

05

Автомодельность при кинетическом режиме роста кристалла в фазово-расплаивающейся среде

© Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев

Институт промышленной экологии РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 6 июня 1999 г.

Рассматривается простая модель кинетического режима роста кристалла кубической симметрии в фазово-расплаивающейся среде. Диффузией примеси пренебрегается. Показано, что в таком приближении рост кристалла является автомодельным. С использованием модели клеточного автомата представлены последовательные стадии модификации структуры при увеличении концентрации примеси.

Влиянию примеси на морфологию растущего кристалла посвящено относительно небольшое число теоретических работ (использующих математическое и компьютерное моделирование). Причина этого — большая сложность при изучении данных явлений [1–3]. Необъятность проблемы и запутанность при рассмотрении роста кристалла с примесью часто приводит к тому, что в большинстве своем строятся узко специализированные модели для описания кристаллизации конкретного вещества в конкретных условиях [4–6]. Практическая их ценность не очень велика, так как моделируемое явление уже и так более или менее экспериментально изучено, и моделирование здесь сводится к более или менее удачному приближению. Теоретическая ценность также оказывается не велика, так как нет большой пользы от частных решений в случае нелинейной задачи (а задачи роста кристалла являются нелинейными). Поэтому возникает необходимость в построении моделей, обладающих предельными асимптотическими свойствами, присутствующими широкому кругу задач по кристаллизации. Подобной моделью, например, является модель DLA [7], которая особенно удобна при описании влияния диффузионного подвода на кристаллический рост. В качестве другой макроскопической модели кристаллического роста из раствора с примесью в настоящей работе предлагается рассматривать кинетический режим роста. Взаимодействие примеси с кристаллом

определяется лишь ее фазовым расслоением в результате полного вытеснения растущей поверхностью. Считается, что локальное фазовое расслоение приводит к невозможности образования кристалла в данных местах и невозможности любых потоков вещества через эти области. Коэффициент диффузии примеси принимается равным нулю. Рассматриваемый механизм кристаллизации в фазово-расслаивающейся среде является, в частности, простой моделью образования эвтектики [2].

Данная модель интересна по следующей причине. Допустим, мы хотим изучить морфологию растущего кристалла, для этого необходимо разбить весь объем изучаемой области на маленькие ячейки. Размер ячейки выбирается из соображений необходимой степени подробности в описании, практического интереса и т.д. Внутри каждой такой ячейки характеристики кристалла будут однородными. Далее, в рамках модели мы рассчитываем кристаллическую морфологию и получаем некоторую структуру с масштабом неоднородности в выбранную ячейку. Однако данная структура, благодаря введенным ограничениям, оказывается масштабно инвариантной. Действительно, при кинетическом режиме роста (предполагается, что он сохраняется при изменении масштаба), концентрация вблизи поверхности кристалла одинакова и равна концентрации в растворе. Рост устойчив и кристалл сохраняет свою форму. Движение кристаллической поверхности однозначно определяется только граничными законами, но в широком диапазоне пространственного масштаба они одни и те же, так как мы используем макроскопическое, детерминистическое описание (при кинетическом режиме кинетика роста полностью определяется кинетическим коэффициентом кристаллизации [3]). Благодаря тому что коэффициент диффузии примеси равен нулю, распределение ее в объеме одно и то же и равно начальному. Оттеснение примеси не зависит от масштаба благодаря масштабной инвариантности законов движения кристаллической поверхности. Допустим, что теперь необходимо рассчитать рост того же кристалла с меньшим либо большим характерным размером (более ранние или более поздние стадии роста соответственно). Снова разбиваем уже новый характерный размер на ячейки, причем число ячеек оставляем равным предыдущему (т.е. мы хотим исследовать данный размер кристалла с той же степенью подробности, что и в предыдущем случае). Но так как правила расчета кристалла при этом не меняются, то в результате расчета мы, очевидно, получим структуру, абсолютно подобную предыдущей. Изменяется лишь масштаб неоднородностей, а морфология кристалла остается без изменений.

Таким образом, в данной постановке для большого диапазона пространственного масштаба, начиная с достаточно малого (нескольких радиусов критического зародыша) до относительно большого (размер устойчивого многогранника, растущего из раствора), рост структуры является автомодельным. Поэтому, изучив один из масштабов структуры, мы все знаем и о морфологии в других масштабах (при другом увеличении микроскопа). Подчеркнем, что самоподобной является только центральная часть кристалла (именно глядя в центр роста мы при различных увеличениях будем видеть одну и ту же картину). Поэтому имеется только автомодельность [8], а не фрактальность [9], когда каждая часть структуры подобна целому (как агрегаты в DLA моделях). "Абсолютное" самоподобие обсуждаемой модели, естественно, необходимо рассматривать как свойство модельного, компьютерного расчета с помощью сеточных моделей. В реальных системах, кристаллизующихся в условиях, близких к модельным, самоподобие следует понимать в статистическом смысле.

