

Г.С. АБРАМОВ, М.Г. АБРАМОВ, Ю.Н. БАРДАЧЁВ
Херсонский национальный технический университет

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

Часть 2. Влияние степени пересыщения на кинетику роста окисных частиц и структуру поверхностноокисленного слоя.

Проведен анализ кинетики формирования поверхностноокисленного слоя. Рассмотрена кинетика роста частиц на поверхности при большом и малом пересыщении. Исследованы параметры структуры на всех стадиях процесса: от зарождения частиц до коалесценции.

Ключевые слова: пересыщение, параметры структуры, кинетика роста частиц, коалесценция.

Г.С. АБРАМОВ, М.Г. АБРАМОВ, Ю.М. БАРДАЧОВ
Херсонський національний технічний університет

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

Частина 2. Вплив ступеню пересичення на кінетику росту окисних частинок і структуру поверхньоокисленого шару.

Проведено аналіз кінетики формування шару поверхнього окислення. Розглянуто кінетику росту частинок на поверхні при великому і малому пересиченні. Досліджено параметри структури на всіх стадіях процесу: від зародження частинок до коалесценції.

Ключові слова: пересичення, параметри структури, кінетика росту часток, коалесценція.

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 2. Effect of the degree of oversaturation on the growth kinetics and structure of oxide particles in the oxidized surface layer.

An analysis of surface oxidized layer formation kinetics is performed. The kinetics of particle growth on surfaces with high and low oversaturation are considered. The parameters of the structure at all stages of the process are studied: from particle birth to coalescence.

Keywords: oversaturation, structure parameters, kinetics of particle growth, coalescence.

Постановка проблемы

В первой части настоящей работы исследованы основные механизмы роста дисперсных частиц окислов на поверхности (диффузионный и нормальный). Однако, для описания кинетики процесса следует рассматривать более сложную модель, учитывающую как рост, так и растворение частиц новой фазы в зависимости от создаваемого пересыщения на поверхности.

Цель настоящей части работы

рассмотрение кинетики роста частиц на поверхности при большом и малом поверхностном пересыщении.

Основная часть

Определение временной зависимости среднего радиуса частиц $A_m B_n$, их числа и суммарной площади поверхности образца, занятой этими частицами, можно произвести с помощью функции распределения $\varphi(R, t)$:

$$N = \int_0^{\infty} \varphi dR$$

$$\bar{R} = \int_0^{\infty} R \varphi dR / \int_0^{\infty} \varphi dR$$

$$S = \pi \int_0^{\infty} R^2 \varphi dR$$

где N , \bar{R} , S – соответственно числа частиц, их средний радиус и занятая ими площадь.

В свою очередь $\varphi(R, t)$ находится из решения уравнения Фоккера-Планка.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R^2} - \frac{\partial}{\partial R} (v_R \varphi) \quad (18)$$

с соответствующими граничными и начальными условиями. Выбор этих условий в основном определяется механизмом зарождения частиц новой фазы. Поскольку тип этого механизма (гомогенное или гетерогенное зарождение) зависит от величины поверхностного пересыщения, то рассмотрим два случая роста частиц: при большом и малом пересыщении поверхности металла.

Кинетика роста частиц $A_m B_n$ при большом поверхностном пересыщении.

При большом пересыщении, когда R_K близок к минимально возможному размеру частиц (порядок молекулы $A_m B_n$), зародышами новой фазы являются частицы, имеющие критические и сверхкритические размеры ($R \geq R_K$). В этом случае для скорости роста частиц (17) имеем

$$v_R \cong b_1(u-1). \quad (19)$$

Введя новые безразмерные переменные $u_1 = u - 1 = \frac{R}{R_K} - 1$; $\tau = \frac{\kappa}{R_K^2} t$ и функцию распределения

$\varphi_1 = \varphi R_K$ ($\varphi_1 du_1 = \varphi dR$) соответственно преобразуем выражения (18) и (19):

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = \kappa \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u_1^2} - \frac{\partial}{\partial u_1} (v u_1 \varphi_1); \quad (20)$$

$$v_{u_1} = b u_1; \quad b = b_1 / \kappa. \quad (21)$$

В работе [1] получена функция Грина $G(x, \tau, 0, 0)$ уравнения

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = - \frac{\partial}{\partial x} \{ [a_1(\tau)x + a_2(\tau)] \varphi \} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [a_3(\tau) \varphi] \quad (22)$$

