

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.721'781:017.165

РЕЛАКСАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛА С РАСПЛАВОМ

© 2024 г. В. О. Есин^{а, *}

^а Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: yesin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 26.11.2023 г.

Рассмотрен механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося в области локальной дилатации на межфазной границе (МФГ) кристалла с расплавом. Проведен анализ структурного состояния МФГ и его влияния на подвижность границы в условиях приложения давления при росте кристалла из расплава. Дано объяснение экстремального влияния давления на подвижность МФГ и возможность возникновения состояния аномально высокой подвижности границы в условиях приложения “оптимального” по величине давления (“сверхподвижность” МФГ). В рамках механизма вязкого течения расплава в область локальной дилатации на МФГ, возникающей в процессе кристаллизации, получено количественное согласие с экспериментальным значением “оптимального” по величине давления, обуславливающего экстремальный характер подвижности границы кристалла с расплавом.

Ключевые слова: кристаллизация расплава, давление, межфазная граница, релаксация избыточного свободного объема, подвижность межфазной границы

DOI: 10.31857/S0015323024020096, **EDN:** YOVZOO

ВВЕДЕНИЕ

Одним из механизмов, обеспечивающих релаксацию избыточного свободного объема (ИСО) фазового превращения в области локальной дилатации на межфазной границе (МФГ) кристалла с расплавом, в условиях возникновения структурного состояния близкого к критическому, является интенсификация процессов “кавитационных флуктуаций плотности” (Френкель [1]) на границе. Это ведет к развитию низкочастотных акустических возбуждений плотности в области локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом и волновой трансляции ИСО фазового превращения на внешнюю границу расплава [2].

Возможность возникновения структурного состояния МФГ близкого к критическому подтверждают эксперименты по седиментации Си в монокристаллах Al, когда в условиях приложения давления к кристаллизующейся системе достигается “оптимальное” его значение и возникает состояние “сверхподвижности” МФГ кристалла с расплавом [3]. В этих условиях седиментация Си в монокристаллах Al в слабом гравитационном поле (составляющая гравитационного поля

Земли, действующая вдоль поверхности фронта кристаллизации в направлении диаметра монокристалла, лежащего в плоскости наклона ростовой установки) приводит к наиболее эффективному разделению компонентов сплава [4].

Цель настоящей работы – расчет значения “оптимального” давления, обеспечивающего релаксацию ИСО фазового превращения в области локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом, в условиях возникновения структурного состояния близкого к критическому.

ЗНАЧЕНИЕ “ОПТИМАЛЬНОГО” ДАВЛЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА

Используя анализ этого явления в работах: Френкель Я.И. [5], Herring C. [6], Лифшиц И.М. [7], Coble R.L. [8], Nabarro F.R.N. [9], Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховитский А.А. [10], был проведен расчет значения “оптимального” давления в предположении действия механизма вязкого течения расплава в область локальной дилатации на границе кристалла с расплавом.

Herring и Nabbaro вывели уравнение диффузионной ползучести, в котором скорость деформации ($\dot{\epsilon}$) зависит от коэффициента объемной самодиффузии (D), величины приложенных напряжений (σ) и размера кристалла (l):

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{D_{об}}{l^2} \frac{\sigma b^3}{kT}, \quad (1)$$

где b – вектор Бюргерса; α – постоянная, зависящая от геометрии; по оценке Херринга $\alpha = 25$; $D_{об} = 1 \times 10^{-8}$ [см²/с]; l – линейный размер элемента анализируемой структуры, для расплава можно выбрать его равным размеру кластера, который в металлах по оценкам сделанным в работе [11] $N_{кл} = \sim 372$ атома. В приближении кубической формы кластера, используемой при рассмотрении диффузионной ползучести [6, 9]:

$$\sqrt[3]{N_{кл}} = n_{кл} = \sim 7.189 \text{ [атомов]}.$$

Отсюда, для алюминия, параметр решетки которого равен $a = 4.050 \times 10^{-8}$ [см], имеем:

$$(2r) = \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ (для ГЦК-структуры),}$$

где r – радиус атома.

$$l = \sim 2.0588 \times 10^{-7} \text{ [см]},$$

$$l^2 = \sim 4.2388 \times 10^{-14} \text{ [см}^2\text{]}.$$

Можно рассчитать для алюминия величину вектора Бюргерса, равного для ГЦК-кристаллов:

$$b = \frac{a}{\sqrt{2}};$$

$$b^3 = \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \right]^3 = \sim 2.3486 \times 10^{-23} \text{ [см}^3\text{]}.$$

Линейная зависимость ползучести от приложенных напряжений в соответствии с выражением (1) обычно наблюдается при малых нагрузках и высоких температурах. Используя это выражение, можно вычислить напряжение (σ), необходимое для осуществления вязкого течения кристалла в режиме диффузионной ползучести:

$$\sigma = \frac{\dot{\epsilon}}{\alpha} \frac{l^2}{D_{об}} \frac{kT}{b^3}. \quad (2)$$

В этом выражении $\sigma = \frac{F}{S} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \right]$ – это напряжение, приложенное к элементу рассматриваемой структуры – “кристаллу”, которое по размерности соответствует давлению (P) и может быть вычислено количественно. Фактически это давление может быть отождествлено с давлением аргона в кристаллизационной камере, которое было найдено в наших экспериментах по изуче-

нию гравитационной седиментации меди в монокристаллах сплава Al – 0.005 вес.% Cu [2].

