R} + \mathbf{F} - m[\omega_E[\omega_E\mathbf{r}_c]]$ или

$$\mathbf{R} = \gamma(M_E m/r_a^3)\mathbf{r}_a + m[\omega_E[\omega_E\mathbf{r}_c]]. \quad (7)$$

Для оценки значений величин реакции опоры использовались следующие данные estimate угловая скорость вращения Земли $\omega_E \approx 7.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, масса Земли $M_E = 5.9736 \cdot 10^{24} \text{ kg}$; гравитационная постоянная: $\gamma = 6.67259 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg s}^2$; высота орбиты КС над Землей $\approx 400 \cdot 10^3 \text{ m}$; угловая скорость обращения КС относительно Земли $\omega \approx 7.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Тогда

$$|\mathbf{R}| \approx 9.7 \cdot 10^{-2} N. \quad (7a)$$

Это значит, что сила реакции опоры на Земле больше чем та же реакция опоры на КС в $1.82 \cdot 10^3$ раза, при учете (6). Теперь оценим давление, вызванное реакцией опоры. Рассмотрим давление в расплаве.

3. Экспериментальная ситуации, в которой возникают микрокристаллы CrSi₂

Одинаково приготовленные образцы [1,2] размещались в цинковой капсуле в кварцевую цилиндрическую ампулу. Ампулы откачивались и запаивались. При температурах плавления и выше наступает значительное различие в поведении расплава на Земле и на КС.

3.1. Условия на Земле

Внешнее давление действует на раствор-расплав цинка P_{ext} . Оно вызвано давлением насыщенного пара в замкнутой ампуле. К нему добавляется давление Лапласа, вызванное несмачиваемостью (знак „+“) или смачиваемостью (знак „–“) расплава внутренних стенок кварцевой ампулы $\pm \Delta P_{Lapl}$. В обоих случаях (на Земле и на КС) возникает, в соответствии с (7) и (7a), давление вызванное реакцией опоры P_{sup} . В таком случае внутреннее давление P_{int} в растворе-расплаве цинка изменится

$$P_{int} \rightarrow P_{int} + P_{ext} \pm \Delta P_{Lapl} + P_{sup}. \quad (8)$$

3.2. Условия на КС

Внутренне давление в растворе-расплаве цинка, согласно (6) и (7), будет выглядеть

$$P_{int} \rightarrow P_{int} + P_{ext} \pm 2\Delta P_{Lapl}. \quad (9)$$

Для цинка при температуре плавления $T = 723 \text{ K}$, $\rho = 6.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$; $\gamma = 755 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$, для диаметра

кварцевой ампулы $2r = 1 \cdot 10^{-2}$ м и высотой расплава $3 \cdot 10^{-2}$ м, давление $P_{\text{sup}} = 1940$ Па превышает $\Delta P_{\text{Lapl}} = 151$ Па на порядок. Однако, при плавлении и более высоких температурах происходит растворение и смешивание компонентов. Это ведет к тому, что поверхностное натяжение будет меняться [13], и смачиваемость может меняться на несмачиваемость, и наоборот. Но P_{sup} больше ΔP_{Lapl} и потому влияние ΔP_{Lapl} будет влиять на расплав значительно слабее. Но кривизна границы раздела будет влиять на работу образования кристалла в расплаве.

4. Определение состояния кристалла, выращенного в КС

В задачах роста кристаллов, контролирующими параметрами обычно являются температура и состав. Удобным термодинамическим потенциалом для описания системы, состоящей из одного вещества, в котором растет кристалл является потенциал Гиббса $G = U + PV = TS$. Учитывая его аддитивность, можно ввести химический потенциал каждого вида вещества

$$G_1 = n(u + Pv - Ts)_j = n\mu_j(P, T). \quad (10)$$

Здесь n — число атомов(молекул) определенного типа вещества, j — соответствует жидкому (L) или кристаллическому (Cr) состоянию.

4.1. Определение избыточного напряжения кристалла

Возникновение кристалла является процессом фазового перехода первого рода и носит локальный характер. Это означает, что только часть жидкого расплава объема V_L претерпевает превращение в кристалл и соответственно число (n) атомов(молекул) в этом объеме полностью трансформируется в кристалл объема V_{cr} . Из (10) имеем

$$(\partial\mu_j(P, T)/\partial P)_T = v_j = V_j/n, \quad j = L, \text{Cr}. \quad (11)$$

Интегрируя (11), получаем $n \cdot \mu_j = \int_{P_{L-\text{cr}}}^P v_j dP$ [14]. Сравним эти два ($j = L, \text{Cr}$) выражения. (В равновесии $\mu_L = \mu_{\text{cr}}$, тогда $P - P_{L-\text{cr}} = 0$, здесь $P_{L-\text{cr}}$ — давление на границе „расплав-кристалл“ в равновесии). Поэтому рассматриваем условия, при которых существует движение границы раздела. А это, кстати, задает кинетику роста кристалла, при которой кристалл растет и приобретает грани

$$\begin{aligned} n(\mu_L - \mu_{\text{cr}}) &= \int_{P_{L-\text{cr}}}^P (V_L - V_{\text{cr}}) dP \\ &= (P - P_{L-\text{cr}})(V_L - V_{\text{cr}}) \end{aligned} \quad (12)$$

или

$$n(\mu_L - \mu_{\text{cr}}) = (P - P_{L-\text{cr}})(V_L - V_{\text{cr}}) \quad (12a)$$

при $T = \text{const}$ (11). Для отслеживания того, как и в чем разница в росте кристалла в условиях Земли и КС используются соотношения (12). Для условий на Земле

$$n(\mu_L - \mu_{\text{cr}})_E = (P - P_{L-\text{cr}})_E (V_L - V_{\text{cr}})_E. \quad (13)$$