$(x \in (-\infty, \infty))$

в следующей форме

$$G(x, \tau, 0, 0) = \frac{\exp \left\{ - \frac{\left[x - \int_0^\tau a_2(y) \exp \left(\int_y^\tau a_1(z) dz \right) dy \right]^2}{4 \int_0^\tau a_3(y) \exp \left[2 \int_y^\tau a_1(z) dz \right] dy} \right\}}{2 \sqrt{\pi \int_0^\tau a_3(y) \exp \left[2 \int_y^\tau a_1(z) dz \right] dy}}. \quad (23)$$

Сопоставляя (20) и (21) с (22), получаем

$$a_1 = b; \quad a_2 = 0; \quad a_3 = 1.$$

Тогда функция Грина уравнения (20) будет иметь вид (в соответствии с (23))

$$G(u_1, \tau, 0, 0) = \sqrt{\frac{b}{2\pi(e^{2b\tau} - 1)}} \exp \left[- \frac{b u_1^2}{2(e^{2b\tau} - 1)} \right] \quad (24)$$

$(u_1 \in (-\infty, \infty))$

Рассмотрим теперь граничные и начальные условия для решения (20). Два из них очевидны:

$$\varphi_1(\infty, \tau) = \varphi_1(u_1, 0) = 0. \quad (25)$$

Второе граничное условие (при $u_1 = 0$) определим в предположении, что частота зарождения частиц с радиусом $R = R_k$ известна, то есть рассматривается перераспределение частиц на полуоси $0 \leq u_1 < \infty$ при заданном их потоке в точке $u_1 = 0$. Если частоту образующихся частиц с $R = R_k$ на единице площади обозначить через q , то граничное условие будет иметь вид

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial u_1} \right|_{u_1=0} = -P(\tau) = -Q(1-S), \quad (26)$$

где

$$Q = \frac{R_k^2}{\kappa} q. \quad (27)$$

Множитель $(1-S)$ в правой части (26) необходим для учёта уменьшения частоты зарождения по мере заполнения поверхности частицами новой фазы.

Используя метод отражения нетрудно получить решение уравнения (20) (для полуплоскости $0 \leq u_1 < \infty$) с условиями (25) и (26):

$$\varphi_1(u_1, \tau) = 2 \int_0^{\tau_1} G(u_1, \tau_1, 0, \eta) P(\eta) d\eta. \quad (28)$$

Здесь $G(u_1, \tau_1, 0, \eta)$ определено выражением (24), а $\tau_1 = \exp^{2b\tau} - 1$

С помощью (28) можно определить площадь S , занятую частицами $A_m B_n$:

$$\frac{P(\tau)}{Q} = 1 - S = 1 - \pi R_k^2 \int_1^\infty u^2 \varphi_1 du = 1 - 2\pi R_k^2 \int_1^\infty (u_1 + 1)^2 \int_0^{\tau_1} G(u_1, \tau_1, 0, \eta) P(\eta) d\eta du_1; \quad (29)$$

Для малых значений τ из (29) имеем простое интегральное уравнение Вольтерра второго рода

$$\frac{P(\tau)}{Q} = 1 - \pi R_k^2 \int_0^\tau P(\eta) \left[1 + \frac{2}{b} (e^{2b(\tau-\eta)} - 1) \right] d\eta;$$

решение которого, полученное с помощью операционного метода, имеет вид

$$P(\tau) = \left[(P_1 - 2b)e^{P_1\tau} - (P_2 - 2b)e^{P_2\tau} \right] \frac{Q}{(P_1 - P_2)}, \quad (30)$$

где $P_{1,2} = \frac{\pi}{4} R_k^2 Q \left(\lambda - 1 \pm \sqrt{(\lambda + 1)^2 - 4\lambda/b} \right)$; $\lambda = \frac{4b}{\pi R_k^2 Q}$. Постоянные $P_{1,2}$ являются

действительными величинами при $(\lambda + 1)^2 - \frac{4}{b}\lambda \geq 0$. Это неравенство выполняется при $b \geq 1$ всегда.

