Доклады Академии Наук СССР
1947. Том LVIII, № 8

ФИЗИКА

Л. А. ВАЙНШТЕЙН и М. И. ЗАХАРОВА

О СВЯЗИ ДИФФУЗИИ И СКОРОСТИ РОСТА НОВОЙ ФАЗЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 26 VI 1947)

1. При теоретическом рассмотрении выпадения новой фазы из пересыщенного твердого раствора вводится понятие скорости роста зародыша. В основе этого понятия лежит представление, что скорость роста новой фазы определяется скоростью образования из атомов, рассеянных более или менее равномерно по материнскому раствору, новой комбинации, соответствующей выпадающей фазе. Однако этот процесс распадается в сущности на два процесса. Первый из них заключается в переносе атомов из разных мест маточного раствора к поверхности зародыша, в то время как второй состоит в перегруппировке их соответственно структуре метастабильной или стабильной фазы выделения.

Скорость выделения определяется, вероятно, в большинстве случаев первым из указанных выше процессов, а процесс „перестройки" новой фазы из атомов, проникающих к зародышу, можно рассматривать как мгновенный. В этом случае рост зародыша зависит от скорости диффузии.

Таким образом, естественно схематизировать весь процесс роста зародыша как процесс прилипания диффундирующих частиц к его поверхности; при этом основное значение должна иметь диффузия атомов того элемента, концентрация которого в новой фазе значительно выше его концентрации в твердом растворе. Разумеется, эта схема неприменима к начальной эмбриональной стадии образования зародыша, когда процесс не может трактоваться с макроскопической необратимой точки зрения. Однако, по нашему мнению, она способна охватить то реальное заторможение процесса выпадения новой фазы из твердых растворов, которое вызывается медленностью происходящих в них диффузионных процессов.

Рассматривая рост изолированного зародыша сферической формы, имеющего радиус a и возникшего при $t=0$ в однородном растворе с начальным значением пересыщения, т. е. избытка концентрации в растворе над равновесной концентрацией, c_0, имеем [1,2]:

$$\frac{dM}{dt}=4\pi a^2 c_0\left\{\frac{D}{a}+\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\right\}, \tag{1}$$

$$M=4\pi a^2 c_0\left\{\frac{Dt}{a}+2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right\}, \tag{2}$$

где M — масса зародыша, D — коэффициент диффузии. Формулы (1) и (2) показывают, что переход от быстрого роста при малых t, когда основную роль играет второй член правой части уравнения, к более медленному равномерному росту при больших t, когда существенное значение имеет и первый член, происходит при $t \approx t_0$, где

$$t_0 = a^2/\pi D. \tag{3}$$

С другой стороны, многие экспериментальные кривые распада при повышенных температурах, когда число центров кристаллизации новой фазы можно принять постоянным, дают возможность заключить, что средняя масса центров роста новой фазы в первом приближении соответствует формулам (1) и (2). Из этих кривых можно определить t_0 и таким образом оценить средний размер частиц

$$a = \sqrt{\pi D t_0} \tag{4}$$

и число центров N в единице объема

$$N = \frac{\Delta c}{4/3\, \pi a^3 \eta}, \tag{5}$$

где Δc — количество элемента, выделившегося из твердого раствора к моменту времени t_0, η — процентное содержание этого элемента в выделяющейся фазе.

Например, из зависимости постоянной решетки твердого раствора алюминия (10,2 вес. процентов) в магнии от времени отпуска при 300° С [3] видно, что $t_0 = 2$ часам. Принимая $D = 1{,}5 \cdot 10^{-13}$ см²/сек., получаем $a = 5 \cdot 10^{-5}$ см и $N = 2 \cdot 10^{11}$ см$^{-3}$.

В качестве другого примера можно указать на распад твердого раствора меди (2 вес. процента) в алюминии во время отпуска при 140°С [4] после предварительной закалки и деформации; принимая $t = 10$ мин., D [5] $= 2 \cdot 10^{-15}$, получаем $a = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$, $N = 5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. На самом деле, D для деформированного сплава больше, поэтому a, вероятно, превышает это значение.

2. Так как диффузионная схема в ряде случаев, повидимому, отражает действительную картину роста новой фазы, целесообразно рассмотреть ее более подробно.

