УДК 620.19:636.4

© 2005 р. О.С. Завойко, І.Г. Курек*, С.М. Новіков*

Науково-іноваційно-виробниче підприємство "Наука", м. Снятин
*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА КІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ ТЕКСТУР ПРИ ТЕРМІЧНОМУ РОЗКЛАДІ ТА ОСАДЖЕННІ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

Проведено аналіз експериментальних даних вимірюваннь високотемпературної стійкості текстур у зразках тугоплавких металів на основі запропонованого підходу до визначення величина пересичення парів при термічному розкладі та осадженні з газової фази.

The analysis of experimental data of the high temperature proofness of the textures in the refractory metal samples measurements on the basis of proposed approach to the determination of value of the vapor supersaturation at the thermal decomposition and sedimentation from the gas phase.

Постановка задачі

Пояснюючи механізм утворення текстури у металевих шарах, ми виходимо з того, що зміну швидкості росту вільних граней атомних утворень зі зміною насичення можна пояснити на основі двомірного зародку. Згідно із класичною теорією кристалоутворення [1,2], швидкість росту грані дорівнює сумарній швидкості утворення двомірних зародків і швидкості їх тангенційного росту. Але модель двомірного зародження у достатній мірі виправдана тільки у тих випадках, коли швидкість процесу кристалізації визначається утворенням двомірних зародків. Тоді швидкість зрощування граней пропорційна швидкості утворення двомірних зародків [2]:

$$J = ZN \exp\left(\frac{W_{hkl}}{kT}\right), \qquad (1)$$

де Z – число зіткнень між частинками, що утворюють кристал з визначеною ділянкою гратки на даній кристалографічній площині, N – кількість вузлів гратки, які приймають участь в утворенні зародків, W_{hkl} – робота утворення зародка.

Згідно з працею [3], текстура утворюється в результаті формування і наступного переважаючого росту (на індеферентній підкладці) двомірних зародків тих граней, утворення яких потребує мінімальної роботи. Віссю текстури за цих умов є напрямок, нормальний до грані з найменшою роботою утворення двомірних зародків, і який відповідає такій послідовності: (222)→(112)→(110). У відповідності до цього змінюється імовірність утворення двомірних зародків, що призводить до збільшення швидкості росту вільних (за енергетичним станом) граней, якщо кінетика процесу кристалізації визначається можливістю утворення цих зародків. Так у праці [4] розрахована ймовірність утворення зародків на гранях (111) і (100) для свинцю при кристалізації його з розплаву. У випадку малого переохолодження (умови близькі до рівноважних) грані (111) ростуть повільніше і визначають габітус кристала, а при великому переохолодженні найбільшою відносною швидкістю росту володіють грані з найбільш щільною упаковкою атомів, які і визначають текстуру у шарах (наприклад, грані (111) для ГЦК гратки). Отже, можна стверджувати, що робота утворення двомірних зародків для вільних граней може змінюватися в залежності від умов кристалізації, але тільки відносно величини пересичення, тому що в різних термодинамічних умовах однакові грані кристалу можуть рости повільніше, те ж саме й відносно максимальної швидкості росту. Так визначається основний напрямок переважної орієнтації текстури.

Співставлення енергії утворення зародків на гранях кристалу або в оточуючій зоні для різних типів кристалічних граток, дозволяє пов'язати експериментально отримані переважні орієнтації з симетрією будови кристалів і досконалістю їх текстури.

Оглядовий характер роботи [4], підтверджує те, що при аналізі результатів використані лише

кристалографічні особливості кінетики кристалізації. Тому доцільно в загальному поширити такий підхід до текстуроутворення і процеси кристалізації з газової фази.

Розгляд процесів кристалізації за участю хімічної реакції

Розглянутий механізм виникнення і розвитку текстури не потребує використання теорії дислокацій для пояснення природи кристалоутворення, але наявність дислокацій, так само як і інших дефектів, сприяє кристалізації навіть у тих випадках, коли імовірність флуктуаційного утворення двомірних зародків дуже мала (область малого насичення).

