

Я. Е. ГЕГУЗИН, В. В. КАЛИНИН, Н. А. МАКАРОВСКИЙ

О КОАЛЕСЦЕНЦИИ КРУПИНОК ПОСТОРОННЕЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА В РЕЖИМЕ «ПОДМЕТАНИЯ»

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 31 I 1974)

1. Известно, что крупинки посторонней фазы, которые расположены в объеме кристалла или на его поверхности, в области высоких температур могут коалесцировать. Термодинамическая оправданность процесса обусловлена тем, что коалесценция сопровождается уменьшением общей межфазной энергии границ крупинка — матрица.

Следует различать две принципиально различные ситуации, при которых в принципе возможен процесс коалесценции. Одна из ситуаций осуществляется в ансамбле покоящихся частиц, которые могут коалесцировать либо вследствие диффузионного переноса вещества через самосогласованное диффузионное поле в духе известного механизма Лифшица — Слезова ⁽¹⁾, либо вследствие соприкосновения покоящихся неизомерных крупинок, которые сталкиваются при преобразовании своей формы к более изомерной ⁽²⁾. Вторая ситуация осуществляется в ансамбле движущихся частиц, которые коалесцируют вследствие столкновений. Один из вариантов этой ситуации наблюдается, когда коалесцирующие частицы движутся во внешнем силовом поле со скоростью, зависящей от размера частиц ⁽³⁾.

В данной статье мы хотим обратить внимание на принципиальную возможность еще одного варианта коалесценции движущихся крупинок посторонней фазы. В статье мы сообщаем и о результатах моделирования соответствующего процесса и о его наблюдении в реальном эксперименте применительно к случаю, когда в режиме подметания коалесцируют крупинки на поверхности кристалла.

2. Существо обсуждаемого процесса удобно объяснить на примере двумерного ансамбля крупинок, расположенных на свободной поверхности кристалла. Допустим, что в процессе испарения или конденсации вдоль поверхности кристалла движется ступень, которая встречает на своем пути крупинки посторонней фазы. При надлежащем соотношении между скоростью движения ступеньки и константами крупинок (размер R , поверхностная энергия α , коэффициент самодиффузии D) может оказаться, что движущаяся ступенька будет увлекать за собой встретившиеся ей крупинки, как бы «подметая» их. Крупинки могут перемещаться с помощью диффузионного механизма, обеспечивающего перенос вещества от тыльной поверхности к лобовой (см. ⁽³⁾). В этом процессе крупинки, движущиеся со ступенью, будут увеличиваться как вследствие встречи и столкновения с новыми крупинками, так и вследствие столкновения с подрастающими крупинками, которые расположены в непосредственном соседстве на ступени, и также со временем увеличиваются. В обсуждаемом случае слияние столкнувшихся крупинок должно происходить с помощью того диффузионного механизма, который обеспечит наибольшую скорость процесса.

Очевидно, описанный процесс может происходить и в объеме кристалла, где «подметание» выделений может осуществляться либо движущейся дислокацией, либо движущейся межзеренной границей.

3. В задаче о коалесценции в режиме «подметания» имеется безразмерное время

$$\tau = \frac{v_{\text{д}}}{R} t^*,$$

где \bar{R} — средний размер сталкивающихся крупинок, t^* — время их диффузионного слияния, $v_{\text{д}}$ — скорость движения «подметающей» особенности структуры (ступень на поверхности, дислокация или межзеренная граница в объеме). Следует различать два предельных случая. Когда $\tau \ll 1$, собственно коалесценция, т. е. увеличение размера вследствие столкновений, успевает происходить. При $\tau \gg 1$ скорость движения существенно превосходит скорость слияния и, следовательно, будет происходить не коалесценция, а накопление крупинок перед «подметающей» особенностью структуры. Для физики реального кристалла интерес представляют обе предельные ситуации.

