

И. В. САЛЛИ

К ТЕОРИИ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 5 VIII 1952)

За последнее время на основе молекулярно-кинетических представлений были получены весьма убедительные количественные данные по кинетике распада пересыщенных твердых растворов (1, 2). Однако полученные результаты еще недостаточно ясно освещают механизм роста кристаллов новой фазы, в особенности это отнесится к вопросу о форме кристаллов, образующихся при выделении.

Во время распада пересыщенного раствора центр кристаллизации выделяющейся фазы окружен оболочкой материнского раствора, обедненной выделяющимся веществом (в металловедении ее называют двориком кристаллизации).

На рис. 1 приведена схема роста центра кристаллизации. Кристалл радиуса  $r$  растет в направлении, указанном стрелкой. Вокруг растущего кристалла образуется обедненная оболочка материнской фазы, представляющая собой полую сферу с внешним радиусом  $r_1$  и внутренним радиусом  $r$ . На границе с растущим кристаллом концентрация обедненной зоны  $C_0$  определяется из формулы Томпсона, взятой в приближенном виде:

$$C_0 = C_{\infty} + \frac{2\sigma MvC_{\infty}}{rRT}, \quad (1)$$

где  $C_{\infty}$  — концентрация у плоской границы;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на межфазной границе;  $M$  — молекулярный вес выделяющейся фазы;  $v$  — ее удельный объем;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Концентрация у внешней границы, очевидно, соответствует концентрации пересыщенного раствора  $C$ .

Как известно из теории диффузии, количество вещества  $q$ , продиффундировавшего через полую сферу, внешний и внутренний радиусы которой равны, соответственно,  $r_1$  и  $r$ , определяется следующим соотношением:

$$q = 4\pi D \int_0^t \frac{(C - C_0) r r_1}{r_1 - r} dt, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время. Подставим в это соотношение значение  $C_0$  из (1) и продифференцируем его; тогда, обозначив  $\Delta = C - C_{\infty}$ ,  $x = r_1 - r$ ,  $a = 2\sigma MvC_{\infty} / RT$ , получим:

$$\frac{dq}{dt} = 4\pi D \left( \Delta - \frac{a}{r} \right) \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{x} \right) r^2. \quad (3)$$

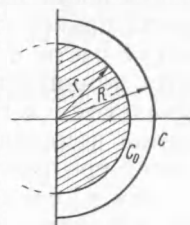


Рис. 1

Рассмотрим основные случаи роста кристаллов при изотермическом распаде пересыщенных растворов.

1. Кристалл растет в виде полусферы, причем толщина обедненной зоны увеличивается вместе с увеличением размера кристалла. Чаще всего такой механизм роста встречается при распаде не сильно пересыщенных твердых растворов. В этом случае  $dq = 2\pi r^2 dr / v$ . Подставляя это значение в (3), получим скорость роста:

$$u = \frac{dr}{dt} = 2Dv \left( \Delta - \frac{a}{r} \right) \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{x} \right). \quad (4)$$

Количество вещества, выделившееся из обедненной зоны:

$$q = \frac{2}{3} \pi (r_1^3 - r^3) (C - C_{cp}),$$

где  $C_{cp}$  — средняя концентрация выделившегося вещества в обедненной зоне. Выразив  $q$  через радиус растущего зерна, получим толщину обедненного слоя  $x = r \left[ \sqrt[3]{\frac{1}{v(C - C_{cp})} + 1} - 1 \right]$ . Подставив это выражение в (4), получим

$$u = 2Dv \left( \frac{\Delta}{r} - \frac{a}{r^2} \right) \frac{\sqrt[3]{\frac{1}{v(C - C_{cp})} + 1}}{\sqrt[3]{\frac{1}{v(C - C_{cp})} + 1} - 1} \cong 2Dv \left( \frac{\Delta}{r} - \frac{a}{r^2} \right) \quad (5)$$

(так как для небольших пересыщений дробь вне скобок близка к единице).