В случае $(\lambda + 1)^2 - \frac{4}{b}\lambda < 0$, $P_{1,2}$ являются комплексными величинами и выражение (30) для $P(\tau)$ запишется следующим образом

$$P(\tau) = Q \exp \left[\pi R_k^2 Q (\lambda - 1) \frac{\tau}{4} \right] \left\{ \cos \left[\pi R_k^2 Q \sqrt{(\lambda + 1)^2 - \frac{4}{b}\lambda} \left| \frac{\tau}{4} - \frac{(\lambda + 1)}{\sqrt{(\lambda + 1)^2 - \frac{4}{b}\lambda}} \right| \right] \sin \left[\pi R_k^2 Q \sqrt{(\lambda + 1)^2 - \frac{4}{b}\lambda} \left| \frac{\tau}{4} \right| \right] \right\}$$

Окончательное выражение для $S(\tau)$ получим из (30).

$$S(\tau) = 1 - \frac{(P_1 - 2b)e^{P_1\tau} - (P_2 - 2b)e^{P_2\tau}}{(P_1 - P_2)}. \quad (31)$$

На рис. 3 представлены графики $S(\tau)$, построенные по (31) при различных значениях параметров b и $\pi R_k^2 Q / \kappa$. Из рис 3 видно, что увеличение обоих этих параметров приводит к более быстрому "зарастанию" поверхности металла. При этом начиная с некоторых значений $\pi R_k^2 Q / \kappa$ ($\pi R_k^2 Q / \kappa \geq 30$) кинетика изменения $S(\tau)$ слабо зависит от величины b . Это особенно отчётливо видно на зависимости времени срастания частиц ($S(\tau_{cp})=1$)

$$\tau_{cp} = \frac{\ln\left(\frac{P_1 - 2b}{P_2 - 2b}\right)}{P_2 - P_1}$$

от величины параметра b , представленной на рис. 4. Как показывают эти данные, τ_{cp} при $\pi R_k^2 Q / \kappa \geq 30$ практически не зависит от b . Другими словами, в этом случае сплошной слой $A_m B_n$ на поверхности металла можно интерпретировать состоящим из $N(\tau_{cp})$ частиц со средним относительным размером $\bar{u} = 1$ ($\bar{R} = R_k$).

