

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

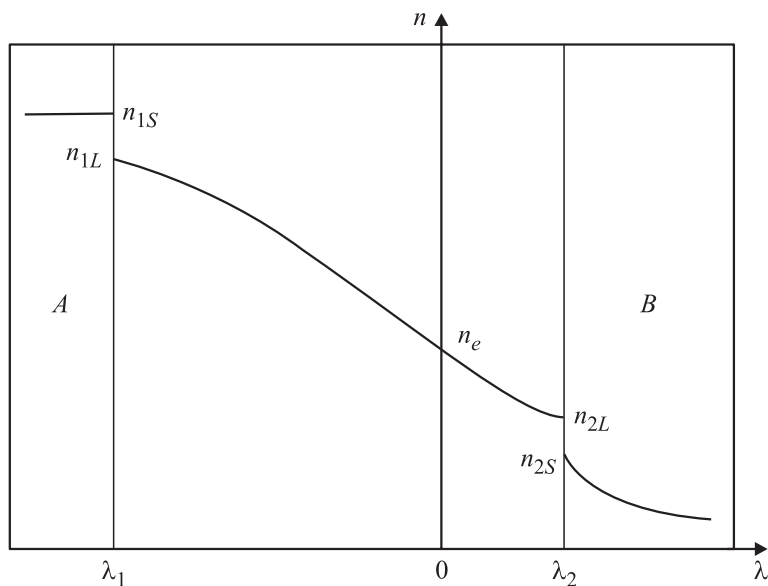
$$n(x, t) = n_{2S} \frac{1 - \operatorname{erf}(x/(\sqrt{4D_S t}))}{1 - \operatorname{erf}(x_2/\sqrt{4D_S t})}, \quad x > x_2. \quad (3)$$

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  $D_S \sim 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с, что типично для твердых растворов замещения [3], и  $\lambda_2 \sim 10^{-5}$  м/с<sup>1/2</sup> [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  $\lambda_2$  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:

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

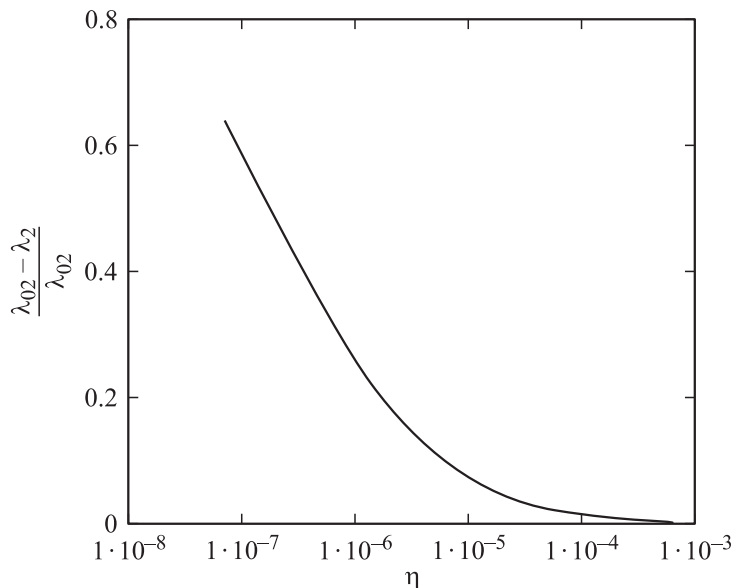
В (8) учтены условия  $n' = n(0) = n_e$ ,  $n'' = n(x_2) = n_{2L}$  и введено обозначение  $\eta \equiv (n_e - n_{2L})/n_e$ . На межфазной поверхности жидкость–образец  $B$ , координата которой равна  $x_2 = \lambda_2\sqrt{t}$ , баланс компонента  $A$  можно сформулировать следующим образом:

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

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  $\lambda_2$ , 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  $\eta$ , 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  $\lambda_2$  от параметра  $\eta$ . Функцией сравнения  $\lambda_{02}$  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.