Одним из важных следствий этого соотношения является то, что поверхностное натяжение  $\sigma$ , входящее в константу  $a$ , влияет на скорость роста на первых этапах роста. Зависимость  $\sigma$  от направления роста приводит к тому, что на первых этапах выделения кристаллы могут расти в виде пластин или игл. Например, при распаде мартенсита цементитные зерна вначале имеют форму дисков, а затем превращаются в глобулы. Происходит это потому, что ромбическая решетка цементита, судя по густоте усеяния граней атомами углерода, имеет три различные, наименьшие по величине поверхностного натяжения и, следовательно, наибольшие по скорости роста, направления, перпендикулярные к граням  $\{100\}$ . Наименьшим поверхностным натяжением обладает грань (100), несколько большим грань (010), у остальных граней оно последовательно возрастает. Различные скорости роста в различных направлениях приводят к образованию пластины. На следующем этапе роста, когда кристаллик имеет такой размер, что поверхностное натяжение уже не влияет на скорость роста, те части кристалла, которые имеют меньший линейный размер, растут гораздо быстрее тех направлений, которые успели удлиниться. Таким образом, на этом этапе кристалл из пластинчатого превращается в равновесный. Подобная же картина встречается в некоторых случаях старения сплавов алюминия.

2. Рассмотрим случай, когда центр кристаллизации растет в таких условиях, что толщина обедненного слоя остается постоянной. Чаще всего такой рост встречается при распаде жидких растворов. Многие жидкости имеют очень большую подвижность молекул, поэтому внешняя граница обедненной зоны все время разрушается и в процессе изотермического роста устанавливается некоторая постоянная толщина зоны, которая в основном определяется скоростью диффузии выделяющихся частиц и общей подвижностью атомов жидкости. К случаю роста с постоянной толщиной зоны нужно отнести и рост кри-

сталлов, имеющих форму пластин, игл и дендритов. Такие кристаллы могут вращаться в жидкую обедненную зону, раздвигая ее в стороны и тем самым сохраняя одно и то же расстояние от фронта кристаллизации до внешней границы зоны. Этот механизм характерен для более вязких жидкостей. Иногда этот механизм роста встречается и при распаде твердых растворов. Обычно это происходит при больших скоростях охлаждения, когда выделение избыточной фазы приводит к пластической деформации окружающего раствора. У железоуглеродистых сплавов так растут пластины цементита и графита при затвердевании заэвтектических чугунов или дендриты аустенита доэвтектических чугунов. В твердом состоянии так растут пластины цементита при образовании видманштедта заэвтектоидных сталей и эвтектоидном распаде аустенита.

Зависимость скорости роста от размеров кристалла для различной толщины зоны можно получить, проанализировав уравнение (4). Если радиус кристалла и толщину зоны выразить через радиус критического зародыша  $r^* = \frac{a}{C - C_{\infty}}$ , при этом  $x = n_1 r^*$ ,  $r = n r^*$ , то для различных значений получим кривые, представленные на рис. 2. Эти кривые показывают, что скорость роста увеличивается с уменьшением толщины зоны, асимптотически приближаясь к значению  $u = Dv\Delta^2 / an_1$ . С увеличением толщины зоны скорость роста падает, причем для каждого значения  $x > r^*$  имеется максимум скорости роста, который с уменьшением  $x$  сдвигается в сторону больших размеров растущего кристалла.

Рассмотрим предельные случаи роста с постоянной толщиной обедненной зоны.

а) Когда толщина зоны  $x \ll r$ , в (4) можно пренебречь  $1/r$  по сравнению с  $1/x$ . В результате получим:

$$u = \frac{Dv}{x} \left( \Delta - \frac{a}{r} \right). \quad (6)$$

Это соотношение показывает, что скорость роста увеличивается с увеличением радиуса кривизны границы раздела фаз. Очевидно, в этом случае наибольшей скоростью роста будут обладать кристаллы, растущие в виде многогранника с плоскими гранями. Этот вывод хорошо согласуется с опытными данными, из которых известно, что кристаллы в виде многогранников образуются большей частью при распаде маловязких жидких растворов или в случае роста вводимой в раствор затравки, размеры которой намного больше предполагаемой толщины обедненной зоны.