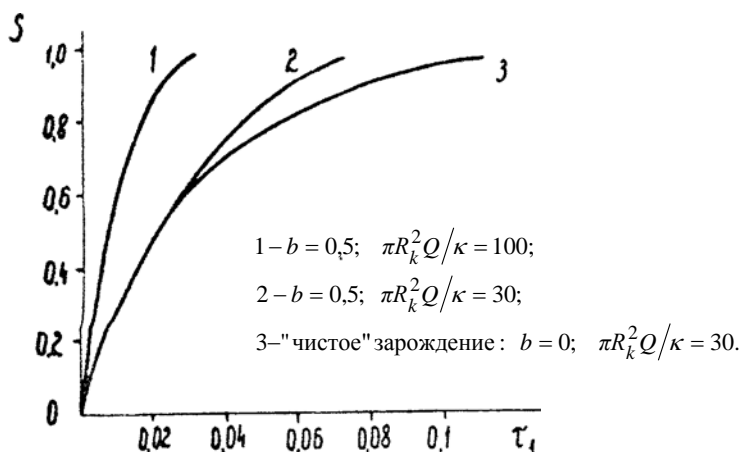


Рис. 3. Зависимость изменения площади зародышей $S(t)$ от τ_1

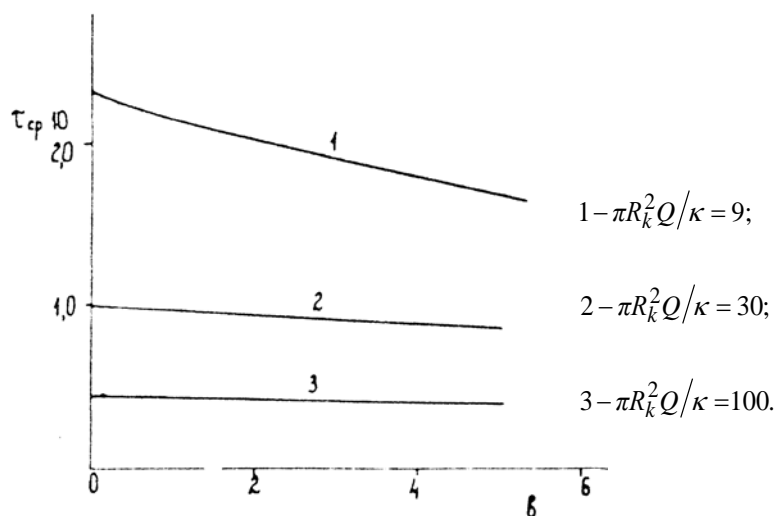


Рис. 4. Зависимость времени срастания от величины параметра b :

Для полного описания кинетики роста частиц остаётся ещё определить временную зависимость их числа $N(t)$, это можно сделать используя граничное условие (26) и выражение (30)

$$N(t) = \int_0^\tau \frac{\partial \varphi_1}{\partial u_1} \Big|_{u_1=0} d\eta = \int_0^\tau P(\eta) d\eta = \frac{Q}{(P_1 - P_2)} \left[\frac{(P_1 - 2b)}{P_1} (e^{P_1 \tau} - 1) - \frac{(P_2 - 2b)}{P_2} (e^{P_2 \tau} - 1) \right]. \quad (32)$$

Исследование (32) показывает, что с увеличением b , то есть с увеличением скорости роста частиц, количество зародышей уменьшается, а с возрастанием $\pi R_k^2 Q / \kappa$, то есть с ростом скорости зарождения частиц, наоборот, увеличивается. Начиная со значений $\pi R_k^2 Q / \kappa \geq 30$ число частиц определяется скоростью их зарождения.

Кинетика роста частиц $A_m B_n$ при малом поверхностном пересыщении.

При малых пересыщениях зародыши новой фазы образуются, как говорилось выше, на активных местах, причём частоты зарождения на местах различного типа могут сильно отличаться. Поэтому при временах, больших, чем время исчерпания активных мест с наибольшей энергией, образование новых частиц можно пренебречь. Тогда уравнение для функции распределения, начальные и граничные условия имеют вид:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u^2} - \frac{\partial}{\partial u} (v_u \varphi_1) \quad (33)$$

$$\varphi_1(0, \tau) = \varphi_1(\infty, \tau) = 0; \quad \varphi_1(u, 0) = \varphi_1^0(u)$$

Для определённости рассмотрим случай, когда скорость роста растворения каждой отдельной частицы определяется из выражения:

$$v_u = b \frac{u-1}{u}, \quad (34)$$

$$\text{где } b = b_1 / \kappa; \quad b_1 = \begin{cases} K_1 \alpha_1 \alpha & \text{при } K_1 \rightarrow 0 \\ \sqrt{D_n K_2 / C_\phi} & \text{при } K_1 \rightarrow \infty \end{cases}$$

Физическая картина эволюции во времени функции распределения описываемая (33), довольно проста. Часть частиц с $u < 1$ растворяется, то есть движется влево по оси u и исчезает в точке $u = 0$; другая часть частиц (с $u > 1$) растёт. На асимптотической стадии процесса основной вклад в функцию распределения будут давать растущие частицы с относительным размером $u \gg 1$. Поэтому для асимптотики получаем из (34)

$$v_u = b$$

и соответственно уравнение (33) перепишется следующим образом

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial u^2} - b \frac{\partial \varphi_1}{\partial u}. \quad (35)$$

Кроме того, на асимптотической стадии роста частиц кинетика процесса не должна зависеть от начальной функции распределения $\varphi_1^0(u)$. В этой связи в качестве асимптотического представления $\varphi_1(u, \tau)$ можно взять решение (35) с такими начальными и граничными условиями, при которых это решение получается достаточно просто. В нашем случае будем искать решение (35) со следующими начальными и граничными условиями

$$\varphi_1(u, 0) = A \delta(u - 1); \quad \varphi_1(-\infty, \tau) = \varphi_1(\infty, 0) = 0,$$

где A – постоянная.

