

Конкуренция фаз на поздней стадии диффузионного распада

© В.В. Слезов, В.В. Рогожкин, А.С. Абызов

Харьковский физико-технический институт Академии наук Украины,
310108 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 20 октября 1997 г.)

Рассмотрена поздняя стадия диффузионного распада пересыщенного твердого раствора на фазы сложного стехиометрического состава, имеющие общий компонент. Показано, что возможна конкуренция между фазами за общий компонент, в результате которой выживает только одна из них.

Большинство реальных материалов представляет собой многокомпонентные пересыщенные твердые растворы, в процессе изготовления и при эксплуатации которых могут выпадать выделения различных фаз, которые существенно влияют на свойства материалов. Понятно, что на начальной стадии выпадают выделения всех фаз, для которых пересыщенность положительна. Однако на поздней стадии, когда материала для роста выделений становится мало, возникает конкуренция как между выделениями одной фазы различных размеров, так и между фазами. В результате может выжить только часть тех фаз, которые выделились на ранней стадии распада. Общая теория эволюции выделений таких фаз построена в [1,2]. В настоящей работе развитые в [1,2] методы применены для анализа поздней стадии распада трехкомпонентного твердого раствора.

1. Фазы с простейшей стехиометрией

Рассмотрим трехкомпонентный твердый раствор атомов примеси сорта A , B и C в химически инертной матрице, которые могут выпадать в две стехиометрические двухкомпонентные фазы, содержащие общий компонент: $A_\mu C_\nu$ и $B_\eta C_\xi$. Для начала рассмотрим простейшую стехиометрию фаз, когда $\mu = \nu = \eta = 1$. Как показано в [1], на поздней стадии, когда избыточная примесь в основном выпала в выделения и происходит перераспределение между фазами и выделениями различных размеров, состояние системы определяется законами действующих масс

$$c_a c_c = K_1, \quad c_b c_c = K_2 \quad (1)$$

и уравнением стехиометрии

$$q_a + q_b = q_c. \quad (2)$$

Здесь c_i — средняя по объему концентрация примеси сорта i ($i = a, b, c$), $K_{1,2}$ — константы химической реакции для первой и второй фаз соответственно, q_i — относительное количество примеси сорта i в выделениях в единице объема. Кроме того, выпадение первой фазы происходит при выполнении условия

$$q_a > 0, \quad (3)$$

а второй — условия

$$q_b > 0. \quad (4)$$

Учитывая (2), видим, что условие $q_c > 0$, также необходимое для выпадения первой и второй фаз, выполняется автоматически при выполнении (3) или (4).

Уравнение баланса примеси сорта i имеет вид

$$Q_i = q_i + c_i,$$

где Q_i — общее количество примеси в растворе и выделениях. Учитывая это соотношение, удобно записать (2) в виде

$$c_a + c_b - c_c + \delta Q = 0, \quad (5)$$

где

$$\delta Q = Q_a + Q_b - Q_c.$$

Отметим, что в общем случае соотношение (1) выполняется точно только для значений концентрации вблизи поверхности выделения и, кроме того, константа химической реакции зависит от радиуса выделения. Однако на поздней стадии распада концентрация вблизи поверхности мало отличается от средней, а функция распределения выделений имеет резкий пик, так что зависимостью константы химической реакции от радиуса можно пренебречь. Такое приближение, как показано в [1], имеет точность порядка квадрата пересыщенности. Таким образом, под концентрацией будем подразумевать ее среднее по объему значение, а величины $K_{1,2}$ будем считать постоянными.

Решение системы (1), (5) определяет значения концентраций примесей на поздней стадии распада

$$c_{a,b} = \frac{K_{1,2}}{2(K_1 + K_2)} \left[\sqrt{(\delta Q)^2 + 4(K_1 + K_2) + \delta Q} \right], \quad (6)$$

$$c_c = \frac{2(K_1 + K_2)}{\sqrt{(\delta Q)^2 + 4(K_1 + K_2) + \delta Q}}. \quad (7)$$

Полученные выражения совместно с (3), (4) определяют условия существования фаз. Так, первая фаза (AC) существует при

$$Q_b < Q_c + \frac{1}{Q_a} \left(\frac{K_1}{K_2} Q_a^2 - K_1 \right), \quad (8)$$