Автомодельные режимы при росте кристалла из раствора при определенных условиях были известны и ранее. Классической задачей об автомодельном росте является задача о росте сферического кристалла в диффузионно-лимитируемых условиях (задача Scriven–Kirkaldy), решенная аналитически [10]. В настоящей работе автомодельность возникает при кинетическом режиме кристаллизации в присутствии примеси с нулевым коэффициентом диффузии. Возникновение автомодельности связано с исчезновением из задачи характерных длин, определяющих масштабы микроструктуры и микроструктурные переходы [11].

Для моделирования условий роста, описанного выше, использована модель клеточных автоматов. Модель строится на следующих правилах:

1. Расчеты выполнены на $N \times N$ квадратной решетке (N — целое, положительное число). Выбор квадратной решетки предполагает возможность моделирования роста кристаллов с кубической симметрией. Размер клетки в некотором смысле произволен, сверху он ограничен $1/N^2$ частью критического размера устойчивости образующегося кристалла, а снизу критическим зародышем. Выбор квадратной и двухмерной решетки сделан в настоящей работе для определенности, по аналогии модель можно построить для трехмерной решетки и другой симметрии. Тестирование программы показало, что выбирать N более 100 не имеет смысла, так как "рисунок" кристалла повторяется.

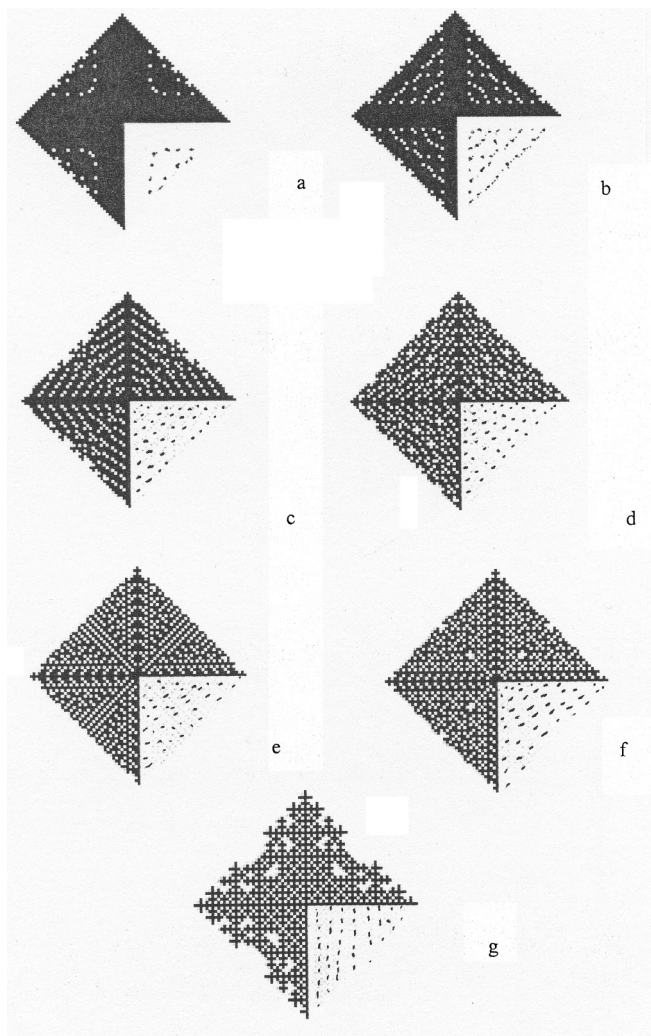
2. Предполагается, что в центре решетки начинает расти кристалл. Так как рассматривается кинетический режим роста, концентрация раствора у вершин и в середине граней кристалла одинакова и равна концентрации в объеме [3], поэтому для моделирования можно выбрать предельно простое правило: все ближайшие к кристаллу клетки закрашиваются черным за один цикл, если это не запрещено свойствами второго компонента (см. ниже).

3. Каждая ячейка характеризуется концентрацией второго компонента (примеси) C_i . В начальный момент времени она является одинаковой и равной $C_{i,in}$ для всех клеток. При росте (закрашивании черным очередной клетки) кристалл вытесняет примесь в ближайшие клетки, причем чем меньше содержится ее в соседней клетке, тем большая доля примеси переходит в нее (при этом для примеси должен выполняться закон сохранения массы).

4. В работе будем считать, что при достижении примесью определенной концентрации $C_{i,c}$ примесь переходит в другую фазу, это выражается запретом поступления через эту клетку потоков и невозможностью в ней кристаллизации соли. Такие клетки закрашиваются серым. В настоящей работе вводится также упрощающая гипотеза, что при $C_i < C_{i,c}$ примесь никак не влияет на кристаллизацию соли.

Рассмотренная в настоящей работе модель является предельным упрощением τ -модели [12,13] благодаря полному исключению правил, связанных с расчетом диффузионных потоков.

