

01;03;05

## Учет вакансий при взаимодействии твердой фазы с жидкой

© А.А. Векслер, А.П. Савицкий

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
634021 Томск, Россия

(Поступило в Редакцию 16 июля 1996 г.)

Получена аналитическая зависимость концентрации второго компонента в диффузионной зоне твердой фазы от времени в процессе ее взаимодействия с жидкой фазой. На основе выведенных уравнений найдено соотношение для описания деформации порошкового тела во времени. Проведено сравнение аналитических кривых с экспериментальными.

### Введение

Установлено, что переходу твердой фазы в расплав при растворении предшествует, а затем сопровождает диффузия атомов второго компонента из жидкой фазы в твердую, благодаря чему в поверхностном слое твердой фазы, граничащем с расплавом, образуются твердые растворы или интерметаллиды, концентрация которых позволяет этому слою переходить в жидкую фазу путем плавления [1]. Обнаруженная закономерность позволяет понять суть таких явлений, как контактное плавление [2] и изменение механических свойств металлов и сплавов, растягиваемых в присутствии на их поверхности расплавов (эффект Ребиндера [3]). Более того, на основе новых представлений о диффузионном взаимодействии твердой и жидкой фаз получены соотношения, связывающие относительное изменение линейных размеров порошковых тел с концентрациями компонентов в твердой и жидкой фазах, которые устанавливаются в них в результате жидкофазного спекания [1]. Полученные соотношения не только хорошо согласуются с экспериментальными данными, но весьма эффективно могут быть использованы для анализа физических процессов, протекающих при жидкофазном спекании конкретных систем.

К сожалению, математическая модель диффузионного взаимодействия твердой и жидкой фаз, учитывающая кинетику реального процесса, пока отсутствует [4–6]. Теоретический анализ диффузионных процессов для областей с подвижными границами фаз в нестационарной постановке показал, что в общем случае аналитические методы решения подобного типа задач оказываются неприемлемыми вследствие того, что при движении межфазной границы изменяются области их решения [6,7]. Метод численного решения задачи Стефана для системы, состоящей из взаимодействующих твердой и жидкой фаз с подвижной межфазной границей, оказывается довольно трудоемким [6].

В данной работе сделана попытка, используя вакансионный механизм диффузии в металлах, получить аналитическую зависимость концентрации компонента жидкой фазы в твердой, обусловленной диффузионным смешением этих фаз на первой стадии взаимодействия, от времени и температуры.

### Рекуррентные соотношения

Будем исходить из предположения, что в диффузионной зоне имеют место два взаимосвязанных процесса. Один процесс — заполнение вакансий атомами из жидкой фазы, в результате чего концентрация вакансий стремится уменьшиться. Второй процесс — зарождение новых вакансий, в результате которого концентрация вакансий стремится возрасти до равновесного значения. В свою очередь сама равновесная концентрация непрерывно увеличивается вследствие того, что в ходе диффузии изменяется химический состав диффузионной зоны, и энергия образования вакансий уменьшается.

Рассмотрим некоторую область кристаллической решетки твердой фазы  $G$ , состоящую из ансамбля  $N_A$  атомов типа  $A$  и граничащую с жидким компонентом  $B$ . Пусть на  $1 \text{ cm}^2$  межфазной поверхности приходится  $N$  атомов типа  $B$ , причем общая площадь контакта равна  $S$ . Через межфазную границу в область  $G$  атомы типа  $B$  диффундируют вакансионным механизмом, поскольку они могут размещаться только в узлах кристаллической решетки. В начальный момент времени в области  $G$  находится равновесное число вакансий [8]

$$b(0) = (N_A + b(0)) \exp \left\{ -\frac{u}{kT} \right\}.$$

Согласно определению коэффициента диффузии [5], за время

$$R = \frac{ba^2}{D_{BA}SN} \quad (1)$$

в область  $G$  продиффундирует  $b$  атомов типа  $B$ . В соотношении (1)  $a$  — межатомное расстояние,  $D_{BA}$  — коэффициент диффузии.

В последующие временные интервалы  $t(i)$  число равновесных вакансий в области  $G$  будет определяться по рекуррентной формуле [8]

$$t(i) = \sum_{j=1}^i R(j), \quad R(i) = \frac{b(t(i-1))a^2}{D_{BA}SN},$$

$$b(t(i)) = \left( N_A + \sum_{j=0}^i b(t(j)) \right) \exp \left\{ -\frac{u}{kT} + \frac{\rho}{N_A kT} \sum_{j=0}^i b(t(j)) \right\} / \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{u}{kT} + \frac{\rho}{N_A kT} \sum_{j=0}^i b(t(j)) \right\} \right); \quad i \geq 1, \quad t(0) = 0, \quad (2)$$

где  $\rho$  — постоянная, учитывающая дополнительное образование вакансий вследствие замены некоторой доли более прочных атомных связей сорта А-А на менее прочные связи типа А-В.