а вторая (BC) — при

$$Q_a < Q_c + \frac{1}{Q_b} \left(\frac{K_2}{K_1} Q_b^2 - K_1 \right). \quad (9)$$

Практический интерес представляет ситуация, когда примесь интенсивно выпадает в выделения, т.е. при $\delta Q \gg K_{1,2}$. Поэтому анализ результатов будем производить именно для этого случая. Из (6) и (7) получаем при $\delta Q > 0$

$$c_{a,b} \approx \delta Q \frac{K_{1,2}}{K_1 + K_2}, \quad c_c \approx \frac{K_1 + K_2}{\delta Q}, \quad (10)$$

и при $\delta Q < 0$

$$c_{a,b} \approx \frac{K_{1,2}}{|\delta Q|}, \quad c_c \approx |\delta Q|.$$

Условия существования фаз (8), (9) приобретают вид

$$Q_a > \frac{K_1}{K_2}(Q_b - Q_c), \quad (11)$$

$$Q_b > \frac{K_2}{K_1}(Q_a - Q_c). \quad (12)$$

Легко видеть, что при $\delta Q > 0$ (примеси сорта C меньше, чем A и B , вместе взятых) условия (11) и (12) совместно не выполняются, т.е. фазы совместно существовать не могут. Действительно, из (10) следует, что в конечном состоянии $c_c \ll c_a, c_b$, т.е. примесь сорта C поглощается почти полностью, а примеси сорта A и B остаются в растворе. Между выделениями первой (AC) и второй (BC) фаз начинается конкуренция за недостающий компонент C , в результате чего выживает только одна из фаз.

При $\delta Q < 0$ примеси сорта C достаточно, конкуренция между фазами отсутствует, и они существуют независимо друг от друга. Вся избыточная примесь A и B выпадает в выделения, а примесь сорта C частично остается в растворе.

2. Выделение трех фаз

Рассмотрим случай, когда кроме двух бинарных соединений возможно выпадение третьей фазы, состоящей из чистого компонента C , A или B . Как было показано выше, при $\delta Q < 0$ примесь сорта C частично остается в растворе и, следовательно, может выпадать в виде чистой фазы. Систему (1) в этом случае необходимо дополнить уравнением

$$c_c = c_{\infty,c}.$$

Отсюда находим

$$c_{a,b} = K_{1,2}/c_{\infty,c}.$$

Здесь $c_{\infty,c}$ — равновесная концентрация у плоской границы. Стехиометрия (уравнение (2)) в данном случае определяет количество выпавшей третьей фазы C

$$q_c = (Q_c - c_c) - (Q_a - c_a) - (Q_b - c_b).$$

Учитывая, что третья фаза выпадает при $q_c > 0$, легко получить условия сосуществования всех трех фаз

$$Q_c > Q_a + Q_b + c_{\infty,c} - \frac{K_1 + K_2}{c_{\infty,c}},$$

$$Q_{a,b} > K_{1,2}/c_{\infty,c}.$$

В случае $\delta Q > 0$ избыток примеси сорта C полностью поглощается выделениями новых фаз и, как было отмечено выше, в результате конкуренции выживает только одна из них. Конкуренция исчезает, если возможно выпадение чистой фазы A (случай, когда выпадает фаза B , полностью аналогичен). Дополняя систему (1) уравнением $c_a = c_{\infty,a}$, получаем, как и в предыдущем случае, условия сосуществования всех трех фаз

$$Q_a > Q_c - Q_b + c_{\infty,a} \left(1 + \frac{K_2}{K_1}\right) - \frac{K_1}{c_{\infty,a}},$$

$$Q_b > \frac{K_1}{K_2} c_{\infty,a}, \quad Q_c > \frac{K_1}{c_{\infty,a}}.$$

3. Фазы с произвольной стехиометрией

Рассмотрим выпадение двух фаз с произвольной стехиометрией: $A_\mu C_\nu$ и $B_\eta C_\xi$. Уравнения (1), (2) в этом случае можно записать в виде

$$c_a^\mu c_c^\nu = K_1,$$

$$c_b^\eta c_c^\xi = K_2, \quad (13)$$

$$\frac{q_a}{\mu} + \frac{q_b}{\eta} = \frac{q_c}{\nu + \xi}. \quad (14)$$

Введем

$$\delta Q = \frac{Q_a}{\mu} + \frac{Q_b}{\eta} - \frac{Q_c}{\nu + \xi}, \quad (15)$$

