

ВЛИЯНИЕ ВИДА ЧАСТИЦ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА

А.Ю.Довженко, П.В.Жирков

Институт структурной макрокинетики РАН,
142432, Черногоровка, Московская область, Россия
(Поступило в Редакцию 23 декабря 1994 г.)

Введение

Рассмотрим квадратную решетку с конечными размерами. Будем случайным образом заполнять узлы решетки какими-либо объектами. При соответствующем их количестве объекты соприкасаются и на решетке начинают образовываться структуры более высокого порядка — конгломераты частиц или кластеры. В качестве примера можно привести кристаллизацию тугоплавкой фазы в легкоплавкой матрице или заполнение пространства при протекании жидкостей в пористых средах или нанесение тонких металлических пленок ионным пучком.

Медленные количественные изменения (увеличение количества пор или частиц) приводят к качественному изменению структуры среды — возникновению так называемого перколяционного кластера, т.е. кластера, который соединяет края решетки. В вышеупомянутых физических моделях это приводит к возникновению проницаемости пористой среды или к формированию жесткого скелета в матрице при кристаллизации или образованию проводящей дорожки на пленке. Свойства среды при этом изменяются радикальным образом.

Задачи об образовании перколяционного кластера подробно исследовались различными авторами, например, в работах [1-3] критического (перколяционного) перехода. Если вероятность заполнения узла двумерной решетки P , то критическая вероятность, при которой впервые появляется перколяционный кластер, $P_{\infty} = 0.59275 \pm 0.00003$. В литературе, как правило, рассматривается случайное заполнение решетки частицами одного размера, занимающими один узел [4]. Но, например, в процессах кристаллизации образующиеся и растущие частицы имеют разные размеры, что обуславливается неравновесностью процесса, условиями теплоотвода, кинетикой образования новой фазы и т.д. [5,6]. При этом существует и возможность воздействия на процесс, например, с помощью теплоотвода, получая заданную структуру продукта [5,6]. Поэтому рассмотрение образования перколяционного кластера при получении композиционных материалов как результат соединения одинаковых элементов (частиц, зерен) [7,8] не является вполне корректным.

То же самое относится и к случаю нанесения тонких металлических пленок для получения проводящих дорожек при изготовлении элементов микроэлектронных приборов [9,10]. Очевидно, что и в реальных пористых средах поры могут существенно различаться по размерам.

Причем на масштабах порядка размера частицы (если частица занимает более одного узла) заполнение узла уже не может быть чисто случайным, а определяется размером частицы. Условия возникновения перколяционного кластера, составленного из частиц разных размеров, и является целью настоящей работы.

Постановка задачи

Задача решалась численно, методом прямого графического моделирования. Изначально задается распределение частиц по размерам $N(R)$, т. е. зависимость количества частиц N от их размера R , где R измеряется в постоянных решетки. Частицы имеют квадратную форму. Распределение $N(R)$ может быть различного вида: одномерное (все частицы имеют одинаковый размер), бимодальное (два сорта частиц, в каждом частицы одинакового размера), параболическое, равное и др. Сумма

$$\sum_{k=1}^M N(R(k))R^2(k) = V_i$$

— полная площадь всей совокупности частиц. Здесь M — количество групп частиц размера $R(k)$ и количества $N(k)$.

Затем плоские частицы случайным образом помещались на квадратную решетку. Два заполненных узла решетки считались соприкасающимися, если они имели общую сторону. Граничные условия полагались периодическими, т. е. часть частицы, выходящая за пределы решетки, выходила с другой стороны. Можно показать, что реальная заполненная площадь V_r при таком способе заполнения пространства удовлетворяет соотношению [11]

$$V_r/V_0 = 1 - \exp(-V_i/V_0)$$

(формула Колмогорова-Аврами), где V_0 — площадь решетки.

Видно, что V_i может быть как меньше площади решетки, так и значительно превышать ее. Описанный процесс является достаточно хорошим двухмерным приближением процессов массовой кристаллизации из расплава [5,6].