Если принять для монокристалла сплава значение параметра решетки чистого алюминия, то можно найти величину работы (A), которую осуществляет приложенное напряжение:

$$\sigma b^3 \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \text{см}^3 \right] = [\text{эрг}] = A;$$

$$A/\sigma = (2r)^3 = \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \right]^3 = \sim 23.4866 \times 10^{-24} \text{ [см}^3\text{]}.$$

Отсюда имеем:

$$\sigma = \frac{(\dot{\epsilon})}{\alpha} \frac{l^2}{D_{об}} \frac{kT}{b^3};$$

$$(\sigma) = (\dot{\epsilon}) \times (P) = \sim 0.9305 \times 10^{+3} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \text{с}^{-1} \right].$$

Тогда, чтобы можно было согласовать значение давления (P) в этом уравнении с экспериментально найденным $P^* = \sim 2.5$ [атм.] ($\sim 2.5 \times 10^{+6}$ [дин/см²]) [2, 4, 12], необходимо положить для ($\dot{\epsilon}$) численное значение, равное

$$(\dot{\epsilon}) = \sim 2.6868 \times 10^{+3} \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Фактически эта величина определяет скорость вязкого течения расплава в область локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом, где выделяется ИСО фазового превращения, и должна быть связана со скоростью движения границы при росте кристалла, которая в наших экспериментах [2, 4] была равна:

$$(V) = 1.0 \left[\frac{\text{мм}}{\text{мин}} \right] \approx 1,667 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right].$$

Тогда ($\dot{\epsilon}$) можно определить как скорость относительного удлинения элемента структуры расплава – кластера (форма которого в этих расчетах приближенно экстраполируется кубом):

$$(\dot{\epsilon}) = \left[\frac{\Delta(l)}{l} \right] = \sim 0.8097 \times 10^{+4} \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Отсюда имеем, что значение “оптимального” по величине давления при релаксации ИСО фазового превращения по механизму вязкого течения расплава (явление “диффузионной ползучести” [6, 9]) в область локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом в условиях возникновения структурного состояния, близкого к критическому, равно:

$$(P^*) = \left(\frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \right) = \sim 3.463 \times 10^{-1} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{с}} \right].$$

Таким образом проведенные расчеты “оптимального” по величине давления фактически дают существенное различие с величиной экспериментального значения, которое оказывается в $\sim 7.21897 \times 10^{+6}$ раз меньше, чем $(P^*) = \sim 2.5 \times 10^{+6}$ [дин/см²].

Отсюда можно сделать заключение, что нельзя для расчета ($\dot{\mu}$) использовать скорость роста кристалла.

ЗНАЧЕНИЕ “ОПТИМАЛЬНОГО” ДАВЛЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ АКУСТИЧЕСКОЙ ТРАНСЛЯЦИИ ИСО ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Дело в том, что в процессе роста кристалла релаксация ИСО фазового превращения, выделяющегося в области дилатации на МФГ, может осуществляться и по другому механизму. Например, путем акустической трансляции ИСО на внешнюю поверхность расплава при интенсификации процессов “кавитационных флюктуаций плотности” [1] на границе, в условиях возникновения структурного состояния границы близкого к критическому. Это ведет к развитию низкочастотных акустических возбуждений плотности в области локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом и волновой трансляции ИСО фазового превращения на внешнюю границу расплава [2, 13–17].

Поэтому общая скорость выделения ИСО фазового превращения в области локальной дилатации на МФГ в этих условиях оказывается существенно понижена и для ее эффективной релаксации достаточно приложение незначительного по величине напряжения (σ), необходимого для осуществления вязкого течения кристалла в режиме диффузионной ползучести:

$$\sigma = \frac{(\dot{\epsilon})}{\alpha} \frac{l^2}{D_{об}} \frac{kT}{b^3}.$$

Отсюда можно найти величину этих напряжений:

$$(\sigma) = (\dot{\epsilon}) \times (P) = \sim 0.9305 \times 10^{+3} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{с}} \right].$$

Тогда, чтобы можно было согласовать значение давления в этом уравнении с экспериментально найденным его значением $(P^*) = \sim 2.5 \times 10^{+6}$ [дин/см²], необходимо положить для ($\dot{\epsilon}$) численное значение, равное:

$$\left[\frac{\sigma}{P} \right] = (\dot{\epsilon}) \left[\frac{1}{\text{с}} \right] = \frac{(0.930547 \times 10^{+3})}{(2.5 \times 10^{+6})} = \sim 0.3722188 \times 10^{-3} \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Это значение намного меньше того, которое было получено в предположении, что оно может быть вычислено при использовании общей скорости роста кристалла.

