

Я. Е. ГЕГУЗИН, А. С. ДЗЮБА, А. Т. СЕМЫКИНА

О РАСПАДЕ ГАЗОЖИДКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ В ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 26 VI 1973)

1. В поле температурного градиента ∇T_∞ двухфазное включение в кристалле, состоящее из насыщенного раствора вещества кристалла в воде и газового пузырька, должно перемещаться. Если бы газовый пузырек, вопреки гравитации, располагался в центре включения, направление движения двухфазного включения происходило бы по или против ∇T_∞ в зависимости от соотношения объемов фаз (¹). При этом движении включение сохраняло бы свою целостность. Ситуация, однако, существенно осложняется тем, что газовый пузырек поджимается архимедовой силой к «потолку» включения. Это обстоятельство, как будет показано далее, приводит к тому, что движущееся включение может распадаться на жидкое и газо-жидкое, в котором объем газовой фазы превалирует.

2. В качестве объекта исследования были избраны монокристаллы сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В процессе роста из раствора в монокристаллах образовывались жидкие и газожидкие включения. В проводившихся опытах наблюдения велись за теми включениями, в которых объем газового пузырька был мал по сравнению с объемом всего включения.

Отжиг в поле температурного градиента производился на предметном столике микроскопа при непрерывном наблюдении за поведением включений; условия отжига: $T=30^\circ\text{C}$, величина ∇T_∞ изменялась. Типичная последовательность форм распадавшихся включений изображена на рис 1.

Во всех наблюдавшихся нами случаях распаду предшествует осаждение соли в непосредственной близости от газового пузырька со стороны «горячего» участка его поверхности. Отложение соли на «потолке» включения как бы прикрепляет газовый пузырек, делая его неподвижным.

Это явление, по-видимому, нельзя описывать как следствие обычного геометрического экранирования газовым пузырьком потока вещества кристалла с лобовой на тыльную сторону включения. В специально поставленных опытах по движению жидкого включения в поле температурного градиента мы убедились в том, что скорость переноса вещества ограничивается не диффузионным звеном, а процессами на границе. Об этом свидетельствует линейная связь между скоростью включения v и произведением $L\nabla T_\infty$ (^{2, 3}), где L — размер включения. В этих условиях скопление атомов соли вблизи лобовой поверхности пузырька, на которую попадает поток, могло бы рассасываться диффузионным механизмом. В непосредственной близости места контакта пузырька с «потолком» включения, который является зародышем конденсации, такое рассасывание не происходит и именно в этом месте начинает расти отложение, экранирующее поток. Реальность эффекта экранирования отчетливо видна на последовательности фотографий рис. 1, где за пузырьком виден излом контура движущегося включения.

Наблюдения над большим количеством движущихся и распадающихся включений свидетельствуют о том, что время ожидания распада уменьшается с увеличением скорости v движения. Типичная зависимость $\tau^* =$

$=f(v)$ приведена на рис. 2, при построении которой были использованы данные о включениях близких размеров и соотношений между объемами фаз. Изменение скорости включения, главным образом, определялось изменением градиента ∇T_{∞} .

Для того чтобы включение, имеющее данный характерный размер, распалось, величина ∇T_{∞} должна превзойти некоторое пороговое значение ∇T_{∞}^* , уменьшающееся с увеличением L . Эта зависимость, следующая из эксперимента, описывается графиком рис. 3.

Перемычка, которая на заключительной стадии процесса формируется между газовым пузырьком и жидким включением, вытягиваясь, утончается; после ее разрыва с газовым пузырьком остается некоторое количество раствора, т. е. отрывается не чисто газовое, а газожидкое включение. Именно этим объясняется, что оторвавшееся включение очень скоро преобразует свою форму к более равновесной; наличие жидкой прослойки на поверхности газожидкого включения способствует быстрому переносу массы, необходимому для преобразования формы. Наличие жидкой прослойки обуславливает также движение газожидкого включения в сторону, противоположную движению жидкого включения (¹).

3. Сделанные наблюдения дают основание для следующих представлений о механизме распада. Наличие неподвижного пузырька в движущемся включении естественно должно привести к тому, что жидкое включение будет смещаться, оставляя газовый пузырек за собой. Собственно распаду предшествует деформация включения, которая при некотором значении ∇T_{∞} , превосходящем пороговое значение ∇T_{∞}^* , может быть доведена до степени, при которой наступает своеобразная потеря устойчивости, когда для распада не требуется дополнительное повышение ∇T_{∞} .

