

УДК 532.529.6:546.24/28:620.1:629.7

© 1994 г. Б. Т. МЕЛЕХ, И. И. ФАРЫШТЕЙН, В. П. ШАЛИМОВ,
Н. К. ШУЛЬГА, С. В. ЯКИМОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ПУЗЫРЕЙ В РАСПЛАВЕ ТЕЛЛУР — КРЕМНИЙ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ И ИХ ДИНАМИКА

Обсуждаются результаты космического и сравнительного наземного экспериментов по затвердеванию сплава $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$, включающие образование газовых пор в полученных слитках. Рассмотрены возможности газовой выделения, даны теоретические оценки процессов образования пузырей и их динамика в изучаемом расплаве, а также гравитационных эффектов.

Получение стеклообразного сплава $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ в условиях микрогравитации — часть эксперимента, проведенного на орбитальной станции «Мир» по программе АЛКУТЕСТ-2 [1]. Сплав $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ принадлежит к группе халькогенидных¹ эвтектических² стекол.

Область стеклообразования в системе $\text{Te} - \text{Si}$ расположена между 10 и 27,5 ат. % Si. Было показано [2, 3], что наибольшей стеклообразующей способностью обладают сплавы с составами, близкими к эвтектическому $\text{Si}_{17}\text{Te}_{83}$.

Существенная разница в плотностях компонентов эвтектики (4,39 г/см³ для Si_2Te_3 и 6,26 г/см³ для Te) при условии уменьшения их плотностей при переходе в жидкое состояние позволяет предположить, что процессы, происходящие в расплаве $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ во время застывания стекла, а следовательно, и свойства получаемого стекла окажутся зависимыми от уровня гравитации.

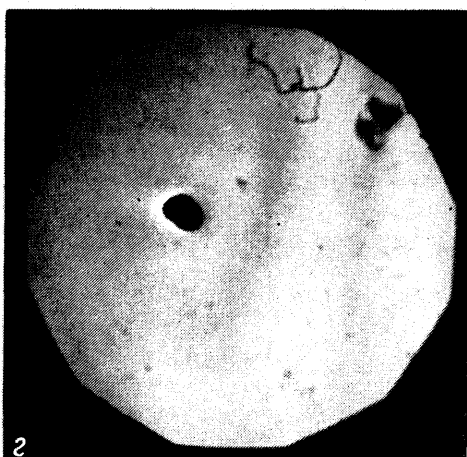
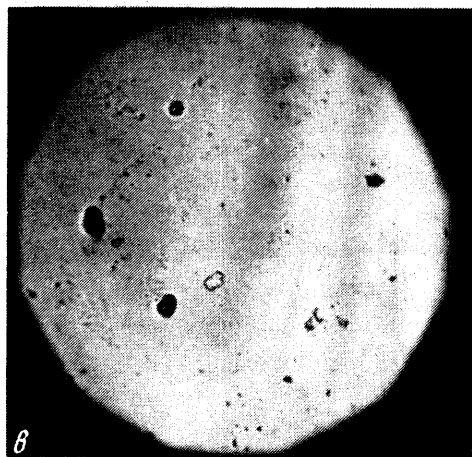
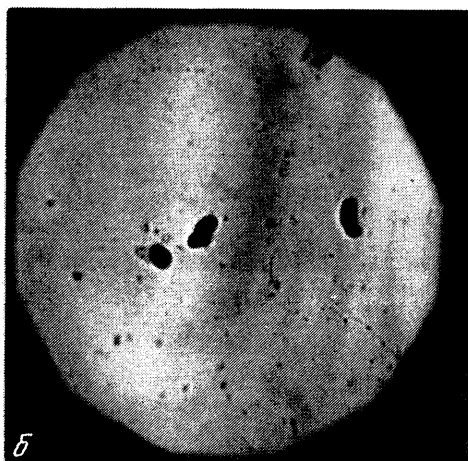
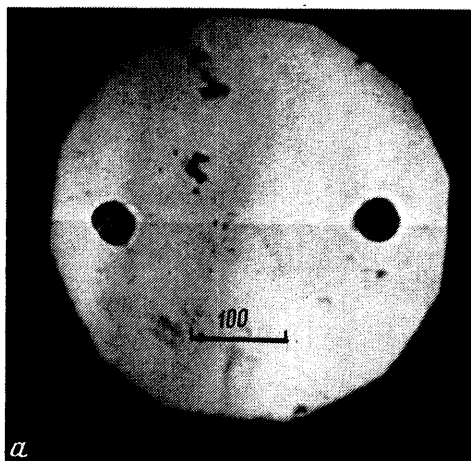
Результаты сравнительного исследования ряда электрофизических свойств образцов сплава $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$, полученных как в условиях микрогравитации, так и в земных условиях, представлены в [1].