Аналогичное уравнение для КС

$$n(\mu_L - \mu_{\text{cr}})_{\text{SS}} = (P - P_{L-\text{cr}})_{\text{SS}} (V_L - V_{\text{cr}})_{\text{SS}}. \quad (13a)$$

Левые части последних двух уравнений (13) и (13a) равны, поскольку они определяются только работой по переносу n атомов (молекул) из расплава к кристаллу. Тогда и правые части этих уравнений равны

$$(P - P_{L-\text{cr}})_E (V_L - V_{\text{cr}})_E = (P - P_{L-\text{cr}})_{\text{SS}} (V_L - V_{\text{cr}})_{\text{SS}}. \quad (14)$$

Разность $(P - P_{L-\text{cr}})_E$ отличается от $(P - P_{L-\text{cr}})_{\text{SS}}$ на величину P_{sup} (здесь давлением Лапласа пренебрегаем). Тогда

$$(P - P_{L-\text{cr}})_{\text{SS}} = (P - P_{L-\text{cr}})_E - P_{\text{sup}}, \quad (14a)$$

а уравнение (14) теперь приобретает вид

$$\begin{aligned} (P - P_{L-\text{cr}})_E (V_L - V_{\text{cr}})_E \\ = ((P - P_{L-\text{cr}})_E - P_{\text{sup}}) (V_L - V_{\text{cr}})_{\text{SS}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Учтем, что размер кристалла выросшего на КС в 1.5–2 раза больше чем на Земле (экспериментальный результат (a) и [1]):

$$(V_L - V_{\text{cr}})_{\text{SS}} = 2(V_L - V_{\text{cr}})_E, \quad (16)$$

т.е. кристалл не может вырасти больше, если ему не предоставлен больший объем. Возвращаясь к (15) получаем:

$$\begin{aligned} (P - P_{L-\text{cr}})_E ((V_L - V_{\text{cr}})_E - 2(V_L - V_{\text{cr}})_E) \\ = (-P_{\text{sup}}) 2(V_L - V_{\text{cr}})_E \end{aligned}$$

или

$$2P_{\text{sup}} = (P - P_{L-\text{cr}})_E. \quad (17)$$

Подставляя это выражение в (14a), получаем

$$(P - P_{L-\text{cr}})_{\text{SS}} = 2P_{\text{sup}} - P_{\text{sup}} = P_{\text{sup}}. \quad (18)$$

Это означает, что кристалл, выросший на КС, имеет избыточное напряжение

$$\sigma_{jk} = \delta_{jk} P_{\text{sup}}. \quad (19)$$

Модуль которого равен $|\sigma_{jk}| = P_{\text{sup}}$.

4.2. Ограники кристалла

Другая важная особенность связана с формированием граней кристалла. В соответствии с Вольфом [14], кристалл может поделен на пирамиды, вершины которых начинаются из некоторой внутренней точки кристалла О. Тогда объем кристалла равен сумме объемов пирамид:

$$(V_L - V_{cr})_E = \sum_j (1/3)A_j h_j. \quad (20)$$

Здесь $(V_L - V_{cr})_E$ — объем выросшего кристалла на Земле, A_j — площадь j -й грани, h_j — расстояние от центра кристалла О до j -й грани. Но поскольку условия невесомости обеспечивают бóльший объем (16), то и число граней окажется бóльшим.

5. Заключение

Показано, что при отсутствии давления, вызванного реакцией опоры, в расплаве, в космической станции микрокристаллы увеличиваются в размерах. Они имеют избыточное напряжение, равное по величине давлению в расплаве вызванного реакцией опоры в условиях Земли.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI62117X0018) в рамках исследований по теме 9.7 (0040-2014-0007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.N. Gurin, L.I. Derkatchenko, S.P. Nikanorov. Proc. AIAA/IKI Microgravity Science Symposium (13–17 May 1991, Moscow) Publ. AIAA, Washington (1991). P. 134.
- [2] В.И. Стрелов, И.П. Куранова, Б.Г. Захаров, А.Э. Волошин. Кристаллография **59**, 863 (2014).
- [3] K. Zhang, L.B. Wang. Frontiers Heat Mass Transfer **7**, 1 (2016).
- [4] C.E. Kundrot, R.A. Judge, M.L. Pusey, E.H. Snell. Cryst. Growth Design **1**, 87 (2001).
- [5] T. Takuya, O. Haruka, N. Ryuji, O. Yuichi. Sci. Adv. 1:e1500825, 1 (2015).
- [6] N.S. Vonortas. Protein crystallization for drug development: Final Rep. Nasa (2015). 30 p.
- [7] Y. Hayakawa, V.N. Kumar, M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, K. Sakata, T. Ozawa, Y. Okano, Y. Inatomi. J. Microgravity Sci. Appl. **34**, 340111 (2017).
- [8] И.Л. Шульпина, Б.Г. Захаров, Р.В. Парфеньев, И.И. Фарбштейн, Ю.А. Серебряков, И.А. Прохоров. ФТТ **54**, 1264 (2012).
- [9] П.К. Волков. Природа **11**, 36 (2001).

- [10] Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости / Под ред. В.С. Авдуевского, В.И. Полежаева. Наука, М. (1982). 263 с.
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика. Наука, М. (1988). 215 с.
- [12] И.И. Ольшанский. Курс теоретической механики для физиков. МГУ, М. (1974). 569 с.
- [13] А.Г. Амброк, Е.В. Калашников. Расплавы **4**, 41 (1997).
- [14] М. Фольмер. Кинетика образования новой фазы. Наука, М. (1986). 208 с.

Редактор Т.Н. Василевская