При $V_r/V_0 = P_\infty$ можно впервые ожидать появления перколяционного кластера. В отличие от [4] перколяционным считался кластер, имеющий выход на все 4 края решетки, что представляется физически более обоснованным. С помощью несложного алгоритма перколяционный кластер выделялся и оценивались его параметры: размеры, площадь и т. д. Одним из вариантов решения задачи был графический вывод на экран компьютера заполнения решетки, выделения кластеров и перколяционного кластера. Так как процесс вероятностный, то для каждого вида распределения и величины V_i проводилось несколько опытов (не менее 50) и таким образом оценивалась вероятность перколяции. Под вероятностью перколяции понималось отношение количества опытов, в которых образуется перколяционный кластер, к общему количеству опытов при данном виде распределения и величине $U = V_i/V_0$. U изменялась с шагом 0.01.

На рис. 1 приведена зависимость вероятности образования перколяционного кластера P_p от вида распределения и величины V_i/V_0 на квадратной решетке со стороной 350 единиц. Вертикальная прямая соответствует значению $V_r/V_0 = P_\infty = 0.59275$, что соответствует на оси абсцисс значению $U_\infty = V_i/V_0 = -\ln(1 - P_\infty) = 0.89833$. Каждая точка получалась при проведении 50 опытов. Кривая 1 соответствует одномерному распределению с $R = 1$ ед. Вероятность возникновения перколяционного кластера резко возрастает от 0 до значений, близких к 1, вблизи U_∞ , что согласуется с известными результатами [4].

Кривая 2 соответствует одномерному распределению с $R = 10$ ед. Вероятность перколяции в этом случае начинает отличаться от 0 также при U_∞ , но приближение к 1 более растянуто и происходит при $U = 1.0-1.18$, что соответствует $V_r/V_0 = 0.632-0.693$, т.е. заметно больше P_∞ . Можно было предположить, что такой вид кривой вызван кажущимся огрублением сетки по сравнению со случаем, соответствующим кривой 1 на рис. 1. Для проверки этого предположения были проведены расчеты на сетке 35×35 для одномерного распределения с $R = 1$ ед. Для каждой точки проводилось 100 испытаний (кривая 3 на рис. 1). Кривые 1 и 3 незначительно различаются, но, как видно, наибольший наклон кривой 3 также находится вблизи U_∞ . Следовательно, вид кривой 2 нельзя объяснить кажущимся огрублением сетки. Очевидно, это вызвано тем, что более крупные зерна могут значительно перекрывать в отличие от зерен с $R = 1$ ед., которые могут только соприкасаться.

Кластеры в первом случае ($R = 1$) гораздо более разветвленные и менее упорядоченные, чем во втором случае ($R = 10$). Поэтому во втором случае необходимо большее заполнение пространства, чем в первом, для возникновения перколяционного кластера. Перколяционные кластеры для случаев 1 и 2 приведены на рис. 2. На рис. 2 (а также на рис. 4) показаны только перколяционные кластеры. Кластеры меньших размеров не показаны.

Кривые 4 и 5 соответствуют параболическому ($R_{\min} = 1$ ед., $R_{\max} = 10$ ед.) и бимодальному (R_1 ед., $R_2 = 10$ ед., $a = 0.6$) начальным распределением соответственно. Здесь a — отношение суммарной площади частиц большего размера к общей площади V_i в случае бимодального распределения. При параболическом распределении перколяционный переход лежит между кривыми 1 и 2, что связано с преобладающим воздействием на формирование перколяционного кластера частиц с размерами от 4 до 7 ед., доля которых в этом распределении максимальна.

При экспериментах с бимодальным распределением были получены несколько неожиданные результаты (рис. 3). Можно было предположить, что при уменьшении a от 1 до 0 кривые вероятности перколяции будут монотонно смещаться от кривой 2 к кривой 1. В действительности же при уменьшении a от 1 до 0.6 кривые смещаются вправо от кривой 2, в область больших заполнений пространства. При дальнейшем уменьшении a (от 0.6 до 0), кривые перемещались влево, совпадая при $a = 0$ с кривой 1. При $a = 0.6$ заполнение, необходимое для возникновения перколяционного кластера, было максимальным. U в этом

