

**КИНЕТИКА РОСТА ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКИСЛОВ И СТРУКТУРА  
ПОВЕРХНООКИСЛЕННОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ И БИНАРНЫХ  
СПЛАВОВ**

**Часть 1 Диффузионный и нормальный механизмы роста частиц окислов на  
поверхности**

*Проведен анализ кинетики формирования поверхностноокисленного слоя. Исследованы нормальный и диффузионный механизмы роста дисперсных частиц окислов на поверхности металлов и сплавов.*

*Ключевые слова: поверхностное окисление, нормальный и диффузионный механизмы роста.*

Г.С. АБРАМОВ, М.Г. АБРАМОВ, Ю.М. БАРДАЧОВ

Херсонський національний технічний університет

**КИНЕТИКА РОСТУ ДИСПЕРСНИХ ЧАСТОК ОКИСЛІВ І СТРУКТУРА  
ПОВЕРХНЬООКИСЛЕННОГО ШАРУ МЕТАЛІВ ТА БІНАРНИХ СПЛАВІВ**

**Частина 1 Дифузійний і нормальний механізми росту часток окислів на поверхні**

*Проведено аналіз кінетики формування шару поверхнього окислення. Досліджено нормальний і дифузійний механізми росту дисперсних часток окислів на поверхні металів і сплавів.*

*Ключові слова: поверхнєве окислення, нормальний і дифузійний механізми росту.*

G.S. ABRAMOV, M.G. ABRAMOV, Y.N. BARDACHOV

Kherson National Technical University

**THE KINETICS OF DISPERSION PARTICLE GROWTH AND THE STRUCTURE OF SURFACE  
OXIDE LAYERS OF METALS AND BINARY ALLOYS**

**Part 1 Diffusion and normal mechanisms of surface oxide particle growth**

*An analysis of surface oxidized layer formation is performed. We study the normal and diffusion dispersed oxide particle growth mechanisms on the surfaces of metals and alloys.*

*Keywords: surface oxidation, normal and diffusion mechanisms growth.*

**Постановка проблемы**

Формирование поверхностных слоёв химических соединений является весьма распространённым случаем химико-термической обработки металлов и сплавов. В этом сложном процессе можно выделить три основные стадии:

- 1) зарождение частиц новой фазы на свободной поверхности исходного металла;
- 2) срастание этих частиц до образования сплошного слоя новой фазы;
- 3) рост сплошного слоя.

Из этих стадий наиболее полно изучена кинетика роста слоя новой фазы. Начальные стадии процесса реакционной диффузии исследованы как теоретически, так и экспериментально в значительно меньшей степени.

**Анализ последних исследований и публикаций**

Большинство работ в основном содержат материал по зарождению и росту частиц на инертной подложке. Однако, для практики химико-термической обработки наибольший интерес представляет изучение кинетики роста частиц новой фазы в приповерхностном слое металла, образующихся в результате химической реакции между атомами подложки и насыщающей среды.

При теоретическом рассмотрении последнего случая существенным является выбор модели границы раздела двух соприкасающихся фаз: насыщаемого металла и насыщающей среды. До настоящего времени для описания поверхностных явлений широко используется модель Гиббса [1]. В ней поверхность раздела представляется как некоторая переходная область, в которой происходит постепенный переход от термодинамических свойств одной фазы к термодинамическим свойствам другой. В принципе переходную область можно рассматривать как слой, термодинамические свойства которого отличны от свойств объёма материала. Однако, точно указать толщину этого слоя достаточно сложно. Ориентировочная толщина поверхностного слоя колеблется от одного до нескольких десятков атомных слоёв и стремится к бесконечности только вблизи критического состояния [2].

Таким образом, при обычных условиях насыщения толщина поверхностного слоя относительно мала и это даёт основания предположить, что термодинамические свойства по его сечению не изменяются.

Механизм зарождения частиц новой фазы в поверхностном слое в значительной степени определяется величиной поверхностного пересыщения. При большом поверхностном пересыщении образование частиц идёт, по-видимому, в основном по механизму гомогенного зарождения. Иначе зарождение происходит в случае малого пересыщения поверхностного слоя – вероятность возникновения частиц новой фазы в результате гомогенного зарождения мала и зародыши образуются на активных местах, т.е. местах, обладающих повышенной энергией. Поскольку в начальный момент времени имеются активные места различных типов и, соответственно, вероятность зарождения на каждом из них различна, то, как правило, наблюдается эффект "исчерпания мест зарождения" [3]. Его сущность заключается в том, что, когда все места одного типа оказываются внутри областей, претерпевших превращение, дальнейшее зарождение происходит на местах с меньшей энергией и средняя частота зарождения понижается. Так как частоты зарождения на активных местах различного типа отличаются весьма существенно, то после исчерпания активных мест с наибольшей энергией новые частицы практически не образуются [4].