Для металів з ОЦК граткою співвідношення між швидкостями росту $V_{(hkl)}$ різних граней можна визначити так:

$$\begin{aligned} &A_2 - \text{грані } V_{(110)}<V_{(200)};\\ &A_1 - \text{грані } V_{(112)}=V_{(321)}<V_{(130)};\\ &A_0 - \text{грань } V_{(222)} - \text{максимальна швидкість.}\end{aligned} \qquad (2)$$

При кристалізації з газової фази ці співвідношення суттєво залежать від умов осадження (термодинамічних умов, активності атомів). Так при рості та кристалізації вольфрама, осадженого із його гексафториду на монокристал, найменшу швидкість росту має грань (200) ($T_{пл}$=200°C, P_{H_2} / P_{WF_6}=3). У результаті цього при виростанні формується одна з огранок куба: двогранна призма на грані (110), тригранна на грані (222), збільшення сторони куба на грані (200). Зауважимо, що кристали вольфраму утворилися внаслідок конкуруючого росту закритичних зародків, а вже при інших умовах осадження ($T_{пл}$=400-600°C, P_{H_2} / P_{WF_6}=8) найповільніше зростає грань (222), що сприяє формуванню текстури (111). Очевидно, що співвідношення швидкостей росту різних граней нам необхідно пов'язувати з різною адсорбційною здатністю граней по відношенню до водню та гексафториду вольфрама. Отже, модель двомірних зародків дозволяє якісно пояснити тільки деякі особливості утворення текстури.

Якщо процес кристалізації відбувається в умовах дуже великого пересичення (перехідних процесів, накладання електричних або магнітних полів), коли критичний розмір зародків порядка одного-двох комплексів атомів, що часто має місце при кристалізації з газової фази та при запалювання газового розряду струмами надвисоких частот, то необхідно застосовувати класичну електро-(магніто)гідродинамічну теорію. В рамках цієї теорії можна провести аналіз, коли мова йде про утворення комплексів, які складаються з декількох атомів і термодинамічні величини вже втрачають зміст.

Послідовно розвинута на основі атомно-молекулярного представлення теорія електро-(магніто) гідродинамічних ефектів, що мають місце при кристалізації, яка характеризується дуже великими пересиченнями, на сьогодні повинна збагачуватися новітніми даними кінетичних, термодинамічних і електро-(магніто)гідродинамічних досліджень. Розглянемо деякі з них.

Для того щоб грань стала шорсткою, верхня межа пересичення визначається активністю відкладених на ній атомів, тобто різницею хімічних потенціалів $\Delta\mu$ парів та сформованого кристалу за певних термодинамічних умов [5]:

$$\Delta\mu > n\, E_{ss} / 2\,, \qquad (3)$$

де n – кількість найближчих сусідів у гратці, E_{ss} – енергія одного зв'язку в кристалі.

Для металів з ОЦК граткою максимальна величина пересичення ξ знаходиться в межах 10–20%. Якщо на поверхні знаходиться адсорбований шар атомів, між якими виникає енергетичний зв'язок, то істинне значення критичного пересичення (при деякому часі дифузії атомів) повинно зменшуватися.

При застосуванні класичної термодинамічної теорії до процесів кристалізації з газової фази виникають деякі принципові труднощі, пов'язані з визначенням величини вільної енергії фазових перетворень на одиницю об'єму, а також з поняттям пересичення. Для процесів кристалізації за участю хімічної реакції запропоновано розрахункові формули, які дозволяють наближено оцінити пересичення, і в кожному конкретному випадку дають можливість задовільно пояснити експериментальні факти. Так, розглядаючи реакцію дисоціації типу:

$$AB_{(газ)} \rightarrow A_{(тв)} + B_{(газ)}, \qquad (4)$$

можна визначити пересичення системи при утворенні зародків як відношення тиску компоненти A, що утворює зародок, до рівноважного тиску пари конденсату при даній температурі, причому ефективний тиск P_A дорівнює [6]:

$$P_A = P_{AB} / P_B \cdot K_{рівн}\,, \qquad (5)$$

де $K_{рівн}$ – константа рівноваги при температурі T.