В предположении, что большинство равновесных вакансий заменяется атомами второго компонента, концентрация атомов типа В в области  $G$  описывается равенством, которое имеет вид

$$C_B(i) \approx \left( \sum_{j=0}^i b(j) + N_A \right)^{-1} \sum_{j=0}^i d(j). \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) справедливы для тех значений времени, при которых в области  $G$  не достигается предельная концентрация насыщения твердой фазы атомами типа В, и соответствуют усреднению по всем возможным конфигурациям системы [8].

Запишем равенства (2) для непрерывного разбиения времени. Для этого предположим, что  $N_A = N_B(t)$  и функции  $b(t)$ ,  $t(u)$  по некоторой функциональной мере обладают пределом

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left[ b(t(u+h)) - b(t(u)) \right] / h = db(t) / dt.$$

Тогда справедлива система интегродифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{db(t)}{dt} &= \exp \left\{ -\frac{u}{kT} + \frac{\rho}{N_A(t)kT} \int_0^t b(x) dx \right\} \\ &\times b(t) \left( 1 + \frac{\rho}{kT} + \frac{\rho}{N_A kT} \int_0^t b(x) dx \right) \\ &+ \frac{db(t)}{dt} + \frac{b(t)^2}{N_A kT} + \frac{dN_A(t)}{dt} \\ &+ \left( b(t) + \int_0^t b(x) dx + N_A(t) \right) \\ &\times \left( \frac{dN_A(t)}{dt} \frac{\rho}{N_A^2(t)kT} \int_0^t b(x) dx \right), \\ t(z) &= \int_0^z \frac{b(t(u)) a^2}{D_{BASN}} du. \end{aligned} \quad (4)$$

Доказательство этого утверждения основано на применении разложений функций в ряды Тейлора.

Для описания концентрационного распределения атомов типа В в области  $G$  необходима функция распределения в ней вакансий  $F(x, y, z, t)$ . Тогда концентрационное распределение атомов типа В области  $G$  имеет вид

$$C_B(x(t), y(t), z(t), t) = \left( \int_0^t b(u) dF(x, y, z, u) + N_A \right)^{-1} \times \int_0^t b(u) dF(x, y, z, u),$$

где интегрирование понимается в смысле Лебега. Общая концентрация компонента В в области  $G$  на первой стадии процесса диффузии определяется по формуле ( $N_A(t) = N_A$  — постоянная)

$$C_B(t) = (N_B(t) + N_A)^{-1} N_B(t), \quad N_B(t) = \int_0^t b(u) du, \quad (5)$$

где  $N_B(t)$  — количество атомов сорта В в области  $G$  в момент времени  $t$ .

Согласно (4), при таких малых  $t$ , что функция  $N_A(t)$  является постоянной и

$$b(t)^2 / N_A T \ll 1, \quad b(t)^2 / N_A T \gg 1,$$

имеем

$$b(t) = b(0) \exp\{\alpha t\}, \quad (6)$$

где

$$\alpha = \exp \left\{ -\frac{u}{kT} \right\} b(0) \left( 1 + \frac{\rho}{kT} \right) / \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{u}{kT} \right\} \right).$$

Поэтому

$$\begin{aligned} C_B(t) &= (N_B(t) + N_A)^{-1} N_B(t), \\ N_B(t) &= b(0) \exp\{\alpha t\} / \alpha. \end{aligned} \quad (7)$$

Тот факт, что уравнение (7) задает экспоненциальный закон роста числа вакансий от времени, причем функция распределения вакансий может иметь неограниченный "хвост", частично объясняет экспериментально наблюдаемое достаточно быстрое образование твердого раствора на основе твердой фазы за счет диффузии в нее атомов второго компонента.

Так как  $C_B(t) \leq C_S^*$ , где  $C_S^*$  — концентрация насыщения твердой фазы атомами из жидкой фазы по диаграмме состояния, то из (2) имеем

$$\rho \leq u(1 - C_S^*) / C_S^*. \quad (8)$$

## Деформация диффузионной зоны

Диффузия атомов из жидкой фазы в твердую на первой стадии, когда в поверхностном слое еще не достигнуто пересыщение, вызывает смещение межфазной границы в сторону расплава (эффект Киркендалла), так как в диффузионной зоне образуются новые узлы, занимаемые посторонними атомами. Поэтому величина смещения границы на этой стадии процесса пропорциональна числу атомов, перешедших в решетку. Образование первой порции жидкости в поверхностном слое твердой фазы после его пересыщения означает, что межфазная граница, изменив направление своего движения на противоположное, переместилась в сторону твердой фазы на расстояние, равное толщине образовавшегося слоя жидкой фазы.