Сделанное выше краткое изложение существующих в настоящее время представлений о механизме зарождения в поверхностном слое позволяет сформулировать **цель работы** – рассмотрение условий равновесия частиц новой фазы в поверхностном слое и исследование механизма и кинетики их роста.

### Основная часть

Рассмотрим бинарный сплав  $A-B$ , который в исходном состоянии представляет твёрдый раствор  $A(B)$  на основе компонента  $A$ . Пусть при контакте этого сплава с насыщающей средой, например, газовой фазой с парциальными давлениями компонентов соответственно  $P_A$  и  $P_B$ , в поверхностном слое образуются частицы химического соединения  $A_m B_n$ .

Если для простоты анализа предположить, что при температуре насыщения концентрация компонента  $B$  в исходном твёрдом растворе соответствует пределу его растворимости, то условие равновесия между газовой фазой, поверхностным слоем толщиной  $h$  и твёрдым раствором будет иметь вид:

$$\left[ a_A^p(\tilde{a}) \right]^m \left[ a_B^p(\tilde{a}) \right]^n = \left[ a_A^p(c) \right]^m \left[ a_B^p(c) \right]^n = \left[ a_A^p(p) \right]^m \left[ a_B^p(p) \right]^n = \exp \frac{\Delta G_{A_m B_n}^0}{kT}, \quad (1)$$

где  $a_i$  ( $i = A, B$ ) – активность  $i$ -го компонента (индекс указывает на то, что при данных значениях  $a_i$  реализуется состояние равновесия);  $\Delta G_{A_m B_n}^0$  – свободная энергия образования соединения  $A_m B_n$ .

При образовании в поверхностном слое дискообразной частицы  $A_m B_n$  радиуса  $R$  и высотой  $h$  свободная энергия системы изменяется на величину

$$\Delta G = \pi R^2 (\sigma_{\tilde{a}-\delta} + \sigma_{\delta-\delta} - \sigma_{\tilde{a}-i} - \sigma_{\delta-i}) + 2\pi R h \sigma_{\delta-i} - n_i \Delta G_{i\tilde{a}}. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_{\tilde{a}-\delta}$ ;  $\sigma_{\delta-\delta}$ ;  $\sigma_{\tilde{a}-i}$ ;  $\sigma_{\delta-i}$  и  $\sigma_{\delta-i}$  – соответственно коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела газовая фаза-частица, твёрдый раствор-частица, газовая фаза-поверхностный слой, твёрдый раствор-поверхностный слой и частица-поверхностный слой;

$$\Delta G_{i\tilde{a}} = kT \ln \left( \frac{a_A}{a_A^p} \right)^m \left( \frac{a_B}{a_B^p} \right)^n \quad (3)$$

$n_i = \pi \rho h R_T R^2 / M$  – число молекул  $A_m B_n$  в частице;  $\rho$  – плотность  $A_m B_n$ ;  $M$  – грамм-молекулярный вес  $A_m B_n$ ;  $R_T$  – газовая постоянная.

Выражение (2) справедливо для любых  $R$ . Поэтому можно получить соотношение между коэффициентами поверхностного натяжения. В предельном случае, когда поверхностный слой полностью занят новой фазой ( $R \rightarrow \infty$ ), имеется равновесие между газовой фазой и твёрдым раствором ( $\Delta G \rightarrow 0$ ). Тогда, согласно (1-3)

$$\sigma_{\tilde{a}-\delta} + \sigma_{\delta-\delta} = \sigma_{\tilde{a}-i} + \sigma_{\delta-i} \quad (4)$$

Определим критический радиус зародыша  $R_K$ , при котором частица находится в равновесии с поверхностным слоем. Как известно,  $R_K$  является координатой экстремума на кривой  $\Delta G(R)$  и удовлетворяет уравнению

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial R} \right|_{R=R_K} = 0$$

Отсюда с помощью (2) и (4) находим

$$R_K = M\sigma_{\delta-i} / \rho R_T \Delta G_{i\delta}.$$

$$\text{При небольших отклонениях от равновесия } \Delta G_{i\delta} \approx kT \left[ \frac{m}{c_p} - \frac{n}{1-c_p} \right] (c - c_p) \quad (5)$$