Величина t^* определяется оценкой ⁽³⁾

$$t^* \approx \frac{kT}{\alpha \bar{D}} \left(\frac{R}{a} \right)^3,$$

где $\bar{D} = D_0$, если слияние обусловлено объемной диффузией, и $\bar{D} = D_s a / R$, если слияние определяется механизмом поверхностной диффузии, которая будет определять процесс при условии, если радиус коалесценции крупинок $R \ll D_s a / D_0$ (D_0 и D_s — соответственно коэффициент объемной и поверхностной самодиффузии, a — параметр решетки). При высоких температурах, когда $D_s / D_0 \approx 10^4$, крупинки, линейный размер которых $R \ll 3 \cdot 10^{-4}$, должны коалесцировать именно по этому механизму.

Предположив, что слияние крупинок происходит по механизму поверхностной диффузии, условие осуществления коалесценции можно определить неравенством

$$R^2 v_{\text{д}} \ll \frac{\alpha D_s}{kT} a^3.$$

Придав константам разумные значения ($kT \approx 10^{-13}$ эрг, $\alpha \approx 10^3$ эрг/см², $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, $D_s \approx 10^{-5}$ см²/сек), легко убедиться, что коалесценция крупинок $R \approx 10^{-5}$ см будет происходить, если $v_{\text{д}} \ll 10^{-4}$ см/сек, а крупинок $R \approx 10^{-4}$ см, если $v_{\text{д}} \ll 10^{-7}$ см/сек.

4. Моделирование процесса коалесценции в режиме «подметания» ($\tau \ll 1$) мы осуществили применительно к случаю, когда крупинки, расположенные на плоской поверхности, подметаются движущейся прямолинейной неизгибающейся ступенью. Для этого на белом листе бумаги хаотически располагались черные кружочки с определенной плотностью, постоянной в пределах всего поля. Движущаяся жесткая линейка сметала крупинки, и в момент соприкосновения двух из них они заменялись третьей, радиус которой определялся из условия суммирования объема слившихся, в предположении, что крупинки имеют форму полусферы. Исследовались ансамбли, для которых отношения начального радиуса крупинок к среднему расстоянию между ними $\kappa = R/l$ имели значения 0,33; 0,2; 0,1. На рис. 2 представлена типичная последовательность фотографий, соответствующих различным этапам коалесценции в режиме «подметания» ансамбля крупинок, для которого $\kappa = 0,33$.

Представляет интерес зависимость линейной плотности крупинок, расположенных вдоль подметающей линейки, от величины ее смещения (рис. 3). Наличие максимума на кривых является естественным следствием того, что число крупинок вдоль линейки определяется конкуренцией двух процессов: увеличением числа крупинок в связи с поступлением новых и уменьшением этого числа за счет слияния вследствие соприкосновения соседних крупинок, расположенных на линейке.

Обращает на себя внимание то, что при хаотическом распределении крупинок на плоскости, характер их распределения вдоль движущейся линейки определяется числом смежных крупинок. Следовательно, прива-риантной величиной в случае линейки единичной длины должна быть величина

$$N = \rho x = (\chi/R)^2 x,$$

где $\rho = 1/l^2$ — двумерная плотность крупинок. Эту закономерность подтверждают изображенные на рис. 4 экспериментально найденные зависи-

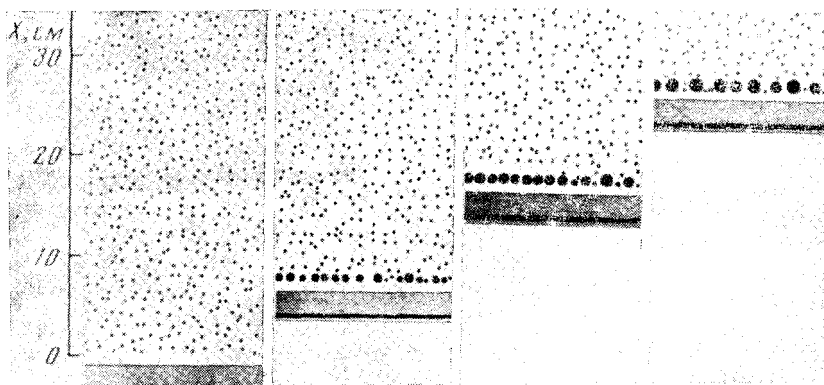


Рис. 2. Последовательность фотографий, соответствующих различным этапам моделирования коалесценции в режиме «подметания» ансамбли, для которого $\chi=0,33$

мости числа крупинок, непосредственно сталкивающихся с линейкой единичной длины ρ_1 и сталкивающихся с крупишками, которые уже расположены на линейке ρ_2 , от величины N при различных значениях χ .

