

05

Диффузия атомов из жидкой фазы в твердую при контактном плавлении

© В.С. Саввин, О.В. Михалёва, Ю.А. Зубова

Уральский государственный технический университет — УПИ,
Екатеринбург
E-mail: savvin@r66.ru

В окончательной редакции 3 августа 2006 г.

Показано, что при контактном плавлении диффузия атомов из жидкой прослойки в твердый образец влияет на кинетику роста жидкой прослойки только при температурах, близких к температуре плавления эвтектики.

PACS: 64.70.Dv, 66.30.-h

Диффузионные потоки атомов сквозь межфазные границы могут влиять на кинетику роста промежуточных фаз в диффузионной зоне. В данной работе оценивается влияние диффузии атомов из промежуточной жидкой фазы в исходные твердые фазы на кинетику роста жидкой фазы. Рассмотрим простую эвтектическую систему $A-B$. Пусть заметная растворимость в твердом состоянии наблюдается только в одном из компонентов, для определенности атомы A ограничено растворяются в образце B . При температуре T_0 , превышающей температуру плавления эвтектики T_e , между соприкасающимися образцами A и B возникает и растет промежуточная жидкая фаза — происходит контактное плавление. Чтобы подавить конвективное перемешивание в жидкой прослойке и тем самым обеспечить диффузионный режим, образцы, имеющие цилиндрическую форму, располагают вертикально, причем сверху находится вещество с меньшей плотностью [1]. Интервал гомогенности жидкой прослойки ограничен ликвидусными составами. Под действием градиента химического потенциала атомы A и B диффундируют навстречу друг другу через жидкую прослойку, что ведет к дальнейшему плавлению исходных образцов. Если соблюдается условие непрерывности вещества в одномерной диффузионной зоне и можно пренебречь концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии и парциальных молярных объемов компонентов, то для

каждого однофазного микрообъема выполняется второй закон Фика [2]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0, \quad (1)$$

где n — молярная концентрация одного из компонентов (здесь и далее компонента A , D — коэффициент диффузии, принимающий значения D_L и D_S в жидкой и твердой фазах, x — координата, отсчитываемая от плоскости первоначального контакта образцов, t — время, отсчитываемое от начала диффузионного процесса. Решение уравнения (1) в пределах каждой из фаз может быть представлено в виде

$$\frac{n - n'}{n'' - n'} = \frac{\operatorname{erf}(x/\sqrt{4Dt}) - \operatorname{erf}(x'/\sqrt{4Dt})}{\operatorname{erf}(x''/\sqrt{4Dt}) - \operatorname{erf}(x' - \sqrt{4Dt})}, \quad (2)$$

где n — концентрация, соответствующая изоконцентрационной плоскости, положение которой в момент времени t определяется координатой x . Из (2) следует, что перемещение каждой изоконцентрационной плоскости ($n = \text{const}$) происходит по параболическому закону: $x = \lambda(n)\sqrt{t}$, где $\lambda(n)$ — кинетический фактор. На рис. 1 схематически показано распределение компонента A в диффузионной зоне в координатах $n(\lambda)$.

Для твердого образца B с учетом краевых условий $n' = n(x_2) = n_{2S}$, $n'' = n(\infty) \rightarrow 0$ выражение (2) принимает вид

$$n(x, t) = n_{2S} \frac{1 - \operatorname{erf}(x/(\sqrt{4D_S t}))}{1 - \operatorname{erf}(x_2/\sqrt{4D_S t})}, \quad x > x_2. \quad (3)$$

Интегрируя (3) в пределах от x_2 до бесконечности, получим количество компонента A , продиффундировавшего за время t в твердый образец B из жидкой прослойки:

$$\nu_S(t) = 2n_{2S}S\sqrt{D_S t} \left\{ \frac{\exp(-(\lambda_2/(\sqrt{4D_S}))^2)}{\sqrt{\pi}[1 - \operatorname{erf}(\lambda_2/(\sqrt{4D_S}))]} - \frac{\lambda_2}{\sqrt{4D_S}} \right\}, \quad (4)$$

где S — площадь сечения образцов.