и

$$R_K \approx \alpha / (c - c_p)$$

где  $c$  и  $c_p$  – соответственно текущее и равновесное ( $R \rightarrow \infty$ ) значения концентрации компонента  $B$  в поверхностном слое:

$$\alpha = \sigma_{\delta-i} M / \rho R_T \left[ m/c_p - n/(1-c_p) \right]$$

Из (5) видно, что критический радиус обратно пропорционален пересыщению поверхностного слоя: чем меньше пересыщение, тем больше  $R_K$ . Выражение (5) аналогично зависимости  $R_K$  от пересыщения, полученной для случая распада пересыщенных твёрдых растворов [4]. Однако имеется одно существенное различие. Распад пересыщенных твёрдых растворов происходит в изолированных системах, в которых суммарное количество вещества сохраняется постоянным [6] и, в соответствии с этим, пересыщение уменьшается ( $R_K$  – растёт) с увеличением времени процесса. В поверхностном слое величина пересыщения зависит от условий насыщения и в принципе может поддерживаться постоянной  $R_K = const$ .

Скорость бокового роста частиц соединения  $A_m B_n$  пропорциональна величине отклонения от равновесного значения локальной свободной энергии поверхностного слоя на этой границе:

$$v_R = \frac{dR}{dT} = k_1 \left[ m(\mu_A(R) - \mu_A^R) + n(\mu_B(R) - \mu_B^R) \right] \quad (6)$$

где  $\mu_i(R)$  и  $\mu_i^R$  ( $i = A, B$ ) – соответственно текущее и равновесное значения химического потенциала  $i$ -го компонента в слое на границе с частицей радиуса  $R$ ;  $k_1$  – кинетический коэффициент.

Кроме того, скорость бокового роста определяется величиной диффузионного потока компонента  $B$  к границе растущей частицы:

$$v_R = \frac{D_i}{\tilde{N}_\delta} \nabla C \Big|_R \quad (7)$$

Здесь  $D_i$  – коэффициент поверхностной диффузии;  $\tilde{N}_\delta$  – концентрация компонента  $B$  в частице.

Если учесть, что при небольших отклонениях от равновесия

$$m(\mu_A(R) - \mu_A^R) + n(\mu_B(R) - \mu_B^R) \approx (c_R - c_p - \alpha/R) kT \left( \frac{m}{c_p} - \frac{n}{1-c_p} \right)$$

то из (6) и (7) получаем соотношение:

$$c_R - c_p - \alpha/R \approx \frac{D_i}{\tilde{n}_\delta kT \left( \frac{m}{c_p} - \frac{n}{1-c_p} \right)} \nabla C \Big|_R \quad (8)$$

Таким образом, если известно распределение концентрации компонента в приповерхностном слое  $C$ , то с помощью (8) и любого из выражений (6) и (7) можно определить изменение концентрации на боковой поверхности частицы  $C_R$  и скорость её роста  $v_R$ . В общем случае, когда в приповерхностном слое имеется целый ансамбль частиц разных размеров, диффузионно взаимодействующих друг с другом, перераспределение компонентов в этом слое носит настолько сложный характер, что аналитическое описание такого процесса практически невозможно. Однако, для принципиального выяснения механизма роста частиц можно ограничиться рассмотрением наиболее простого случая, когда частицы имеют одинаковый размер и расположены относительно друг друга на разных расстояниях.

Для описания процесса роста частиц в подобной системе используем хорошо известный метод построения ячеек [4]. Сущность метода состоит в следующем. Вокруг каждой частицы с радиусом  $R$  строится окружность радиуса  $R_0$ , причём выражение  $\pi R_0^2 N$  ( $N$  – число частиц) равно площади свободной поверхности. Построение таких ячеек позволяет рассматривать частицы как изолированные и записать для каждой ячейки соответствующее уравнение

диффузии в системе координат, связанной с центром данной частицы. Диффузионное взаимодействие между частицами учитывается через изменение концентрации  $C_{R_0}$  на границе ячейки, которая определяется из естественного в силу симметрии задачи условия: равенство диффузионного потока на этой границе нулю.

В цилиндрической системе координат уравнение диффузии для каждой ячейки записывается следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + K_2 (c_0 - c) \quad (9)$$

где  $K_2$  – коэффициент массопередачи между насыщающей средой и поверхностным слоем;  $c_0$  – концентрация компонента  $B$ , соответствующая случаю равновесия между поверхностным слоем и насыщающей средой.