Следствием отмеченной закономерности является то, что величина смещения линейки, при котором подметается число крупинок, достаточное для полного ее заселения (без учета слияния при коалесценции), оказывается не зависящим от ρ и равным $N^* = 1/(2R)$.

5. Обратим внимание на некоторые особенности механизма коалесценции в режиме «подметания», которые наблюдаются в реальном эксперименте. Опыты проводились с образцами LiF, на поверхности которых находился ансамбль золотых крупинок: $R = 1 \cdot 10^{-5}$ см, $\chi = 0,25$. Образцы помещались в условиях, при которых с их поверхности происходит либо испарение, либо конденсация паров LiF. В очагах испарения отчетливо наблюдались разбегающиеся от центра ступени, при конденсации также наблюдались движущиеся ступени, которые перемещались вследствие присоединения к ним атомов, конденсирующихся на поверхности. В этих опытах интенсивности процессов испарения и конденсации поддерживались такими, при которых ступени перемещались со скоростью $v_d \approx 10^{-7}$ см/сек. При размере крупинок $R \approx 10^{-5}$ см при указанной скорости ступеней диффузионное слияние заведомо успевало происходить.

В этих опытах отчетливо наблюдалась коалесценция в режиме «подметания» (рис. 1, см. вкл. к стр. 1329). Главная особенность реального процесса, отличающая его от условий, которые учитывались в модельном эксперименте, состоит в том, что движущиеся ступени прогибаются между расположенными на них крупишками. При этом радиус прогиба зависит от расстояния между крупишками и величины пересыщения в паровой фазе, из которой происходит конденсация (4). В связи с этим крупишки, встретившиеся со ступенью, испытывают на себе действие силы, вынуж-

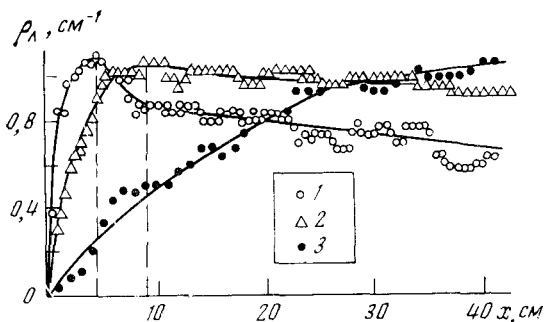


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость линейной плотности ρ_L крупинок, расположенных вдоль «подметающей» линейки, от ее смещения x . 1 — $\kappa=0,33$; 2 — $\kappa=0,2$; 3 — $\kappa=0,1$

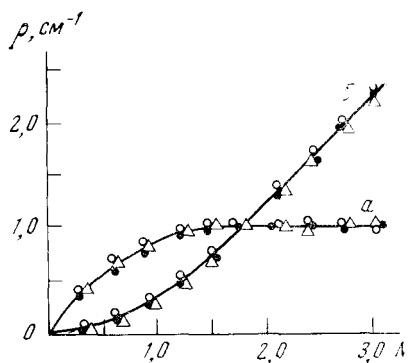


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость линейной плотности крупинок, расположенных вдоль линейки, от общего числа частиц N , сметаемых линейкой единичной длины на пути x . а — $\rho_1(x)$, б — $\rho_2(x)$, обозначения точек, как на рис. 3

дающей их перемещаться не только в направлении движения ступени, но и по направлению к тем крупинкам, которые являются местами закрепления изгибающейся ступени. В связи с этим со временем крупинки скапливаются в избранных местах вдоль ступени, которые в силу предыстории ступени оказались местами ее связи с крупинками.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
31 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, ЖЭТФ, т. 35, 479 (1958). ² Я. Е. Гегузин, А. С. Дзюба, Порошковая металлургия, т. 6, 22 (1972). ³ Я. Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз, Движение макроскопических включений в твердых телах, 1971. ⁴ Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, В. В. Калинин, IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов, Доклады, ч. II, Ереван, 1972.