При кристалізації германію за реакцією диспропорціонування GeJ_2 (4) мірою відхилення процесу від рівноваги є зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу [6]:

$$\Delta Z_T = -RT\left[\ln K_{\text{рівн}} - \ln\frac{P_{GeJ_4}}{P_{GeJ_2}}\right] = -RT\ln\frac{K_{\text{рівн}}}{\Pi}, \quad (6)$$

де П – відношення парціальних тисків тетрайодиду та дийодиду германію.

У більш загальному випадку реакції:

$$\gamma_1 A_{1(\text{газ})} \rightarrow B_{(\text{тв.т.})} + \gamma_2 A_{2(\text{газ})} \quad (7)$$

як міру відхилення процесу кристалізації від рівноваги пропонуємо використовувати кількість молів речовини, яка кристалізується:

$$\Delta n_B = P_{A_2}^{2\gamma_2}\cdot\frac{\Delta\Pi}{\gamma_2 RT} / \Pi\left[\gamma_1 P_{A_2}^{2\gamma_2-1} + \left(\frac{\gamma_1^2}{\gamma_2}\right)\Pi^{1/\gamma_1} P_{A_1}^{(2\gamma_1\gamma_2-\gamma_2)}\right], \quad (8)$$

де $\Delta\Pi=\Pi-K_{\text{рівн}}$.

Для конкретних випадків реакції в газовому потоці пропонуємо як оцінку пересичення використовувати величину:

$$\xi = \frac{\Delta n_B W}{V\cdot F}, \quad (9)$$

де W – швидкість потоку, V – об'єм зони кристалізації, F – площа площадки осадження.

Аналіз високотемпературної стійкості текстур тугоплавких металів

Для нас (за умови роботи з тугоплавкими речовинами) доцільно було виразити ефективний тиск конденсату P_A через швидкість осадження або швидкість, перераховану на кількість атомів сконденсованих та приєднаних до твердої фази за одиницю часу:

$$P_A = \alpha_k W_A K_A, \quad (10)$$

де α_k – коефіцієнт використання карбонілу метала при накладанні електростатичного поля, W_A – швидкість осадження (групування) атомів на пдкладці, K_A – коефіцієнт активації виродженого високочастотного поля. При такому підході пересичення буде характеризуватися співвідношенням між тиском, електродинамічними параметрами, частотними характеристиками, гідродинамічними та магнітогідродинамічними параметрами:

$$\xi = \frac{\alpha_k W_A}{P_r} K_{\text{ел}} K_f K_{\text{маг}}, \quad (11)$$

де P_r – зрівноважений тиск пари конденсату при температурі підкладки, $K_{\text{ел}}$ – коефіцієнт активації, викликаної електричним полем, перенасиченої пари на підкладці, K_f – коефіцієнт конденсації атомів пересиченої парової фази на поверхню, утворену збудженими атомами, $K_{\text{маг}}$ – коефіцієнт, пов'язаний з високочастотним та гідродинамічним ефектом у підкладці. Оскільки $W_A \sim \exp(-\Delta H/(RT))$ (ΔH – енергія активації хімічної реакції), а $P_r \sim \exp(-E/(RT))$ (E – теплота випаровування карбонілів), то

$$\xi \sim \exp\left(-\frac{\Delta H - E}{RT}\right) K_{\text{ел}} K_f K_{\text{маг}}. \quad (12)$$

Проаналізуємо три умови існування пересичення системи:

1. Якщо $\Delta H<E$, то пересичення сприяє росту із зменшенням температури;
2. Якщо $\Delta H>E$, то пересичення зменшується із зменшенням температури, причому тим швидше, чим більше ΔH;
3. Пересичення сприяє рівновазі при $\Delta H\approx E$ при збільшенні чи зменшенні температури.