Воспользовавшись общим выражением (23) для функции Грина при $a_1 = b$; $a_2 = 0$; $a_3 = 1$, получим

$$G(u, \tau, 0, 0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{(u - b\tau)^2}{4\tau}\right).$$

Соответственно, решение (35) имеет вид

$$\varphi_1(u, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\xi, 0) G(u, \tau, \xi, 0) d\xi = \frac{A}{2\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{(u - 1 - b\tau)^2}{4\tau}\right). \quad (36)$$

Используя (36), определим для больших τ число частиц N_∞ их средний размер \bar{R} и площадь S , ими занятую.

$$N_\infty = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1 du = \frac{A}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz = A$$

$$\bar{R} = R_k \bar{u} = R_k \int_{-\infty}^{\infty} u \varphi_1 du \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1 du = \frac{R_k}{\sqrt{\pi}} \left(2\sqrt{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} z e^{-z^2} dz + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz + b\tau \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz \right) \cong b\tau R_k = \frac{b_1}{R_k} t \quad (37)$$

$$S = \pi R_k^2 \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \varphi_1 du = \frac{\pi R_k^2 A}{\sqrt{\pi}} \left[4\tau \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz + 4\sqrt{\tau}(1+b\tau) \int_{-\infty}^{\infty} z e^{-z^2} dz + (1+b\tau^2) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz \right] \cong \pi A (R_k b \tau)^2 = \pi A \left(\frac{b_1}{R_k} t \right)^2$$

Из выражений (37) видно, что на асимптотической стадии число частиц постоянно (при отсутствии столкновений между частицами), а средний размер меняется во времени, причём постоянная роста не зависит от κ . Последнее обстоятельство означает, что на асимптотической стадии роста флуктуационный механизм не играет существенной роли в кинетике роста частиц.

Важным моментом при построении асимптотического решения является определение постоянной A , значение которой соответствует числу частиц N_∞ на асимптотической стадии процесса. Очевидно, что N_∞ во многом определяется положением начальной функции распределения φ_1^0 относительно точки $u = 1$. Рассмотрим две начальные функции распределения (рис. 5), описываемые уравнениями:

$$\varphi_1^0 = N_0 \sqrt{10/\pi} \exp(-10(u-1)^2); \quad (38)$$

$$\varphi_1^0 = N_0 \sqrt{10/\pi} \exp(-10(u-2)^2), \quad (39)$$

где N_0 – исходное число частиц.

На рис 6 представлены графики зависимости N_∞/N_0 от b , полученные по результатам численного решения уравнения (35) с начальными условиями (38) и (39). Из рис. 6 видно, что при задании функции φ_1^0 по выражению (38), когда начальная функция распределения симметрично расположена относительно точки $u = 1$, число частиц $N_\infty \rightarrow N_0/2$ при $b \rightarrow \infty$. В случае функции φ_1^0 , определённой с помощью (39), когда практически все частицы в начальный момент времени имеют закритические размеры $u > 1$, $N_\infty \rightarrow N_0$ при $b \rightarrow \infty$.

В рассматриваемом случае частицы с разным радиусом движутся в пространстве размеров u с одинаковой постоянной линейной скоростью $v_u = b$ и учёт столкновений между ними можно произвести по стандартной схеме Колмогорова [2]. Для этого представим, что все N_∞ частиц образовали одну частицу с площадью $\pi R_k^2 N_\infty (b\tau)^2$, которая растёт со скоростью $v_u = b$ на единичной площади.

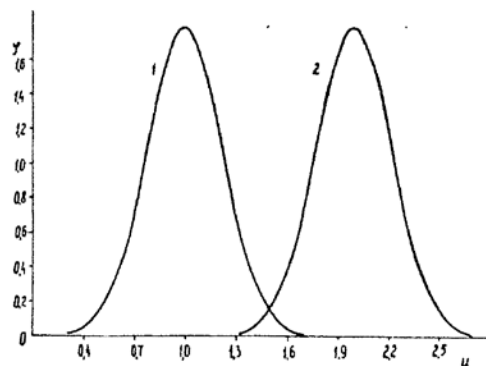


Рис. 5. Графики начальных функций распределения, построенные по выражениям (38) (кривая 1) и (39) (кривая 2),