и, так же как и ранее, рассмотрим случай, когда константа химической реакции мала по сравнению с δQ . Учитывая (13) и (14), перепишем (15) в виде

$$\delta Q = \frac{c_a}{\mu} + \frac{1}{\eta} (c_a)^{(\mu+\nu)/(\eta+\xi)} \left(\frac{K_2^\nu}{K_1^\xi} \right)^{1/(\eta+\xi)}.$$

Это уравнение решается достаточно просто в двух случаях: когда $\mu + \nu = \eta + \xi$ и $\mu + \nu = 2(\eta + \xi)$ (случай, когда $\mu + \nu = (\eta + \xi)/2$, очевидной заменой $A \leftrightarrow B$ сводится к предыдущему). Отметим, что, несмотря на ограниченность, они охватывают достаточно широкий класс соединений: для первого — AC_2 и BC_2 , AC_2 и B_2C , A_2C_3 и B_2C_3 , A_2C_3 и B_3C_2 и т.д.; для второго — A_2C_2 и BC , A_3C и BC и т.д.

В первом случае

$$\delta Q = c_a \left[\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\eta} \left(\frac{K_2^\nu}{K_1^\xi} \right)^{1/(\mu+\nu)} \right].$$

Отсюда получаем условия существования фазы $A_\mu C_\nu$

$$\mu Q_a > Q_b - \frac{\eta}{\nu + \xi} Q_c \quad (16)$$

и фазы $B_\eta C_\xi$

$$\frac{1}{\varkappa} Q_b > Q_a - \frac{\mu}{\nu + \xi} Q_c, \quad (17)$$

где $\varkappa = \left(K_2^\nu / K_1^\xi \right)^{1/(\mu+\nu)}$.

Аналогично во втором случае, когда $\mu + \nu = 2(\eta + \xi)$, находим, что фаза $A_\mu C_\nu$ существует при выполнении условия

$$\varkappa Q_a^2 > Q_b - \frac{\eta}{\nu + \eta} Q_c, \quad (18)$$

а фаза $B_\eta C_\xi$ — условия

$$\frac{1}{\sqrt{\varkappa}} Q_b^2 > Q_a - \frac{\mu}{\nu + \xi} Q_c. \quad (19)$$

4. Обсуждение результатов

На начальной стадии распада выделяются все фазы, пересыщенность которых положительна. С падением пересыщенности начинается конкуренция как между выделениями одной фазы различных размеров, так и между фазами, в результате чего выживают одна или несколько фаз в зависимости от смысла неравенств (8), (9), (16)–(19) и формируется универсальное распределение выделений по размерам [3]. Отметим интересную особенность поведения во времени такой системы. Скорость выпадения фазы зависит не только от пересыщенности, но и от условий ее зарождения, коэффициента диффузии реагентов. Поэтому возможна ситуация, когда на начальной стадии распада наиболее интенсивно выделяется та фаза, которая не удовлетворяет неравенствам (8), (9), (16)–(19), а фаза, удовлетворяющая этим неравенствам, выделяется медленно. Первая фаза в дальнейшем (на поздней стадии) растворится за счет конкуренции, а вторая — выживет. Таким образом, в данном случае будет происходить смена фаз, выделяющихся в процессе диффузионного распада пересыщенного раствора. Отметим, что возможна конкуренция не только между различными фазами, но и между выделениями одной и той же фазы, находящимися в различных условиях (например, на границе и в теле зерна). Место выпадения фазы (в теле зерна, на его границах или на каких-либо центрах зарождения) влияет на кинетику начальной стадии распада и на выражения констант химической реакции $K_{1,2}$, не изменяя качественно приведенного выше анализа и полученных результатов, поскольку существенным является лишь диффузионный обмен материалом между фазами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Германского федерального Министерства исследований и технологий (BMBF) (грант ROS-1995B6) и Международной соросовской программы поддержки образования в области точных наук (ISSEP) (грант ISSEPSPU 042062).

Список литературы

- [1] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. ФТТ **17**, 5, 1497 (1975).
- [2] V.V. Slezov, V.V. Sagalovich. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 8, 943 (1977).
- [3] И.М. Лифлиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 7, 1401 (1958).