Для більшості тугоплавких металів, які отримуються кристалізацією з газової фази за реакціями гідрогенного відновлення галогенідів та карбонілів, або їх термічним розкладом, $\Delta H<E$, тому пересичення монотонно спадає із зростанням температури.

Аналізуючи експериментальні дані вимірюваннь високотемпературної стійкості текстур у зразках, отриманих термічним розкладом карбонілів вольфраму, можна стверджувати, що при відпалі в області 1900÷2000°C найбільшу стабільність має текстура [100], а текстура [111] при такій же термообробці значно слабшає, і при цьому з'являється зародок текстури [211], яка в процесі відпалу виявляється чіткіше. Ці результати відносяться до зразків, які до відпалу мали слабо виражену (~50%) текстуру [111]. Пояснити результати термічної стійкості текстур у зразках при $T\approx$2200–2300°C не вдалося на основі вище наведених міркувань, оскільки інтенсивні процеси дифузії матеріалів підкладки і шару призводять до утворення по всій товщині шару (20–30 мкм) твердого розчину Mo–W.

Установлено також, що в зразках, отриманих термічним розкладом карбонілу вольфрама, ви-

сокою стійкістю володіє текстура [100], а у зразках, які мали слабо виражену текстуру [111], спостерігається її нестабільність та зародження текстури [211].

Раніше стабільність структури поверхонь при високотемпературній обробці у вакуумі розглянута теоретично в працях [5,6], де найбільш стійкою є структура поверхні, яка має найменшу вільну поверхневу енергію γ_{hkl}. У металів з ОЦК граткою є три основні кристалографічні площини з найбільш щільним пакуванням атомів і максимальними координаційними числами – (110), (112) та (100). Умови стабільності текстурованої поверхні записуються у вигляді:

$$\gamma_{hkl} > \frac{\gamma_{100}}{\cos\varphi},$$

де φ – кут між площинами (*hkl*) і (100). Отже, поверхня стабільна, якщо енергія текстурованої поверхні менша за енергію вихідної поверхні. Якщо на поверхні існує деякий розподіл площадок [110], які утворюють з площиною (*hkl*) кути φ_i і мають відповідно площі f_i . Тоді умова стабільності має вигляд:

$$\gamma_{hkl} > \frac{\sum f_i \gamma_{110}}{\sum f_i \cos\theta_i}.$$

Висновки

Використаний нами підхід до оцінки величини пересичення і результати робіт [6,7] мають добре узгодження. Для тугоплавких металів в нашому підході використано величини, отримання яких визначається умовами роботи конкретних робочих установок електроіскрового зварювання.

Результати наших експериментальних досліджень показують, що стабільність і досконалість поверхні в значній мірі залежить від ступеня вакууму, у якому проводиться термообробка (розрізняють "чисту" зону при нескінченно малому ступеню заповнення поверхні атомами і "засмічену", де ступінь заповнення атомами $>10^{-3}$), а також від того як утворюється поверхня – в процесі росту чи електрохімічного травлення площин {111}. При цьому суттєвого збільшення роботи виходу не відбувається, бо така поверхня в умовах "чистої" зони має тенденцію до згладжування, а стабільна і досконала вона лише в умовах "засміченої" зони.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Хирс Дж., Паунд Г.* Испарение и конденсация. – М.: Металлургия, 1966.
2. Book of abstract conference "Proceeding of the Conference on Chemical Vapor Deposition of Refr. Metals, Alloys and Compound". – Gatlinburg, Tennessee, 12-14 Sept., 1967.
3. *Pangarov N.A.* // Electrochem. Acta. – 1964. – **9**. – P.721.
4. *Есин В.О.* // Физика металлов и металловедение. – 1965. – **20**. – С.226.
5. *Чернов А.А.* Физико-химические проблемы кристаллизации. – Алма-Ата: Казах. ун-та, 1969.
6. Осаждение из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1970.