Оценку порогового значения ∇T_{∞}^* можно получить, сравнивая силу F_b , не зависящую от ∇T_{∞} , которая восстанавливает форму включения, и деформирующую силу F_g , которая зависит от ∇T_{∞} . Величина восстанавливающей силы возрастает с деформацией полости. Вначале, до момента, когда формируется полусферическая выпуклость, эта сила является лапласовской и достигает максимального значения $F_b = 8\pi\alpha\gamma L$. В записанной оценке учтено, что, как об этом свидетельствуют наблюдения над большим количеством распадающихся включений, $R = \gamma L$, где R — радиус выпуклой поверхности, L — линейный размер включения, $\gamma \leq 1$. После формирования полусферической выпуклости деформирование заключается в образовании жидкой трубки, соединяющей жидкое и газожидкое включение. Ее форму мы будем полагать близкой к цилиндрической. Считая, что внешний радиус трубки R , а толщина стенки l , можно записать следующую оценку силы, необходимой для деформирования цилиндрической трубки:

$$F_{\tau} = 2\pi\alpha(2\gamma L - l) \quad \text{при} \quad 0 \leq l \leq R.$$

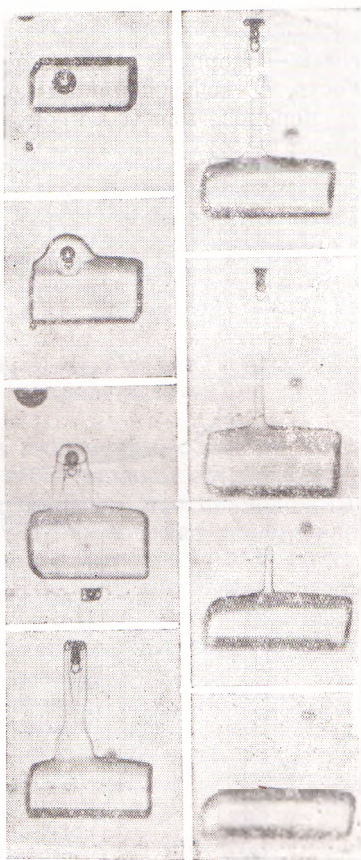


Рис. 1. Последовательность стадий изменения формы распадающегося включения. $T = 50^\circ \text{C}$, $\nabla T_{\infty} = 200^\circ \text{C/cm}$. Временной промежуток между кадрами $\tau = 15$ мик. 140X

Интересующая нас сила F_v определяется формулой

$$F_v = 4\pi\alpha\gamma L(3 - l/(2\gamma L)). \quad (1)$$

Считая, что объем газового пузырька настолько мал по сравнению с объемом полости, что его искажающее влияние на скорость движения пренебрежимо мало, величину силы F_v можно оценить по формуле

$$F_g \simeq v/\zeta, \quad (2)$$

где v — скорость движения жидкого включения, а $\zeta = \bar{D}/(kT)$ — подвижность, \bar{D} — эффективный коэффициент диффузии, определяющий кинетику переноса массы в процессе движения и зависящий как от собственно

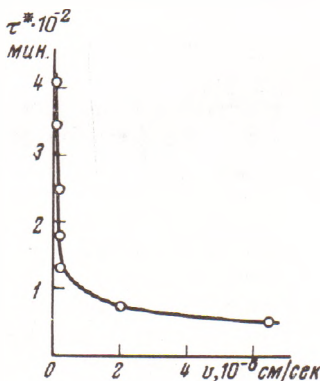


Рис. 2

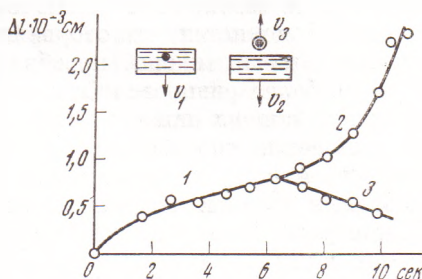


Рис. 4

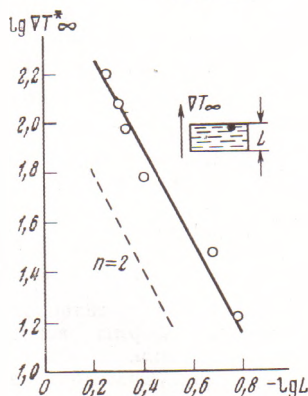


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость характерного времени ожидания распада газожидкого включения от скорости его движения (размеры включений и их фазовые составы близки)