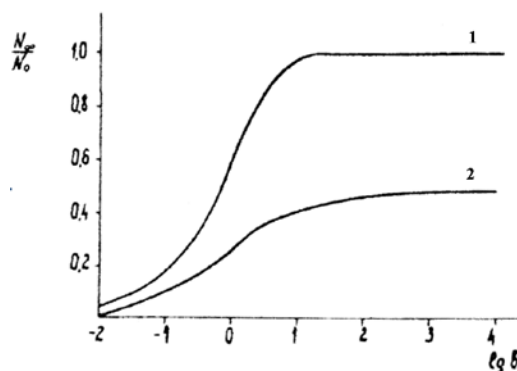


Рис 6. Графики зависимости относительного числа частиц N_{∞}/N_0 от b для различных начальных функции распределения: 1 – (39), 2 – (38).

Вероятность того, что некоторая точка, ещё не захваченная в момент τ_i растущей частицей, не попадает в площадь, занятую частицей за $\Delta\tau = \tau - \tau_i$, равна

$$\omega_i = 1 - 2b^2 \pi R_k^2 N_{\infty} (\tau - \tau_i) \Delta\tau.$$

Вероятность того, что эта точка не попадает в площадь, занятую частицей за время от 0 до τ ,

$$\omega = \prod_{i=1}^S \exp\left[-\left(2\pi R_k^2 N_{\infty} b^2 (\tau - \tau_i) \Delta\tau\right)\right].$$

Устремив $\Delta\tau \rightarrow 0$, после простых преобразований, получаем

$$\omega(\tau) = \exp\left[-\left(\pi R_k^2 N_{\infty} b^2 \tau^2\right)\right].$$

Площадь, занятая частицами, определяется с помощью $\omega(\tau)$ следующим образом:

$$S = 1 - \omega(\tau) = 1 - \exp\left[-\left(\pi R_k^2 N_{\infty} b^2 \tau^2\right)\right]. \quad (40)$$

Определим время срастания τ_{cp} как время релаксации экспоненты в (40)

$$\tau_{cp} = \frac{1}{R_k b \sqrt{\pi N_{\infty}}}. \quad (41)$$

Переходя от τ к времени t из (41), получаем

$$t_{cp} = \frac{R_k}{b_1 \sqrt{\pi N_{\infty}}}. \quad (42)$$

Из (42) следует, что t_{cp} увеличивается с уменьшением пересыщения (с увеличением R_k) и уменьшением кинетического коэффициента b_1 , характеризующего скорость роста частиц.

Таким образом, при больших пересыщениях срастание частиц $A_{\omega_1} B_{\omega_2}$ происходит, главным образом, за счёт зарождения и флуктуационного роста частиц. При малых пересыщениях процесс срастания лимитируется ростом частиц (нормальным или диффузионным).

Проведенное выше рассмотрение кинетики роста частиц относится к $R_k = const$, т.е. на поверхности поддерживается постоянное пересыщение за счёт вещества, поступающего из внешней среды. Не менее интересным и важным является случай, когда среда и образец образуют изолированную систему, в которой количество вещества сохраняется постоянным, а R_k соответственно меняется (увеличивается) с течением времени процесса. Очевидно, что при больших временах на свободной поверхности металла в изолированной системе в отличие от случая $R_k = const$ может протекать процесс "чистой" коалесценции, при которой суммарная площадь, занятая частицами второй фазы, сохраняется постоянной. Этот процесс можно описать воспользовавшись методом, разработанным в теории Лифшица-Слёзова [3].