В [5] было показано, что при решении уравнений типа (9) достаточно хорошим приближением является предположение о квазистационарности процесса, т.е.

$$D_i \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + K_2 (c_0 - c) = 0 \quad (10)$$

Решение (10) при следующих граничных условиях:

$$c(R, t) = c_R; \quad c(R_0, t) = c_{R_0} \quad (11)$$

имеет вид:

$$c(r) = c_0 - AI_0(\rho) - BK_0(\rho) \quad (12)$$

Здесь  $I_0$  – функция Бесселя мнимого аргумента;  $K_0$  – модифицированная функция Бесселя:

$$A = \frac{(c_0 - c_R)K_0(x_0) - (c_0 - c_{R_0})K_0(x)}{I_0(x)K_0(x_0) - K_0(x)I_0(x_0)};$$

$$B = \frac{(c_0 - c_{R_0})I_0(x) - (c_0 - c_R)I_0(x_0)}{I_0(x)K_0(x_0) - K_0(x)I_0(x_0)}; \quad (13)$$

$$\rho = \sqrt{K_2/D_i} r; \quad x = \sqrt{K_2/D_i} R; \quad x_0 = \sqrt{K_2/D_i} R_0$$

Удовлетворяя (12) условию равенства нулю потока на границе  $r = R_0$ :  $\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R_0} = 0$  находим с помощью (13)

связь между концентрациями на поверхности частицы  $c_R$  и на границе ячейки  $c_{R_0}$ :

$$F = \frac{c_0 - c_{R_0}}{c_0 - c_R} = \frac{I_0'(x_0)K_0(x_0) - I_0(x_0)K_0'(x_0)}{I_0'(x_0)K_0(x) - I_0(x)K_0'(x_0)} \quad (14)$$

где  $I_0'(\rho) = \frac{dI_0(\rho)}{d\rho}$ ,  $K_0'(\rho) = \frac{dK_0(\rho)}{d\rho}$ .

На рис. 1 представлен график зависимости функции  $F$  от  $R_0/R$  для различных  $x = \sqrt{K_2/D_i} R$ . Из рис. 1 видно, что при  $R_0/R \rightarrow \infty$ ,  $F \rightarrow 0$  и  $\tilde{n}_{R_0} \rightarrow \tilde{n}_0$ ; при  $R_0/R \rightarrow 1$ ,  $F \rightarrow 1$  и  $\tilde{n}_{R_0} \rightarrow \tilde{n}_R$ .

Физический смысл этого результата состоит в том, что с приближением  $R$  к  $R_0$  диффузионное взаимодействие между частицами увеличивается и концентрация на границе ячейки  $\tilde{n}_{R_0}$  изменяется от  $\tilde{n}_0$  (нет перекрытия диффузионных полей) до  $\tilde{n}_R$  (все частицы соприкасаются).

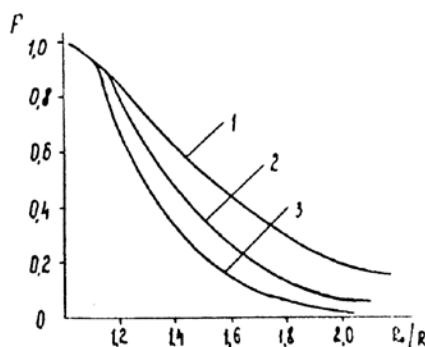


Рис. 1. График функции  $F(R_0/R)$  для различных значений  $\chi = \sqrt{K_2/D_i} R$ : 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4.

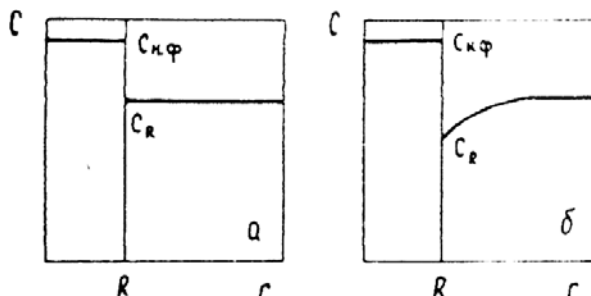


Рис. 2. Распределение концентрации около частицы при различных механизмах роста: а - нормальном; б - диффузионном.

Концентрация  $c_R$  в значительной степени зависит и от скорости установления равновесия между насыщающей средой и поверхностью, которая определяется величиной относительного коэффициента массопередачи  $K_2/D_i$ : чем больше  $K_2/D_i$ , тем меньше отличие  $c_{R_0}$  от  $c_0$  при одинаковом отношении  $R_0/R$ .