Если в качестве твердой фазы, взаимодействующей с жидкой, выступают частицы металлического порошка, хорошо смачиваемые расплавом, то диффузия из жидкой фазы в твердую должна вызывать увеличение частиц в объеме. Наоборот, переход поверхностного слоя частиц твердой фазы в расплав путем плавления должен уменьшать размеры частиц. Эта очевидная связь изменений объема частиц с направлением преимущественного массопереноса на межфазной границе в ту или иную сторону дают в руки исследователей уникальную возможность изучения природы взаимодействия твердой фазы с жидкой с помощью измерения объемных изменений порошковых тел непосредственно в процессе жидкофазного спекания.

В данной случае, используя экспериментальные результаты dilatометрических исследований роста порошковых тел на первой стадии жидкофазного спекания, можно оценить работоспособность полученного соотношения (7). Относительное изменение линейного размера порошкового тела при спекании на этой стадии (смещение межфазной границы в сторону расплава) описывается соотношением [1]

$$\frac{L(t) - L(0)}{L(0)} = \frac{C_B(t)}{3(1 - C_B(t))}, \quad (9)$$

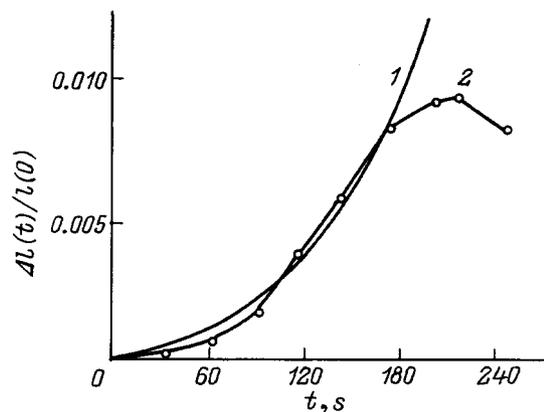
где функция  $L(t)$  определяет линейный размер порошкового тела в момент времени  $t$ .

Подставляя (7) в (9), имеем

$$\frac{L(t) - L(0)}{L(0)} = \frac{b(0)}{3(\alpha N_A(t))} \exp\{\alpha t\},$$

$$\rho \cong u(1 - C_S^*)/C_S^*. \quad (10)$$

Вычислим (10) для конкретной системы алюминий–медь, для которой при  $T = 833$  К  $C_S^* = 0.033$  [1],  $u \cong 1.2176644 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К [8]. Результаты расчета и эксперимента представлены на рисунке. Кривая 1 построена по соотношению (10), тогда как кривая 2 соответствует экспериментальным dilatометрическим данным [1]. Как видно из рисунка, для времени, отвечающего первой стадии процесса, кривые 1 и 2



Зависимость относительного изменения линейного размера порошкового тела системы Al–Cu в процессе спекания.

почти совпадают. Различие между кривыми становится значительным только после третьей минуты спекания, когда на процесс роста начинает налагаться явление усадки порошкового тела, обусловленное перемещением межфазной границы в сторону твердой фазы.

Заметим, что уравнение (6) справедливо для небольших времен  $t$ , поскольку при его выводе предполагалось, что вся область  $G$  находится в твердом состоянии. Однако с течением времени часть атомов сорта  $A$  вместе с некоторым количеством атомов  $B$  оказываются в составе жидкой фазы. Это обусловлено тем, что на второй стадии взаимодействия одновременно с ростом количества твердой фазы часть ее теряется из-за плавления на границе  $G$  после достижения в поверхностном слое критической концентрации. Так, увеличение размера порошкового тела системы алюминий–медь после третьей минуты спекания заметно отстает от экспоненциального роста (см. рисунок). Этот же факт непосредственно следует и из уравнения (4), если заметить, что на втором этапе процесса функция  $N_A(t)$  невозрастающая, т. е.

$$\frac{dN_A(t)}{dt} < 0.$$

## Выводы

Рекуррентные соотношения (2)–(4) позволяют прогнозировать изменения размеров порошковых тел на стадии роста при жидкофазном спекании в зависимости от времени и температуры. Их вывод основан на молекулярном представлении диффузионного взаимодействия жидкой и твердой фаз. Полученные соотношения, связывающие концентрацию равновесных вакансий в твердой фазе с продолжительностью диффузии, представляют и более общий интерес с точки зрения их использования в качестве инструментария в теории диффузионных процессов.

Исследования, описанные в данной работе, стали возможными в том числе благодаря Гранту NY 8000 Международного научного фонда. Авторы глубоко признательны Дж. Соросу за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] *Савицкий А.П.* Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1991. 183 с.
- [2] *Савицкая Л.К., Савицкий А.П.* // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское книж. изд-во, 1965. С. 454–460.
- [3] *Савицкий А.П.* // Изв. вузов. Физика. 1972. № 6. С. 56–62.
- [4] *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 735 с.
- [5] *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 396 с.
- [6] *Нестеренко А.И., Нестеренко Н.Г.* // ЖВММФ. 1984. Т. 24. № 3. С. 374–382.
- [7] *Любов Б.Я.* Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 256 с.
- [8] *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.