Получается, что за счет эффективного удаления ИСО фазового превращения из области локальной дилатации на МФГ путем волновой трансляции его на внешнюю границу расплава при интенсификации процессов “кавитационных флюктуаций плотности” на границе, в условиях возникновения структурного состояния границы близкого к критическому, фактическая дилатация на МФГ оказывается незначительной. Поэтому экспериментальное значение ($\dot{\epsilon}$), определяющее реальную скорость релаксации свободного объема фазового превращения, выделяющегося на границе в процессе роста кристалла, оказывается очень малой величиной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося в области локальной дилатации на межфазной границе кристалла с расплавом.

Дано объяснение экстремального влияния давления на подвижность межфазной границы и возможность возникновения состояния аномально высокой подвижности границы в условиях приложения “оптимального” по величине давления (“сверхподвижность” межфазной границы кристалла с расплавом).

В рамках механизма вязкого течения расплава в область локальной дилатации на межфазной границе, возникающей в процессе кристаллизации, получено количественное согласие с экспериментальным значением “оптимального” по величине давления, обуславливающего экстремальный характер подвижности границы кристалла с расплавом.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № ААА-А18-118020190104-3).

Как автор данной работы, я заявляю, что у меня нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 1. С. 29–38.
2. Есин В.О., Кривоносова А.С., Саттыбаев И.Ж., Федорова Т.Г., Елохина Л.В. Влияние давления и гравитационного поля на распределение Си при направленном росте монокристалла сплава Al-0.005 вес% Cu // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1230–1236.
3. Есин В.О. Сверхподвижность межфазной границы кристалл – расплав / VII Научная конференция по

- росту кристаллов. (14–19 ноября 1988, Москва). Т. III. Рост кристаллов из расплава. Расширенные тезисы. М.: АН СССР, 1988. С. 43–44.
4. Есин В.О., Кривоносова А.С., Саттыбаев И.Ж., Федорова Т.Г., Елохина Л.В. Влияние давления на структуру монокристаллов алюминия и седиментацию растворенных компонентов при кристаллизации во внешнем потенциальном поле // ФММ. 2005. Т. 100. № 2. С. 63–69.
 5. Frenkel Y.I. The Liquid State and the Theory of Fusion // Acta Phys. URSS. 1935. № 3. P. 633–648.
 6. Herring C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 437–445.
 7. Лифшиц И.М. К теории диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. № 4. С. 1349–1367.
 8. Coble R.L. A model for boundary – diffusion controlled creep in polycrystalline materials // J. Appl. Phys. 1963. V.34. P. 1679–1682.
 9. Nabarro F.R.N. Steady state diffusional creep // Philos. Mag. 1967. V. 16. P. 231–237.
 10. Бокиштейн Б.С., Бокиштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
 11. Есин В.О. Кластерная структура металлических расплавов / В кн.: Структура и физико-химические свойства металлических и оксидных расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 57–67.
 12. Есин В.О., Кривоносова А.С., Карпов Г.Н., Хигер Б.С. Влияние избыточного давления газовой среды при кристаллизации на субструктуру монокристаллов алюминия // ФММ. 1974. Т. 38. Вып. 4. С. 870–873.
 13. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 4. С. 1315–1320.
 14. Жекамухов М.Х., Шокаров Х.Б. О природе высокочастотных акустических волн, возникающих при кристаллизации и плавлении веществ / ai21_AE_2000. www2.fep.tsure.ru/books/conferenc/pem2000/pape1/ai21.pdf.
 15. Vorontsov V.B. and Katalnikov V.V. Analysis of acoustic emission effect accompanying metal crystallization / 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals // J. Phys.: Conference Series. 2008. V. 8. P. 052005.
 16. Воронцов В.Б., Журавлев Д.В. Связь структуры сигналов акустической эмиссии при кристаллизации Al с механизмом формирования твердой фазы из расплава // Вестник Новг. ГУ. 2012. № 67. С. 8–13.
 17. Vorontsov V.B., Pershin V.K. Experimental research of phase transitions in a melt high – purity aluminum // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 480. P. 170–174.

RELAXATION OF THE EXCESS FREE VOLUME OF THE PHASE TRANSFORMATION AT THE INTERPHASE BOUNDARY BETWEEN THE CRYSTAL AND THE MELT

V. O. Esin*

Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia
*e-mail: yesin@imp.uran.ru

The mechanism of relaxation of the excess free volume of phase transformation released in the region of local dilation at the interphase boundary (MFG) of a crystal with a melt is considered. The analysis of the structural state of the MFG and its effect on the mobility of the boundary under the conditions of pressure application during the growth of the crystal from the melt is carried out. An explanation is given of the extreme influence of pressure on the mobility of the MFG and the possibility of the state of abnormally high mobility of the boundary under conditions of the application of “optimal” pressure in magnitude (“super-mobility” of the MFG). Within the framework of the mechanism of viscous melt flow into the region of local dilation at the MFG, which occurs during crystallization, a quantitative agreement was obtained with the experimental value of the “optimal” pressure in terms of magnitude, which determines the extreme nature of the mobility of the crystal boundary with the melt.

Keywords: melt crystallization, pressure, interphase boundary, relaxation of excess free volume, mobility of the interphase boundary