Исследование влияния гравитации как технологического фактора на свойства объектов с аморфной структурой представляет также интерес и с точки зрения процессов газовой выделения, поскольку наличие и форма газовых включений определяющим образом влияют на практическое применение стеклообразных материалов. Сравнение характера газовых включений в образцах, полученных в условиях микрогравитации и на Земле, а также анализ условий образования пузырей и их динамики при различных уровнях гравитации и были целью настоящей работы.

1. Результаты эксперимента. Для получения стекла $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ был разработан и осуществлен следующий технологический режим [1]: цилиндрический слиток заранее синтезированного вещества помещался в вакуумированную кварцевую ампулу и стальной контейнер, выдерживался в печи при температуре 700° С в

¹ Халькогениды — химические соединения, в состав которых в качестве окислителя входят элементы VI группы периодической системы Менделеева (S, Se, Te).

² Эвтектика (от греческого «легко плавящаяся») — вещество, имеющее высоко дисперсную упорядоченную структуру и характеризующееся фазовой диаграммой особого типа: расплав находится в равновесии с двумя или более твердыми фазами; кривая точек отвердевания (линия «ликвидуса») имеет резко выраженную угловую точку, расположенную на кривой точек плавления (линии «солидуса») и соответствующую постоянной температуре плавления определенного состава (такая точка носит название эвтектической).



течение 4 ч; при этом происходило его полное расплавление (для $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ температура плавления $T_m = 450^\circ \text{C}$). Затем проводилось быстрое охлаждение путем выключения печи и максимально быстрого (со скоростью 0,1 см/с) выдвижения контейнера (для $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ температура стеклования равна 150°C , а минимальная скорость охлаждения, при которой идет стеклообразование, 10 К/мин). Размеры слитка: длина 3, диаметр 0,72 см. Давление остаточного газа при комнатной температуре не более 10^{-2} – 10^{-1} мм рт. ст.

Слиток, полученный в условиях микрогравитации, так же как и его земной аналог, представлял собой однородную стеклообразную фазу по всему объему. Однофазность и однородность по составу были подтверждены нейтронографической спектроскопией и рентгенографическим микроанализом [1].

Для исследования газовых пор в слитках $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ на их торцевых и боковых поверхностях готовились шлифы, окончательная обработка которых проводилась с помощью хромового травителя. Было обнаружено наличие мелких пор как в образце, полученном в космосе, так и в образце, затвердевшем в земных условиях. Тщательная полировка поверхности и ее обработка травлением позволили установить, что эти поры представляли собой пустоты формой, характерной для газовых пузырьков. Их фотографии, полученные с помощью металлографического микроскопа, представлены на фигуре.

Размеры пор (до 40 км) и их распределение по шлифам оказались в основном не зависящими от гравитационных условий затвердевания. Этот результат нашел

h , см	$n = 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	5	10
3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,12	1,2	12	60	120
0,72	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	0,285	2,85	14,25	28,5

подтверждение в представленных в [1] данных о плотности слитков: $\rho = 5,033$ г/см³ для $g = 0$ и $\rho = 5,029$ г/см³ для $g = g_0$. Разница плотностей лежит в пределах погрешности применяемой методики (гидростатическое взвешивание).

2. Образование газовых пузырей в расплаве Te — Si. Анализ образования и динамики газовых включений в расплаве Te — Si проводился по методике [4—7]. Газовые поры в образце, не являющиеся усадочными раковинами, могут образоваться за счет испарения летучих компонент расплава, выделения газов, растворенных в исходном материале, или захвата постороннего газа. Две последние причины отпадают в силу тщательной наземной подготовки эксперимента. Что же касается летучих компонент расплава $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$, то, по данным [8], насыщенный пар над расплавом системы Te — Si состоит в основном из двух компонент: Te_2 и SiTe , из которых основная Te_2 . Давление Te_2 при температурах ниже 892° С на два—три порядка больше давления SiTe .