Для численных оценок примем $D_S \sim 10^{-14}$ м²/с, что типично для твердых растворов замещения [3], и $\lambda_2 \sim 10^{-5}$ м/с^{1/2} [4]. Произвести расчет по формуле (4) затруднительно, так как значение функции

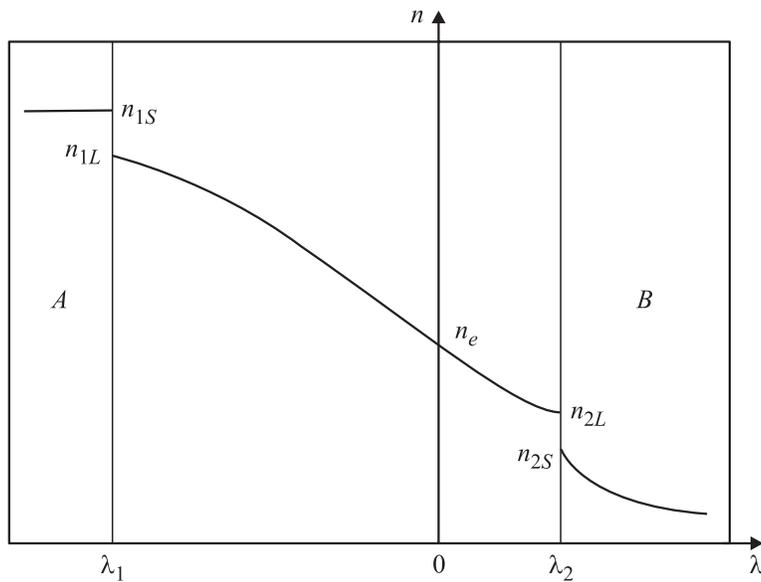


Рис. 1. Вид концентрационного распределения компонента A в диффузионной зоне $A-B$ в системе с односторонней растворимостью в твердом состоянии. Молярные концентрации компонента A соответствуют: n_e — эвтектике, n_{1L} и n_{2L} — ликвидусу на границах с твердыми образцами A и B , n_{1S} и n_{2S} — солидусу со стороны компонентов A и B .

$\operatorname{erf}(\lambda_2/(\sqrt{4D_S}))$ для принятых значений параметров мало отличается от единицы. Поэтому применим разложение функции $\operatorname{erf}(z)$ в ряд [5]:

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-z^2)}{z} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \prod_{m=1}^n (2m-1)}{(2z^2)^n} \right). \quad (5)$$

При $z \gg 1$ модули членов ряда (5) быстро убывают, что для принятых значений параметров позволяет ограничиться тремя первыми членами. Тогда (4) примет вид

$$v_S(t) = 2n_{2S}SD_S\sqrt{t}/\lambda_2. \quad (6)$$

Общее количество компонента A , находящегося как в жидкой прослойке, так и в образце B , равно количеству вещества в расплавленной части образца A : $v(t) = n_{1S}S|\lambda_1|\sqrt{t}$. Сравнивая $v_S(t)$ с $v(t)$, получим, что доля компонента A , продиффундировавшего в твердый образец B через жидкую прослойку, пренебрежимо мала:

$$\frac{v_S}{v} = \frac{2n_{2S}D_S}{n_{1S}|\lambda_1|\lambda_2} \sim 10^{-4}. \quad (7)$$

С приближением температуры к температуре плавления эвтектики ($T_0 \rightarrow T_e$) концентрационный интервал жидкой прослойки и кинетические факторы уменьшаются ($|\lambda_1|$ и $\lambda_2 \rightarrow 0$). Из (7) видно, что с уменьшением кинетических факторов $|\lambda_1|$ и λ_2 доля компонента A в образце B возрастает и может достичь значимых величин. Оценка доли растворенного в образце B компонента A при $T_0 \rightarrow T_e$ по (7) некорректна, поскольку при $\lambda \rightarrow 0$ ряд (5) становится расходящимся. Поэтому вновь обратимся к решению (2). При малых значениях аргументов функция $\operatorname{erf}(z) \approx z$ и распределение (2) в жидкой прослойке становится линейным:

$$n(\lambda) = n_e \left(1 - \eta \frac{\lambda}{\lambda_2} \right), \quad \lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2. \quad (8)$$