Рассматривая процесс роста плоского зародыша, т. е. процесс прилипания к бесконечной плоской стенке, мы естественно приходим к диффузионной задаче, соответствующей опыту Брильюэна [6]. Воспользовавшись соответствующей формулой, мы для увеличения массы единицы площади зародыша имеем выражение:

$$m = 2\sqrt{Dt/\pi}; \tag{6}$$

$$dm/dt = \sqrt{D/\pi t}, \tag{7}$$

что в силу соотношения $M = 4\pi a^2 m$ соответствует вторым членам формул (1) и (2), имеющим преобладающее значение при $t \ll t_0$. Таким образом, в начальный период роста зародыши любой формы увеличивают свою массу на единицу поверхности, согласно формулам (6) и (7). Это обусловлено тем, что диффузионная „пленка", отойдя лишь на небольшое расстояние от поверхности, создает диффузионные токи такие же, как и в плоской задаче.

В плоской задаче оказывается возможным [6] учесть изменение размеров зародыша во время роста, т. е. передвижение внешней границы растущей фазы. Однако в силу того, что концентрация в растворе обычно гораздо меньше концентрации в новой фазе, учет этого обстоятельства приводит к весьма незначительным поправкам к формулам (6) и (7).

Выше для сферы при $t \gg t_0$ мы получили

$$\frac{dM}{dt} = 4\pi D a c_0. \tag{8}$$

Распределение концентрации при $t \gg t_0$ вблизи зародыша не зависит практически от времени ($\partial c/\partial t \approx 0$) и поэтому удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta c = 0 \tag{9}$$

и граничным условиям

$$c = c_0 \tag{10}$$

на бесконечности, и

$$c = 0 \tag{11}$$

на поверхности зародыша. Наоборот, из уравнений (9), (10) и (11) следует, что концентрация на расстоянии r от центра зародыша равна

$$c = c_0\left(1 - \frac{a}{r}\right), \tag{12}$$

откуда, вычисляя диффузионный поток к центру, получим выражение (8) для изменения массы со временем.

Эта статическая задача может быть решена и для зародыша другой формы, например плоского диска радиуса a, который можно рассматривать как весьма сплюснутый эллипсоид вращения. С помощью эллиптических координат ([7]) для этого случая имеем

$$c = \frac{2}{\pi} c_0 \operatorname{arc\,tg} \xi, \tag{13}$$

где поверхности пластинки соответствует поверхность $\xi = 0$, входящая в семейство эллипсоидов вращения.

Если $r \gg a$, где r — расстояние от центра пластинки, то

$$\xi \simeq r/a$$

и при $\xi \gg 1$ получаем распределение концентрации

$$c = c_0\left(1 - \frac{2a}{\pi r}\right).$$

Вычисляя диффузионный поток, направленный к центру, получим:

$$\frac{dM}{dt} = 8 a c_0 D. \tag{14}$$

Решая аналогичную задачу для зародыша в виде тонкой иглы, которую можно рассматривать как весьма вытянутый эллипсоид вращения с эксцентриситетом e, близким к единице, получим:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{8\pi l c_0 D}{\ln \frac{2}{1-e}}, \tag{15}$$

где l — длина зародыша.

Эти простые соотношения дают общее представление о скорости роста зародышей различной формы в разные моменты времени. Заметим, что dm/dt одно и то же для всех точек поверхности зародыша (формула (7)) только вначале. В более поздние моменты времени, когда распределение концентрации вблизи зародыша может быть найдено из статической задачи, нормальная производная концентрации (как это следует из аналогии с электростатикой) принимает наибольшее значение вблизи концов и краев, где кривизна наибольшая, и выделение из раствора там наиболее сильное. Поэтому форма зародышей, не имевших в начальной стадии сферической формы, в дальнейшем под влиянием этого фактора все больше отклоняется от сферы.

Поступило
26 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Smoluchowski, Phys. Z., **15**, 593 (1916); Z. phys. Chem., **92**, 129 (1917). [2] М. А. Леонтович, Статистическая физика, 1944. [3] М. И. Захарова и В. Чикин, ЖТФ, **5**, 1083 (1935). [4] М. И. Захарова и С. Т. Конобеевский, ЖТФ, **5**, 1141 (1935). [5] R. M. Barrer, Diffusion in and through Solids, 1941, p. 275. [6] Ф. Франк и Р, Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, 1937, стр. 642, 650. [7] А. Вебстер и Г. Сеге, Дифференциальные уравнения математической физики, **2**, 1934, стр. 209.