В системе $\text{Si}_{1-x}\text{Te}_x$ при $T = 700^\circ \text{C}$ давление насыщенных паров p_{sv} при 100%-ном содержании теллура составляет 30,4 мм рт. ст., или $4 \cdot 10^{-2}$ атм [8], что согласуется с экспериментальными и расчетными данными, приведенными в [9]. При 85%-ном содержании Te оно равно $2,9 \cdot 10^{-2}$ атм, а при 70%-ном — $2,6 \cdot 10^{-2}$ атм. Две последние величины дают верхнюю и нижнюю границы для давления p_{sv} в данном случае, которое можно принять равным примерно 20 мм рт. ст.

В проведенном эксперименте это давление существенно превышает давление в жидкой фазе p_l , так как давление остаточного газа p_{00} при $T = 700^\circ \text{C}$ составит $3,25 \cdot (10^{-2} - 10^{-1})$ мм рт. ст., а капиллярное давление цилиндрического мениска расплава с радиусом $R = 0,36$ см можно оценить величиной $p_c = \sigma/R = 0,375$ мм рт. ст. Здесь ввиду отсутствия данных о поверхностном натяжении σ в системе Te — Si взято значение $\sigma = 180 - 0,06(T - T_m)$ дин/см для теллура [10]. Это означает, что образование включений паров Te_2 в расплаве $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ будет происходить в условиях термодинамического равновесия и может быть описано формулами (см. [4—7])

$$r_* = 2\sigma/(p_v - p_l); \quad p_v - p_l = (p_{sv} - p_l)(1 - V_l/V_v) \quad (2.1)$$

$$p_l = p_0 + \rho_l gh; \quad p_0 = p_{00} + p_c \quad (2.2)$$

где r_* — радиус сферического критического зародыша, p_v — давление пара в пузырьке, $V_l = A_l/\rho_l$ — молярный объем жидкой ($i = l$) и паровой ($i = v$) фаз, ρ_l и A_l — соответствующие плотности и молекулярные массы; $g = ng_0$, n — перегрузка, $g_0 = 9,81$ м/с² — земное ускорение силы тяжести, h — высота столба жидкости, давления p_{00} и p_c оценены выше.

Верхняя граница для внешнего давления p_0 по (2.2) составляет около 0,7 мм рт. ст. Величины гидростатического давления $\rho_l gh$ в мм рт. ст. для $\rho_l = 5,4$ г/см³, $h = 3$ и 0,72 см при различных перегрузках приведены в таблице.

Из (2.2) с учетом оценок давлений p_{sv} и $\rho_l gh$ (см. таблицу) следует, что в экспериментах с расплавами системы Te — Si неравенство $p_l < p_{sv}(T)$ будет выполняться как в космосе, так и на Земле; поэтому возникновение пузырей за счет парообразования неизбежно, если не принимать особых мер (например, ввести в ампулу посторонний газ с достаточно большим давлением). Это неравенство, однако, может нарушаться при перегрузках $n > 2$. Например, в экспериментах на центрифуге образование пузырей в равновесных условиях будет подавлено в большей части образца.

Из-за отсутствия данных о физических параметрах расплава $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ приведем некоторые оценки на основе известных данных о компонентах [11]. Для молярных объемов (индексы 1 и 2 относятся к Te и Si соответственно, R_m — универсальная газовая постоянная) получим

$$V_l = 0,8 \frac{A_1}{\rho_{l1}} + 0,2 \frac{A_2}{\rho_{2l}} = 20 \text{ см}^3/\text{моль} \quad (2.3)$$

$$V_v = \frac{R_m T}{p_{sv}} = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \frac{V_l}{V_v} = 6,6 \cdot 10^{-6}$$

Из (2.1) и (2.3) следует, что $r_* \approx 2\sigma/(p_{sv} - p_l)$. Таким образом, размер критического газового зародыша в расплаве $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ в космических экспериментах практически не чувствителен к уровню остаточных ускорений (в диапазоне $n = 10^{-2} - 10^{-5}$) и составляет примерно 0,13 мм, тогда как в земных условиях $r_* = 3,4$ и 1,5 мм при $h = 3$ и 0,72 см.