Используя выражения (8), (12), (14) получаем выражение для концентрации в поверхностном слое на границе с частицей  $c_R$ .

$$c_R = \beta_0(R, R_0) + \beta_1(R, R_0)/R \quad (15)$$

Здесь

$$\beta_0 = c_0 F_1 + k_1 \alpha_1 c_p / (F_1 + k_1 \alpha_1); \quad \beta_1 = k_1 \alpha \alpha_1 / (F_1 + k_1 \alpha_1);$$

$$F_1 = -\sqrt{D_i/K_2}/c_\delta [A_1 I'_0(x) + B_1 K'_0(x)]$$

$$A_1 = \frac{K_0(x_0) - FK_0(x)}{I_0(x)K_0(x_0) - I(x_0)K_0(x)}; \quad B_1 = \frac{FI_0(x) - I_0(x_0)}{I_0(x)K_0(x_0) - I_0(x_0)K_0(x)};$$

$$\alpha_1 = (m/c_p - n/(1 - c_p))kT;$$

Рассмотрим выражение (15) для двух предельных случаев:  $k_1 \rightarrow 0$  – равновесие на границе частица-слой устанавливается бесконечно медленно и  $k_1 \rightarrow \infty$  – равновесие на этой границе устанавливается мгновенно. Как следует из (15), при  $k_1 \rightarrow 0$  концентрация  $c_R \rightarrow c_0$ , т.е. градиент концентрации компонента В около растущей частицы равен нулю, диффузионное перераспределение вещества отсутствует и рост частиц лимитируется скоростью химической реакции на их поверхности (рис. 2а). При  $k_1 \rightarrow \infty$   $c_R$  зависит от радиуса частицы согласно уравнению Гиббса-Томсона  $c_R = c_p + \alpha/R$  и частицы растут по диффузионному механизму (рис. 2б).

Определим из (6) с помощью (15) скорость роста частицы:

$$v_R = \frac{\beta_1 F_1 (u - 1)}{R_k u}, \quad \text{где} \quad u = \frac{R}{R_k} \quad (16)$$

Анализ (16) показывает, что кинетика роста частиц в значительной степени зависит от механизма роста на стадии, когда  $R \approx R_0$ . На этой стадии процесса  $v_R \rightarrow 0$  при диффузионном механизме роста и  $v_R \rightarrow k_1 \alpha \alpha_1 / R_0 (R_0/R_k - 1)$  при росте, лимитируемом химической реакцией. Следует отметить, что при больших

$K_2 \left( \sqrt{K_2/D_i} R \gg 1 \right)$  в обоих предельных случаях ( $k_1 \rightarrow 0$  и  $k_1 \rightarrow \infty$ ) имеется одинаковая зависимость  $v_R(u)$ , и при переходе от одного механизма к другому переопределяется только постоянная скорости роста:

$$\begin{aligned} v_R|_{k_1 \rightarrow 0} &= k_1 \alpha_1 (c_0 - c_p)(u-1)/u; \\ v_R|_{k_1 \rightarrow \infty} &= \sqrt{D_i K_2/c_\delta} (c_0 - c_p)(u-1)/u; \end{aligned} \quad (17)$$

Как указывалось выше, использование метода ячеек позволяет достаточно просто выяснить основные механизмы роста частиц на поверхности, но для описания кинетики процесса следует рассмотреть более сложную модель, учитывающую как рост, так и растворение частиц новой фазы.

### Выводы

Анализ кинетики формирования слоя окалина на поверхности металлов показал, что рост частиц окисла, путём срастания которых и образуется слой, может происходить по нормальному или диффузионному механизмам, как и при распаде пересыщенных твёрдых растворов в изолированных системах. Вместе с тем, рассмотренный процесс протекает в условиях, когда возможно создание на поверхности большой степени пересыщения и обеспечение её постоянства практически при всем времени окисления. В свою очередь, это влияет на кинетику роста частиц и, в конечном итоге, на структуру слоя.

### Список использованной литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М., ИЛ, 1950, 492с.
2. Купи Ф.М., Русаков А.И. Асимптотика молекулярных функций распределения в поверхностном слое жидкости. ДАН СССР, 1967, т.174, №2, с.406-409.
3. Кан Р. Физическое металловедение. М., Мир, т.2, 1962, 490с.
4. Гаркуша И.П., Любов Б.Я. Взаимодействие центров новой фазы при их росте, лимитируемом диффузией., ФММ, 1970, т.29, №3, с.449-457.
5. Riess H. Rotation and Translation of Island in the Growth of Heteroepitaxial Films. J.Appl.Phys., 1968, v.39, №11, p.5045-5061.
6. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твёрдых растворов. ЖЭТФ, 1958, т.35, вып.2(8), с.479-492.