При условии равновесия между частицами второй фазы и слоем $k_1 \rightarrow const$ скорость роста частиц даётся вторым выражением (17) и уравнение (33) с новыми переменными

$$u = R/R_k; \quad \tau = \ln R_k/R_k(0); \quad R_k = R_k(t); \quad \varphi_1 = \varphi R \quad (43)$$

преобразуется к виду

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau} = \frac{\partial g \varphi_1}{\partial u} . \quad (44)$$

Здесь

$$g = [u^2 - \gamma(u-1)]/u ; \quad (45)$$

$$\gamma(\tau) = \frac{\beta}{R_k} \cdot \frac{dR_k}{dt}; \quad \beta = \sqrt{D_n K_2 / C_\phi} (C_0 - C_p). \quad (46)$$

Асимптотическое решение уравнения (44) может быть представлено следующим образом:

$$\varphi_1(u, \tau) = [A/g(u)] \exp \left[-v \left(\tau + \int_0^u \frac{dz}{g(z)} \right) \right]. \quad (47)$$

Постоянные A , и v определяются из условия неизменности суммарной площади S , занятой частицами:

$$\frac{S(t)}{S(0)} = e^{2\tau} e^{-v\tau} A \int u^2 \varphi_1 du = A e^{(2-v)\tau} \int \frac{e^{-v \int_0^u \frac{dz}{g(z)}}}{g(u)} du = 1,$$

откуда

$$v = 2; \quad A = \left(\int \frac{e^{-v \int_0^u \frac{dz}{g(z)}}}{g(u)} du \right)^{-1}.$$

В работе [3] показано, что процесс коалесценции реализуется только в том случае, если в уравнении $g(u) = 0$ (48)

все корни совпадают. Подставляя в (48) выражение (45) и решая полученное уравнение, получаем $\gamma = 4$. (49)

В свою очередь, учитывая (49) можно с помощью (46) и (47) получить зависимость R_k от времени

$$R_k^2 = \frac{\beta}{2} t \quad (50)$$

и выражение для функции распределения

$$\varphi_1(u, \tau) = 4e^2 A e^{-2\tau} u(2-u)^{-4} \exp(-u/(2-u)), \quad 0 \leq u \leq 2. \quad (51)$$

График зависимости $\varphi_1(u)$ построен на рис. 7.

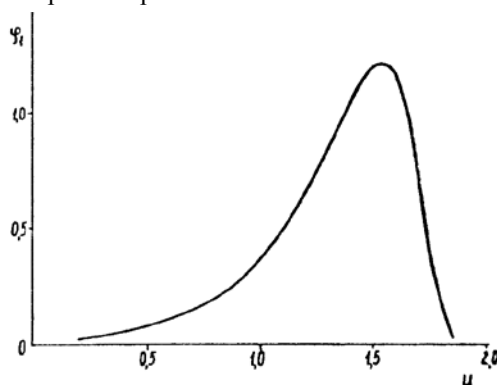


Рис 7. График функции распределения $\varphi_1(u)$

С помощью (51) определим средний размер частиц \bar{R} и их число N :

$$\bar{R} = R_k$$

$$N = 8e^2 \left[\frac{\int_0^2 u(2-u)^{-4} e^{-\frac{u}{2-u}} du}{\int_0^2 u^3(2-u)^{-4} e^{-\frac{u}{2-u}} du} \right] \cdot R_k^2(0) / \beta t$$

Проведённый анализ показывает, что в процессе "двухмерной" коалесценции формируется универсальная функция распределения частиц по размерам, как и при коалесценции в объёме [3]. Это приводит к тому, что в отличие от случая $R_k = const$ количество частиц на стадии коалесценции не зависит от начальной функции распределения.

Выводы

Анализ кинетики формирования слоя окислы 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.

В случае большого пересыщения формирование слоя окислы происходит, в основном, в результате зарождения частиц на поверхности. Определена область значений скорости зарождения, при которых кинетика процесса практически не зависит от скорости роста частиц.

При малом поверхностном пересыщении образование окислы происходит за счёт роста частиц и кинетика их укрупнения сильно зависит от механизма роста только при малых временах окисления, когда средний размер окислов невелик. Число частиц с увеличением времени процесса становится постоянным и определяется положением начальной функции распределения относительно критического радиуса. Стадия коалесценции при постоянном поверхностном пересыщении отсутствует.

Список использованной литературы

1. Любов Б.Я. Кристаллизация в больших объёмах. М., Наука, 1975, 256с.
2. Гаркуша И.П., Любов Б.Я. Взаимодействие центров новой фазы при их росте, лимитируемом диффузией., ФММ, 1970, т.29, №3, с.449-457.
3. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твёрдых растворов. ЖЭТФ, 1958, т.35, вып.2(8), с.479-492.