Если эти оценки справедливы, энергия активации W_* гомогенного образования зародыша в космосе должна быть существенно меньше (в 100—700 раз), чем на Земле, а вероятность (скорость) зародышеобразования Φ_{*0} существенно больше, так как

$$W_* = \frac{4}{3} \pi r_*^2 \sigma; \quad \Phi_{*0} \sim \exp(-W_*/kT) \quad (2.4)$$

где k — постоянная Больцмана. При гетерогенном зарождении эти различия должны проявляться еще сильнее.

Однако полученные выше критические размеры пузырей значительно (более чем на порядок) превышают обнаруженные экспериментально в затвердевшем материале. Объяснение этого, по-видимому, выходит за рамки использованного выше феноменологического равновесного термодинамического макроскопического подхода к малым объектам — зародышам новой фазы, хотя во многих случаях он дает разумные результаты. Действительно, поскольку разность давлений $p_v - p_l$ в (2.1) не может превышать величины p_{sv} , единственная возможность значительного уменьшения размеров критических зародышей в рассматриваемом расплаве состоит в уменьшении поверхностного натяжения. Трудно ожидать, что учет второго компонента системы — кремния существенно изменит коэффициент σ в расплаве как в макросистеме. Выход из указанного затруднения, вероятно, может заключаться в рассмотрении зародыша паровой фазы Te_2 как ансамбля достаточно большого количества молекул, не эквивалентного тем не менее макросистеме, в которой обычно измеряют термодинамические и прочие параметры, в том числе и поверхностное натяжение. Термодинамика поверхностных явлений при очень малых радиусах кривизны допускает зависимость поверхностного натяжения от кривизны разделяющих поверхностей, например, в одном из видов

$$\sigma = \sigma_0 (1 - 2\delta/r); \quad \sigma = cr \quad (2.5)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение на плоской границе раздела, $\delta = r_e - r$ — расстояние между поверхностью натяжения радиусом r и эквимолекулярной поверхностью радиусом r_e , c — размерный коэффициент, зависящий от температуры [12].

Как экспериментальное, так и теоретическое определение величин, входящих в (2.5), затруднительно. Можно оценить, однако, коэффициенты в (2.5) для расплава $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$, если использовать, например, более согласующиеся с экспериментальными данными значения $r \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ см и предположить, что значения σ для пузыря-зародыша должны быть соответственно на один-два порядка меньше, чем использовавшееся выше σ_0 . Соответственно получим $\delta \approx 5 \cdot (10^{-4} - 10^{-5})$ см или $c \approx 10^4 - 10^5$ дин/см².

3. Поведение пузырей Те в расплаве Те — Si. Упомянутое выше отсутствие данных не позволяет рассмотреть рост пузырей за счет диффузии и коалесценции. Однако, поскольку время выдержки при температуре, превышающей T_m , составляло 4 ч, можно сделать вывод о продолжительности времени жизни пузырей Te_2 в расплаве $Te_{80}Si_{20}$ и о значительном увеличении их размеров в результате коалесценции, что подтверждают фотоснимки, приведенные на фигуре.

Остановимся на движении пузырей в расплаве. Прежде всего оценим возможность развития конвективных течений в ходе данного эксперимента. Для этого оценим числа Рэлея $Ra = g\beta\Delta TL^3/(\nu\kappa)$, Прандтля $Pr = \nu/\kappa$ и Марангони $Ma = |d\sigma/dT|\Delta TL/(\eta\kappa)$. Здесь ΔT — характерная разность температур, L — характерный размер, ν — кинематическая, а $\eta = \nu\rho_l$ — динамическая вязкость, κ — температуропроводность, β — коэффициент теплового расширения.

По условиям эксперимента, контейнер с ампулой входил в горячую печь ($T = 700^\circ C$), после чего температура поддерживалась однородной по всей длине печи. Максимальные неоднородности температуры в образце не могли превышать 1 К при $L \sim 1$ см. Поэтому, используя для оценки типичные для родственных веществ значения [13]: $\beta \approx 10^{-4} K^{-1}$, $\nu = (2-3) \cdot 10^{-3} cm^2/s$, $\kappa \approx 0,1 cm^2/s$, а также $|d\sigma/dT| \approx 10^{-2} dyn/(cm \cdot K)$, получим значения $Pr \approx (2-3) \cdot 10^{-2}$, $Ra \approx 500$ (при $n = 1$), $Ma \approx 6$. Такие порядки величин Ra и Ma позволяют считать, что в данном эксперименте как в космосе, так и на Земле отсутствовала и тепловая и термокапиллярная конвекция.