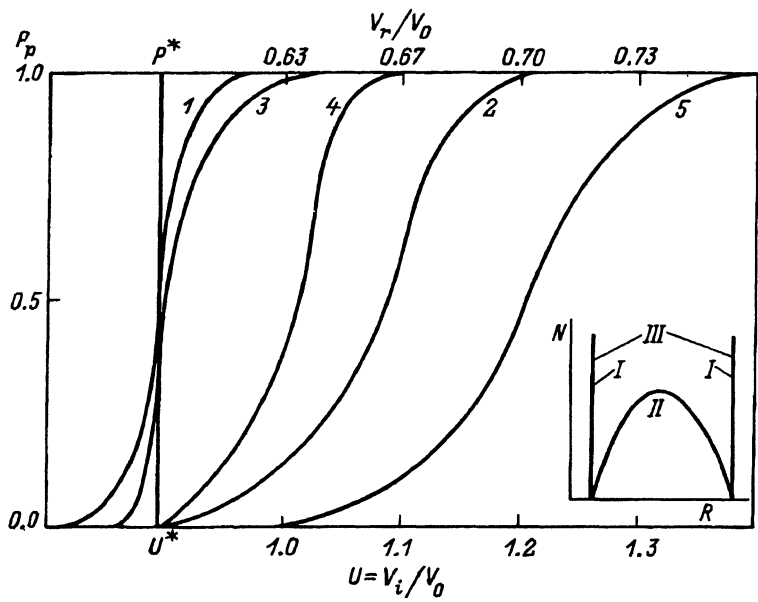


Рис. 1. Зависимость вероятности образования перколяционного кластера P_p от величины U и степени заполнения пространства V_r/V_0 .

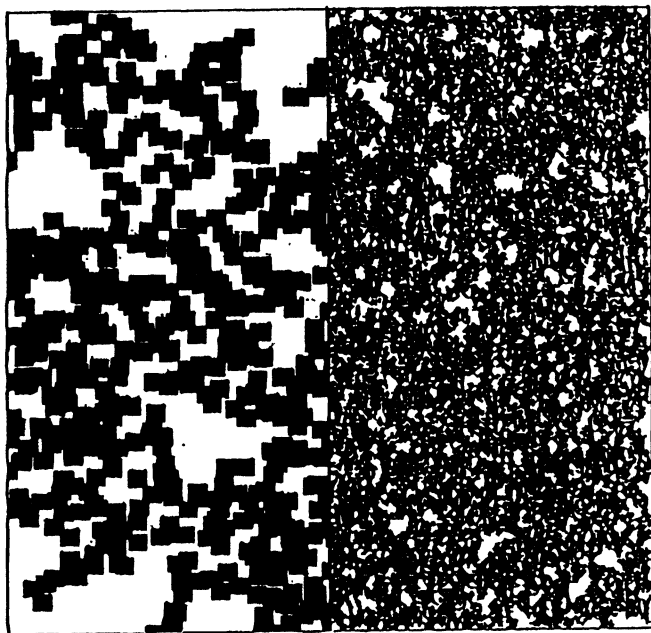


Рис. 2. Перколяционные кластеры при одномерном распределении частиц и $U = 1.0$. $R = 10$ (левая часть), 1 ед. (правая часть).

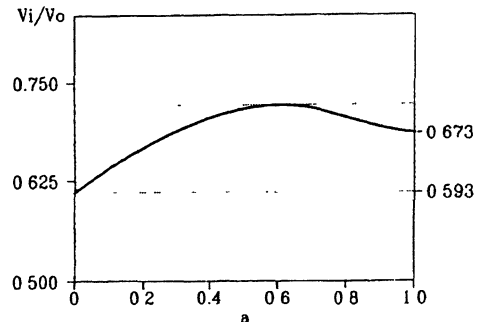


Рис. 3. Зависимость критической вероятности перколяции от доли крупных частиц a для бимодального распределения ($R_1 = 1$ ед., $R_2 = 10$ ед.).

случае для $P_p = 1$ составляло 1.35, что соответствует $V_T/V_0 = 0.741$. Вид перколяционного кластера для этого случая приведен на рис. 4. На рис. 4 видно, что мелкие частицы являются своего рода связующими мостиками между конгломератами больших частиц. Таким образом, отмеченный факт нелинейной зависимости вероятности перколяции от степени заполнения пространства для бимодального распределения можно объяснить взаимодействием двух разных пространственных масштабов.