Построенная выше модель имеет лишь один управляющий параметр — относительное содержание примеси $C_{i,in}/C_{i,c}$. При $C_{i,in}/C_{i,c} \rightarrow 0$ кристалл является идеально кубическим. Проанализируем рост кристалла при постепенном увеличении содержания примеси. При $C_{i,in}/C_{i,c} \leq 0.05$ кристалл, оставаясь в целом однородным, в процессе роста начинает захватывать маленькие области фазово-расслоившейся примеси (см. рисунок, *a*). Эти включения, благодаря вытеснению, скапливаются в центральной части растущего кристалла. С увеличением относительной концентрации примесь начинает осаждаться на все более ранних стадиях роста и распределение ее приобретает ярко выраженный слоевой характер (см. рисунок, *b*). При дальнейшем увеличении $C_{i,in}/C_{i,c}$ расстояние между слоями, образованными фазово-расслоившейся примесью, уменьшается, а ее плотность в этих слоях увеличивается (см. рисунок, *c*). Одновременно однородная область без примеси становится все более тонкой.



Морфология кристалла при изменении относительной, начальной концентрации примеси $C_{i,in}/C_{i,c}$ 0.05 (a), 0.10 (b), 0.22 (c), 0.34 (d), 0.36 (e), 0.41 (f), 0.55 (g). Черным цветом показано распределение соли, серым — фазово-расслоившейся примеси; в правой нижней четверти для удобства наблюдения показано лишь распределение примеси.

При относительной концентрации примеси в районе 0.34 в распределении примеси исчезает слоистость, а также появляются поры (внутренние области кристалла, занятые раствором и окруженные фазово-расслоившейся примесью) (см. рисунок, *d*). Кристалл в целом становится квазиизотропным.

При незначительном изменении $C_{i,in}/C_{i,c}$ до 0.36 внутренняя структура кристалла резко изменяется (см. рисунок, *e*), так как фазово-расслоившаяся примесь преимущественно начинает располагаться перпендикулярно к граням.

Последующее увеличение относительной концентрации снова приводит к однородному изотропному распределению примеси. На рисунке, *f* представлена типичная структура для этой области изменения управляющего параметра. В интервале изменения $C_{i,in}/C_{i,c}$ от 0.42 до 0.55 характер распределения примеси остается прежним, однако внутренняя структура кристалла становится более регулярной (см. рисунок, *g*). Пористость кристалла увеличивается, а граница роста превращается из относительно гладкой во фракталоподобную. При дальнейшем увеличении концентрации примеси ($C_{i,in}/C_{i,c} \geq 0.56$) ее расслоение подавляет рост кристалла на ранней стадии.

Полученные автомодельные решения являются асимптотическими для целых классов задач, например, о кинетическом режиме роста в присутствии примеси с относительно малым коэффициентом диффузии, эвтектической кристаллизации, быстрого затвердевания расплава. Автомодельные решения (см. рисунок) можно использовать как эталоны при приближенных расчетах и компьютерном моделировании сложных кристаллизационных задач, они хорошо передают геометрический аспект действия примеси. Рассмотренное в модели самоподобие имеет подтверждение и в экспериментальных исследованиях систем, схожих с предложенной в настоящей работе. В частности, самоподобие (самоафинный фрактал) имеет место при зонном распределении примеси у некоторых минералов [14,15]. Эта особенность роста объясняется в [15] флуктуациями внешних геологических условий в течение всего времени образования кристалла. Одним из главных аргументов для такого вывода послужила сложность создания иной модели, объясняющей наблюдаемое самоподобие. Основываясь на результатах данной работы (см. рисунок, *a-c*), самоподобие зонарного распределения примеси можно объяснить, исходя из свойств самой кристаллизующейся системы без внешнего влияния, т. е. самоорганизацией.

Список литературы

- [1] Бакли Г. Рост кристаллов. М.: ИЛ, 1958.
- [2] Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Metallurgia, 1978. 313 с.
- [3] Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.
- [4] Минц Р.И., Скопинов С.А. и др. // Ж. физ. химии. 1992. Т. 66. В. 2. С. 352–355.
- [5] Shu-Zu Lu, Hunt J.D. // Acta Metallurgica & Materialia. 1994. V. 42. P. 1653–1660.
- [6] McCarthy J.F. // Acta Materialia. 1997. V. 45 P. 4077–4091.
- [7] Witten T.A., Sander L.M. // Physical Review B. 1983. V. 27. P. 5686–5697.
- [8] Баренблатт Г.И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 220 с.
- [9] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
- [10] Scriven L.E. // Chem. Eng. Sci. 1939. V. 10. N 1/2. P. 1–10.
- [11] Trivedi R. // Materials Science and Engineering A. 1994. V. 178. P. 129–135.
- [12] Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 16. С. 802–808.
- [13] Martiouchev L.M., Seleznev V.D. et al. // J. Stat. Phys. 1998. V. 90. P. 1413–1427.
- [14] Halden N.M., Hawthorne F.C. // American Mineralogist. 1993. V. 78. P. 1113–1116.
- [15] Holten T., Jamtveit B., Meakin P. et al. // American Mineralogist. 1997. V. 82. P. 596–606.