В отсутствие конвекции на сферический газовый пузырек в радиусом r , находящийся в расплаве вдали от фронта затвердевания, действуют [6, 7] сила тяжести f_g , сила Архимеда f_A , капиллярная сила f_c , обычно (при $d\sigma/dT < 0$) направленная вдоль градиента температуры, т. е. от фронта затвердевания, и гидродинамическая сила f_{hd} в направлении к фронту (u — скорость течения жидкости относительно пузырька)

$$f_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_l g, \quad f_A = -\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_l g$$

$$f_c = -2\pi r^2 \frac{d\sigma}{dT} \nabla T, \quad f_{hd} = 4\pi \eta r u$$

Вблизи фронта затвердевания (на расстояниях $H < 10^{-5}$ см) к этим силам добавляется сила расклинивающего давления f_{wp} , определяющая взаимодействие с фронтом

$$f_{wp} = 2\pi r \Delta\sigma (H_0/H)^b; \quad \Delta\sigma = \sigma_{sv} - (\sigma_{sl} + \sigma_{lv})$$

Здесь индексы s , l и v относятся к твердой, жидкой и газовой фазам соответственно, H_0 и b — постоянные для данного материала. При $\Delta\sigma > 0$ частица отталкивается фронтом, а при $\Delta\sigma < 0$ притягивается к нему (положительным считаем направление от фронта).

Если ампула расположена перпендикулярно к вектору g («горизонтальное» положение ампулы), то баланс сил f_c и f_{hd} дает величину скорости движения пузырька вдоль ампулы вдали от фронта (относительно жидкости)

$$u_c = r \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| \frac{|\nabla T|}{2\eta}$$

В системе координат, связанной с жидкостью, фронт движется со скоростью $U(1 + \Delta V/V)$, где $\Delta V/V$ — относительное изменение объема при затвердевании. Поэтому фронт сможет догнать пузырек, если скорость фронта U превысит пороговое значение

$$U_* = u_c (1 + \Delta V/V)^{-1} \quad (3.1)$$

При $U < U_*$ пузыри будут удаляться от фронта (в этом случае капиллярная сила позволяет очистить расплав от пузырей).

В рассматриваемом эксперименте $r \sim 10$ мкм, $\Delta V/V \approx 5-10\%$, $u_c \approx 5 \cdot 10^{-4}$ и $U_* \approx 6 \cdot 10^{-4}$ см/с. Поскольку контейнер с образцом выдвигается из печи со скоростью 0,1 см/с, скорость фронта затвердевания больше пороговой, фронт должен нагонять пузырьки, эффекта очистки не будет.

Для «вертикального» расположения ампулы все силы действуют вдоль ее оси, поэтому аналогично (3.1)

$$U_* = [u_c \pm r^2 g (\rho_l - \rho_v) / (3\eta)] (1 + \Delta V/V)^{-1} \quad (3.2)$$

Здесь и далее верхний знак соответствует антипараллельности векторов g и ∇T , а нижний — их параллельности.

В выражении (3.2) второе слагаемое в квадратных скобках содержит g , что выявляет гравитационную чувствительность обсуждаемого эффекта. Для рассматриваемого случая величина этого члена порядка n см/с, что пренебрежимо мало в космических условиях, но может полностью изменить ситуацию в экспериментах на Земле, а тем более при повышенной гравитации.

Кроме того, из (3.2) следует, что при параллельности g и ∇T существует также пороговое значение радиуса пузырька

$$r^* = \frac{3}{2} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| \frac{|\nabla T|}{g(\rho_l - \rho_v)} \quad (3.3)$$

такое, что пузырьки с $r < r^*$ будут двигаться от фронта, а при $r > r^*$ — к фронту.

Для рассматриваемого эксперимента $r^* = (3-5) \cdot 10^{-5}/n$ см, т. е. при $n > 1$ практически все пузырьки в этом случае будут двигаться к фронту, тогда как в условиях микрогравитации ситуация неоднозначна (например, если $n = 10^{-3}$ $r^* = (3-5) \cdot 10^{-2}$ см).