В (8) учтены условия $n' = n(0) = n_e$, $n'' = n(x_2) = n_{2L}$ и введено обозначение $\eta \equiv (n_e - n_{2L})/n_e$. На межфазной поверхности жидкость–образец B , координата которой равна $x_2 = \lambda_2\sqrt{t}$, баланс компонента A можно сформулировать следующим образом:

$$j_{2L} - j_{2B} = v_2(n_{2L} - n_{2S}), \quad (9)$$

где j_{2L} и j_{2B} — проекции молярной плотности потоков компонента A по направлению к межфазной поверхности и от нее соответственно, $v_2 = dx_2/dt = \lambda_2/(2\sqrt{t})$ — скорость перемещения межфазной поверхности. Перепишем (9), используя первый закон Фика $j = -D(\partial n/\partial x)$ и выражения (3) и (8). Получим

$$\eta n_e \frac{D_L}{\lambda_2} - n_{2S} \sqrt{\frac{D_S}{\pi}} \frac{\exp(-(\lambda_2/(2\sqrt{D_S}))^2)}{1 - \operatorname{erf}(\lambda_2/(2\sqrt{D_S}))} = \frac{\lambda_2}{2} (n_e - n_{2S}). \quad (10)$$

Выражение (10) позволяет рассчитать кинетический фактор λ_2 , характеризующий скорость перемещения межфазной поверхности, в

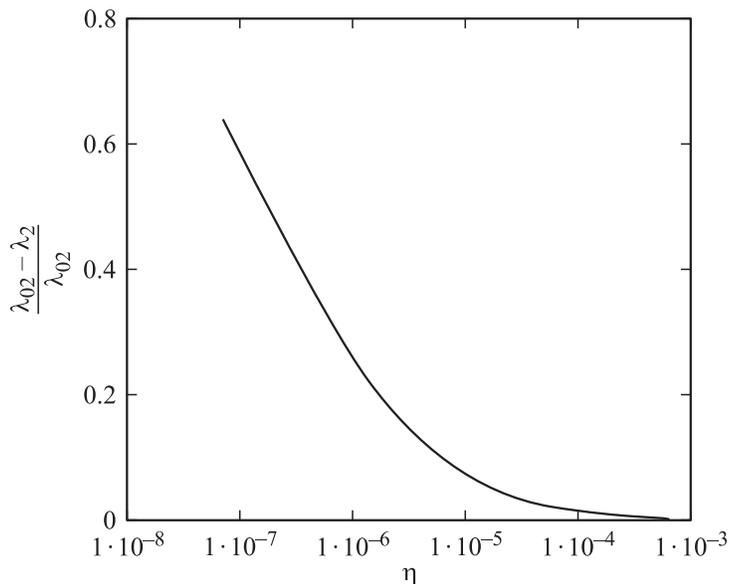


Рис. 2. Влияние растворимости компонента A в твердом образце B при диффузии из жидкой прослойки на кинетику контактного плавления. На оси абсцисс применен логарифмический масштаб.

зависимости от параметра η , который характеризует перегрев системы над эвтектической точкой. На рис. 2 показано влияние растворимости компонента A в твердом образце B на кинетику роста жидкой прослойки в виде зависимости относительного уменьшения кинетического фактора λ_2 от параметра η . Функцией сравнения λ_{02} является кинетический фактор, получаемый из (10) при отсутствии растворимости компонента A в твердом образце B , т.е. при $n_{2S} = 0$. Видно, что при непосредственной близости к эвтектической температуре доля растворенного в „чужом“ твердом образце вещества может достигать заметной величины. В результате скорость роста жидкой прослойки по сравнению с гипотетической скоростью роста при отсутствии растворения существенно уменьшается. С увеличением температуры относительное количество растворенного в „чужом“ твердом образце вещества становится пренебрежимо малым.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Урал № 04-02-96083.

Список литературы

- [1] *Савицев П.А., Рогов В.И.* // Заводская лаборатория. 1969. Т. 35. № 2. С. 195–199.
- [2] *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многообразных металлических системах. М.: Наука, 1981. 352 с.
- [3] *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
- [4] *Ахкубеков А.А., Рогов В.И., Саввин В.С., Савицев П.А.* // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов. Киев: Наук. думка, 1972. С. 121–123.
- [5] *Специальные функции: Формулы, графики, таблицы / Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф.* М.: Наука, 1977. 342 с.