

Теоретичне визначення критичного розміру зародка при гомогенній кристалізації з використанням сінергетики

О. М. Доній, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України "КПІ", Київ

Застосовано сінергетичний підхід до розгляду процесу кристалізації, який дає можливість визначити критичний розмір зародка нової фази через відомі фізичні характеристики макрооб'єкту: параметри матеріалу (теплопровідність, питому теплоємність, густину) і зовнішні умови охолодження.*

Умови, при яких відбувається кристалізація в переважній більшості практичних випадків далекі від рівноважних. Проте аналіз формування зародків нової фази та структури металів при кристалізації проводиться з використанням класичної термодинаміки, що передбачає рівноважність процесу і сталість переохолодження. Цей аналіз дає визначення критичного радіусу зародка $R_{кр}$, розмір якого можна визначити через атомний діаметр a

$$R_{кр} = 0,6 \frac{T_k}{\Delta T} a, \quad (1)$$

де T_k – температура кристалізації, ΔT – переохолодження [1].

Використовуючи формулу (1) можна підрахувати, що, наприклад, для алюмінію, температура кристалізації якого складає 933 °К (660 °С), при переохолодженні на 10 – 15 градусів зародок критичного розміру складається з 40 – 60 атомів. Розрахунки за тією ж формулою (1) показують, що навіть при переохолодженні в 1 градус утворюється атомарне групування, яке складається приблизно з 550 часток. Тобто, це є мікрогрупування, тому що його об'єм складається з кінцевого числа елементів. Класична фізика й, у тому числі, термодинаміка "працюють" з макрооб'єктами, розмір яких може вважатися нескінченно малим, але при цьому вони містять нескінченну кількість елементів [2]. Тому виникає закономірне питання: наскільки обґрунтованим є застосування методів класичної термодинаміки (термостатики) до об'єктів мікросвіту, опис існування яких базується на поняттях і принципах квантової механіки.

Більш того, при максимально можливому переохолодженні, що визначається як [3]

$$\Delta T = 0,2T_k, \quad (2)$$

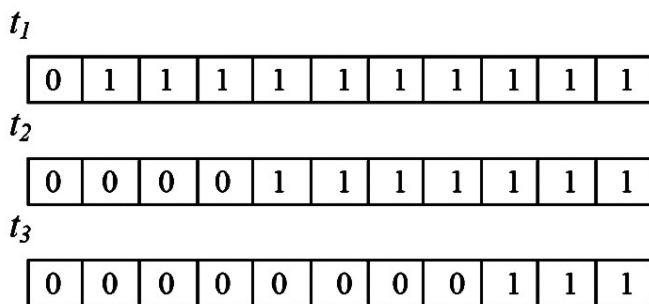
розмір критичного зародка взагалі становить усього три атоми (що легко розрахувати, підставляючи (2) в (1)). Такий результат показує, що точно термодинамічний підхід забезпечується тільки при рівноважних умовах, коли $\Delta T \rightarrow 0$ (при цьому $R_{кр} \rightarrow \infty$).

* Стаття друкується у порядку обговорення

Інший підхід до визначення та опису механізму утворення структур застосовується в сінергетиці. Одним з основних об'єктів досліджень у даній науці є розподілені активні середовища або однорідні мережі, які побудовані з однакових елементів, що локально взаємодіють один з одним.

У сінергетиці розглядають активні середовища (бістабільні, збудливі й автоколивальні), які складаються із певної кількості однотипних елементів. Бістабільний (чи тригерний) елемент має два стаціонарних стани (наприклад, 0 й 1), у кожному з яких він може перебувати необмежено довго. Зовнішні впливи можуть призводити до переходу з одного стану в інший. Щоб викликати перехід, інтенсивність впливу повинна перевищити деякий граничний рівень. Тут має місце аналогія із кристалізацією: система перебуває в рідкому стані (який умовно можна позначити як 1), а перехід у твердий стан (умовно позначений як 0), стає можливим під дією зовнішніх умов, які формують переохолодження.

Розглянемо ланцюжок з бістабільних (тригерних) елементів. Зазвичай припускають [4], що в ньому вплив одного на другий роблять лише сусідні елементи. У найпростішому випадку елементи, які перебувають в однакових станах, не впливають один на другий. Якщо ж стани двох сусідніх елементів різні, то вони взаємодіють. Елемент, що перебуває в менш стійкому (метастабільному) стаціонарному стані, переходить у більш стійкий стан – такий же самий, як у його сусіда. Неважко переконатися, що в результаті по ланцюжку бістабільних елементів поширюється хвиля перемикавання з метастабільного в абсолютно стійкий стан (рисунок). Ця хвиля перемикає, що рухається, є аналогією поширення фронту кристалізації при переході “рідкий стан → твердий стан” або “1 → 0”.



Стан елементів мережі кліткового автомату в моменти часу $t_1, < t_2, < t_3$

Схема розповсюдження хвилі переключення в мережі, що складається з бістабільних елементів.

Ланцюжок зв'язаних між собою бістабільних елементів описується рівнянням у частинних похідних параболічного типу [4]:

$$\frac{\partial U(r, t)}{\partial t} = a\Delta U(r, t) + F(r, t) , \quad (3)$$

де $U(r, t)$ – деяка функція, r – радіус-вектор, t – час, a – коефіцієнт пропорційності, Δ – оператор Лапласа, $F(r, t)$ – функція джерела.