Анализ баланса сил вблизи фронта затвердевания проводится аналогично и дает пороговые значения для U^{**} и r^{**} , причем оба они гравитационно-чувствительны [7], однако из-за отсутствия данных невозможно оценить величину силы расклинивающего давления. Единственное, что можно утверждать на основе результатов рассматриваемого эксперимента, — это направление силы f_{wp} внутрь затвердевающего материала.

4. Заключение. В образце стеклообразного сплава $Te_{80}Si_{20}$, прошедшем затвердевание в условиях микрогравитации, обнаружены включения, по форме соответствующие газовым пузырькам. Аналогичные пузыри имели место и в земном аналоге исследованного слитка. Анализ возможностей газовой выделения в расплаве $Te_{80}Si_{20}$ позволил установить, что оно обусловлено испарением теллура; зарождение новой фазы происходит в условиях термодинамического равновесия и поддается оценкам в той мере, в которой известны физические параметры расплава.

Согласно приведенным теоретическим оценкам, образование пузырей в условиях микрогравитации должно происходить намного легче и интенсивнее, чем на Земле; однако в этих оценках из-за отсутствия данных не учитывалась возможность существенного уменьшения поверхностного натяжения на границе малого пузырька-зародыша. В эксперименте различия в процессах образования пузырей в космосе и на Земле практически не установлено. Оценки показывают, что в условиях данного эксперимента как в космосе, так и на Земле должна отсутствовать развитая конвекция. Это утверждение находится в качественном соответствии с наблюдаемой картиной неупорядоченного распределения микро-включений в исследованных образцах. Найдены гравитационно-чувствительные эффекты в процессах газовой выделения и динамики пузырей в расплаве в отсутствие конвекции.

Авторы благодарят А. С. Трегубову за помощь в выявлении дефектов в образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Regel L. L., Turchaninov A. M., Parfeniev R. V. et al. Solidification of glassy alloy $\text{Te}_{80}\text{Si}_{20}$ under zero gravity (ALCUTEST-2 Program)//Proc. AIAA/IKI Microgravity Sci. Sympos., Moscow, USSR, 1991. Publ. AIAA, 1991. P. 130—133.
2. Bailey I. G. Preparation and properties of silicon telluride//J. Phys. and Chem. Solids. 1966. V. 27. № 10. P. 1593—1598.
3. Аблова М. С., Андреев А. А., Мелех Б. Т. и др. Электрофизические свойства эвтектических стекол системы Si — Te//Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. № 3. С. 413—417.
4. Iliukhin V. V., Shalimov V. P. et al. On the conditions of gas inclusion formation in melts under zero gravity state (after «Pirin» experiment)//Acta Astronaut. 1984. V. 11. № 9. P. 585—592.
5. Илюхин В. В., Шалимов В. П. и др. Возникновение газовых включений в расплавах в условиях невесомости//«Салют-6» — «Союз»: Материаловедение и технология. М.: Наука, 1985. С. 67—72.
6. Shalimov V. P. Gravity effects in the problem of gas bubble formation and dynamics in liquid phase//Proc. AIAA/IKI Microgravity Sci. Sympos. Moscow, USSR, 1991. Publ. AIAA, 1991. P. 50—53.
7. Шалимов В. П. Отдельные включения в жидкой фазе в условиях микро- и макрогравитации: возникновение, развитие, динамика//К. Э. Циолковский и производство в космосе: Тр. 26-х чтений, посвященных разработке научного наследия и развитию идей К. Э. Циолковского, Калуга, 1991. Секция: К. Э. Циолковский и проблемы космического производства. М.: ИИЕТ РАН, 1992. С. 10—23.
8. Brebrick R. F. Si — Te system: partial pressure of Te and SiTe and thermodynamic properties from optical density of the vapor phase//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 6. P. 2584—2592.
9. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. VI. Термодинамика селена и селенидов, теллура и теллуридов: Справочник. М.: Металлургия. 1974. 312 с.
10. Смитлз К. Д. Металлы: Справочник. М.: Металлургия. 1980. 446 с.
11. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
12. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
13. Гришин С. Д., Лесков Л. В. Индустриализация космоса: Проблемы и перспективы. М.: Наука, 1987. 352 с.

Санкт-Петербург
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН

Поступила в редакцию
29.XII.1993