Рис. 3. Зависимость порогового значения температурного градиента от линейного размера включения

Рис. 4. Зависимость смещения газожидкого включения от времени до распада (1) и после распада на жидкое (2) и газожидкое (3) включения. $T=38^\circ \text{C}$; $\nabla T_{\infty}=100^\circ \text{C/см}$; $L=2,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$; $V_r/V_0=4 \cdot 10^{-3}$

коэффициента диффузии в объеме раствора, так и от констант, характеризующих процессы растворения и осаждения⁽²⁾. Скорость движения жидкого включения v , как это показано в⁽⁴⁾ (см. подробнее в⁽²⁾), определяется формулой:

$$v = (1 + \kappa) \bar{D} \left(\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{aC_0}{T} \right) \nabla T_{\infty}, \quad \kappa = \frac{\lambda - \lambda_0}{2\lambda + \lambda_0}, \quad (3)$$

где λ_0 и λ — соответственно теплопроводность включения и матрицы, a — термодиффузионное отношение, C_0 — равновесная концентрация вещества матрицы во включении. Так как для соляных систем $\lambda \simeq \lambda_0$, а $\partial C/\partial T \gg aC_0/T$ ⁽²⁾, то из (2), (3) следует оценка силы, приложенной к одной частице во включении:

$$F_g = kT (\partial C/\partial T) \nabla T_{\infty}. \quad (4)$$

Для сравнения с величиной F_v , определяемой формулой (1), оценку F_g удобно переписать в расчете на весь объем включения:

$$F = F_g \frac{V}{\omega} = \frac{\varphi L^3}{\omega} kT \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T_{\infty}, \quad (5)$$

где $\varphi \approx 4$ — безразмерный множитель, зависящий от реальной геометрии включения.

Сравнивая F_v и F и полагая, что толщина цилиндрической перемычки мала ($l \ll R$), найдем оценку критического градиента

$$\nabla T_{\infty}^* = \frac{12\pi\gamma}{\varphi} \frac{\alpha\omega}{kT \partial C / \partial T} \frac{1}{L^2}. \quad (6)$$

Сопоставляя соотношение (6) с графиком рис. 3, легко убедиться, что зависимость $\nabla T_{\infty}^* \sim 1/L^2$ выполняется. Сопоставляя соотношение (6) с экспериментом мы приняли $kT = 4,3 \cdot 10^{-14}$ эрг, $L^2 \nabla T_{\infty}^* = 5 \cdot 10^{-4}$ град·см, $\partial C / \partial T = 9 \cdot 10^{-3}$ 1/град⁽⁵⁾, $\gamma / \varphi = 10^{-1}$, $\omega = \mu / (\rho N_A) = 2,8 \cdot 10^{-22}$ см³ ($\mu = 282$ г/моль, $\rho = 1,77$ г/см³, N_A число Авогадро; при этом оказалось $\alpha \approx 2 \cdot 10^2$ эрг/см², что разумно).

Собственно распад (разрыв цилиндрической перемычки) наступает вследствие растяжения перемычки, которое сопровождается ее утонением.

4. Образовавшиеся вследствие распада два включения, одно из которых жидкое, а другое газожидкое (с малым относительным объемом жидкости), в поле температурного градиента движутся в противоположные стороны (рис. 4). Причина движения газожидкого включения в направлении, противоположном направлению ∇T_{∞} обсуждалась ранее⁽¹⁾. В законе движения жидкого включения обращает на себя внимание увеличение скорости со смещением. Такое явление, как это исследовано в⁽³⁾, является следствием увеличения давления внутри включения при переходе включения в область более высоких температур. Это давление вызывает искажение граничной поверхности, которое облегчает кинетику растворения вещества матрицы на лобовой поверхности включения.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
26 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. R. Anthony, H. E. Cline, Acta Met., v. 20, № 2, 247 (1972). ² Я. Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз, Движение макроскопических включений в твердых телах, М., 1971.
³ Я. Е. Гегузин, А. С. Дзюба, Кристаллография, т. 19, № 2 (1974). ⁴ А. А. Чернов, ЖЭТФ, т. 31, № 4, 709 (1956). ⁵ О. М. Аншелес, В. Б. Татарский, А. А. Штернберг, Скоростное выращивание кристаллов из растворов, Л., 1945.