Полученные результаты могут быть обобщены на случай образования трехмерного (пространственного) кластера. К сожалению, для этого требуется гигантский объем вычислительной работы, что не позволило сделать строгое обобщение. Однако проведенные прикладные расчеты позволяют утверждать, что основной полученный выше результат — существенное влияние распределения элементов (частиц, пор) по размерам на перколяционный переход (значение вероятности и форму кривой $P_p(U)$) имеет место и для трехмерного случая.

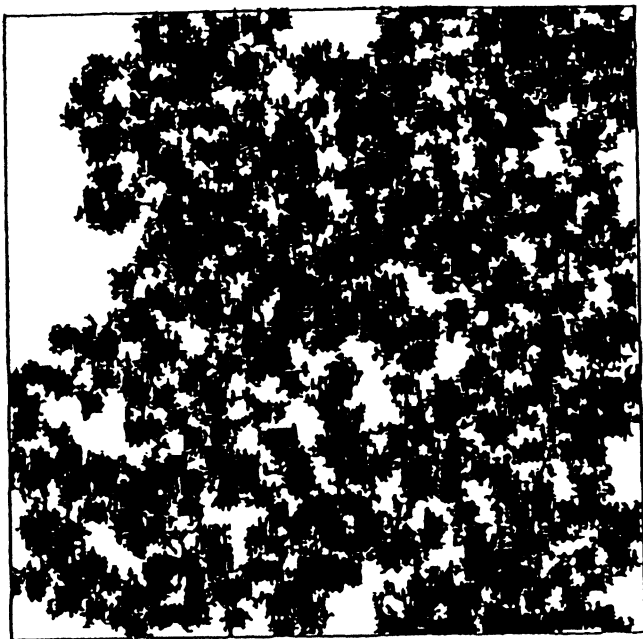


Рис. 4. Перколяционный кластер при бимодальном распределении. $R_1 = 1$ ед., $R_2 = 10$ ед., $U = 1.3$, $a = 0.6$.

Распределение частиц по размерам может заметно влиять на образование конгломератов частиц и на качественный структурный переход — образование перколяционного кластера. При большой упорядоченности и меньшей разветвленности кластеров возникновение перколяционного кластера более вероятно при больших заполнениях пространства. Полученные результаты имеют прямое приложение. В частности, из вышеизложенного понятно, что для обеспечения жесткого скелета композиционного материала при реальной протяженной во времени кристаллизации необходима значительно бóльшая объемная доля высокотвердой (тугоплавкой) фазы, чем это следует из простейшей оценки перколяционного перехода.

Список литературы

- [1] *Shante V.K.S., Kirkpatrick S.* // *Adv. Phys.* 1971. Vol. 20. P. 325–357.
- [2] *Kirkpatrick S.* // *Rev. Modern Phys.* 1973. Vol. 45. P. 574–588.
- [3] *Ziff R.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56. P. 545–548.
- [4] *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 350 с.
- [5] *Довженко А.Ю., Буравова Е.Л., Журков П.В.* Физика металлов и металловедение. 1992. № 1. С. 10–16.
- [6] *Zhirkov P.V., Dovzhenko A.Yu.* *Chem. Eng. Sci.* 1994. Vol. 49. P. 2671–2680.
- [7] *Taya M.* // *Proc. 9th RISO Intern. Symp. on Metallurgy and Material Sci. Roskilde (Denmark): RISO National Lab., 1988. P. 201–203.*
- [8] *McCullough P.M.* // *Compos. Sci. and Technol.* 1985. Vol. 22. P. 3–21.
- [9] *Копоненко О.В., Книжник Е.Г., Матвеев В.Н., Фионова Л.К.* // *Физ. и хим. обраб. матер.* 1990. № 5. С. 74–78.
- [10] *Fiouova L., Koponenko O., Matveev V. et al.* // *Interface Sci.* 1993. Vol. 1. P. 207–211.
- [11] *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Машиностроение, 1979. 87 с.