Але таке ж саме рівняння лежить в основі багатьох математичних моделей кристалізації як рівняння теплопровідності [5]. При цьому в якості функції U

застосовується температура T . При умові сталості коефіцієнту теплопровідності λ , питомої теплоємності c та густини ρ (що припустимо бо кристалізація чистих металів відбувається при постійній температурі) коефіцієнт a є коефіцієнтом температуро-провідності $a = \frac{\lambda}{c\rho}$.

Рівняння (3) застосовують для опису нелінійних дисипативних систем, у яких відбуваються процеси самоорганізації. Його нелінійність, за умови сталості коефіцієнта a , визначається видом функції джерела $F(r, t)$, що є другим доданком у правій частині (3). При моделюванні процесу кристалізації з використанням рівняння (3) функція джерела описує виділення прихованої теплоти кристалізації [5].

В обчислювальному експерименті з імітаційною моделлю кристалізації [6, 7] показано, що за нерівноважних умов з'являється відносно велика зона простору системи (рідкого металу), у якій існує переохолодження, величина якого змінюється як у просторі, так і у часі. Цю зону з переохолодженням можна розглядати як активне середовище (середовище із підвищеною енергією, яка розподілена у просторі). І дійсно, рідка фаза в даному місці перебуває в нестійкому стані й будь-яка флуктуація може змінити фазовий стан довільного елемента простору з переохолодженням – сформувати початковий кристал (або зародок). При цьому, незважаючи на виділення теплоти кристалізації, умови його подальшого росту зберігаються внаслідок переохолодження, що також зберігається. Можна (і напевно треба) говорити про принципову нелінійність даного процесу, тому що точка простору, у якій здійснився фазовий перехід, є точкою бифуркації, тобто точкою втрати стійкості, а це явище є типово нелінійним.

В [4] показано, що при описанні рівнянням (3) хвилі перемикавання з радіусом кривизни R у двовимірному збудливому середовищі можна одержати критичний розмір області, при якому вона не зростає й не скорочується. Якщо радіус області $R_{кр}$ трошки збільшити, то вона починає рости, а якщо ж його зменшити, то область скорочується й зникає. Тобто ця область являє собою критичний зародок нової фази $R_{кр}$, величина якого обернено пропорційна швидкості поширення плоского фронту хвилі W . За аналогією з процесом кристалізації коефіцієнтом пропорційності є коефіцієнт температуропровідності, а швидкість W залежить від зовнішніх умов охолодження. Таким чином розмір критичного зародка можна визначити як:

$$R_{кр} = \frac{\lambda}{c\rho W}. \quad (4)$$

Враховуючи, що теплофізичні параметри λ , c та ρ незмінні для певного матеріалу при певній температурі, розмір центра кристалізації визначається швидкістю охолодження. Числовий експеримент з імітаційною моделлю структуроутворення при кристалізації для чистого алюмінію показав, що при збільшенні швидкості охолодження значно збільшується кількість центрів кристалізації і зменшується розмір зерна [6, 7]. Це на якісному рівні підтверджує адекватність виразу (4).

Для рідкого алюмінію поблизу температури кристалізації коефіцієнт a має значення приблизно $30 \cdot 10^{-6} \frac{M}{c}$, тобто при швидкості плоского фронту $W \approx 10^{-2} \frac{M}{c}$ критичний розмір зародка дорівнює $3 \cdot 10^{-5}$ м, що співпадає по порядку величини з оцінкою, яка наведена в [3].

Таким чином, застосування синергетичного підходу до розгляду процесу кристалізації дає можливість визначити критичний розмір зародка через добре відомі фізичні характеристики макрооб'єкту: параметри матеріалу (теплопровідності λ , питомої теплоємності c , густини ρ або коефіцієнта температуропровідності a) і зовнішні

умови охолодження, які проявляють себе через швидкість руху плоского фронту W , що пропорційна швидкості охолодження.

Література

1. Овсиенко Д.Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. – Киев: Наук. думка, 1994. – 254 с.
2. Вихман Э. Квантовая физика. – М.: Наука, 1986. – 391 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
4. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990. – 376 с.
5. Авдонин Н.А. Математическое описание процесса кристаллизации. – Рига: Зинатне, 1980. – 178 с.
6. Доній О.М., Кулініч А.А., Янов О.М. Комп'ютерне моделювання структуроутворення при кристалізації металів та сплавів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – 4, № 3. – С. 585 – 588.
7. Бялік О.М., Доній О.М., Кулініч А.А. Імітаційна модель кристалування та структурювання алюмінієвих сплавів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – 39, № 6. – С. 88 – 91.

Одержано 02.02.10

А. Н. Доний

Теоретическое определение критического размера зародыша при гомогенной кристаллизации с использованием синергетики

Резюме

Использован синергетический подход к исследованию процесса кристаллизации. Переохлажденный расплав по аналогии можно представить как клеточный автомат, состоящий из сети бистабильных (триггерных) элементов, что дает возможность определить критический размер зародыша новой фазы по известным физическим характеристикам макрообъекта: параметрам материала (теплопроводности λ , удельной теплоемкости c , плотности ρ) и внешним условиям охлаждения.

O. M. Doniy

Theoretical approach on estimating the critical size of a nucleus at homogeneous crystallisation by synergetics

Summary

Synergetics approach is used to investigate the crystallisation process. Using the analogy it is possible to consider the overcooled melt as the cellular automatic machine which consist of a network with bistable elements. It gives the possibility to define the critical size of a nucleus of a new phase using the known physical characteristics of macro object: heat conductivity λ , specific heat c , density ρ and external cooling conditions.