б) Когда на некотором этапе роста толщина зоны становится больше, чем радиус растущего зародыша, так что  $1/x$  можно пренебречь по сравнению с  $1/r$ , соотношение (4) перейдет в уже известную нам формулу роста шара (5). Но дальнейший рост зародыша с увеличивающимся радиусом кривизны приведет к изменению толщины зоны и, следовательно, к уменьшению скорости роста. Для рассматриваемого случая более выгодным является рост с постоянным радиусом кривизны границы раздела. Наиболее общим случаем будет рост кристалла, имеющего форму цилиндра с высотой  $h$ , заканчивающегося

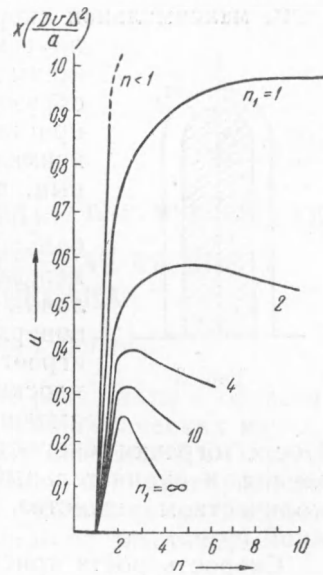


Рис. 2

полусферой с постоянным радиусом  $r$ , направленной выпуклой частью в сторону роста (рис. 3). При этом  $q = \pi r^2 h / v$ , а

$$u = \frac{dh}{dx} = 2Dv \left( \frac{\Delta}{r} - \frac{a}{r^2} \right).$$

Для больших  $x$  наиболее выгодным радиусом цилиндра, обладающим максимальной скоростью роста, будет радиус, равный двум радиусам критического зародыша. Для меньшей толщины зоны радиус цилиндра будет больше. Таким образом, для каждого значения  $x$  толщина растущего кристалла остается постоянной и обеспечивает максимальную скорость роста, определяемую по кривым, представленным на рис. 2.

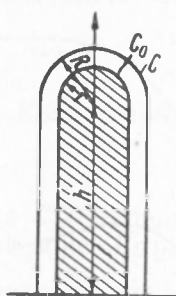


Рис. 3

При образовании той или иной формы кристалла большую роль играет поверхностное натяжение на межфазной границе. Когда толщина обедненной оболочки не превышает радиуса критического зародыша, поверхностное натяжение, входящее в константу  $a$ , играет роль только до тех пор, пока грани не стали плоскими. До этого момента быстрее растут грани, имеющие минимальное поверхностное натяжение.

После огранки скорость роста не зависит от поверхностного натяжения, и окончательный габитус кристалла, очевидно, определяется количеством вещества, необходимого для линейного роста той или иной грани.

Скорость роста кристалла с постоянным радиусом кривизны зависит от поверхностного натяжения на всех этапах роста, поэтому здесь обычно встречаются самые сложные формы роста (скелетные формы), которые в основном определяются кристаллической структурой выделяющегося вещества.

У железоуглеродистых сплавов с постоянным радиусом кривизны растут пластины цементита или графита при затвердевании заэвтектических чугунов или дендриты аустенита доэвтектических чугунов. Как мы уже указывали, у цементита, вследствие особенностей кристаллической решетки, основные грани имеют различное поверхностное натяжение, поэтому сочетание скоростей роста в различных направлениях приводит к образованию пластин. Пластинчатый графит образуется примерно по такому же механизму. Те же условия, но другая кристаллическая структура приводит к тому, что кристаллы аустенита растут в виде дендритов. У аустенита гранецентрированная кубическая решетка; одинаковым и наименьшим поверхностным натяжением обладают грани  $\{111\}$ . Поэтому центр кристаллизации аустенита, достигнув размера, достаточного для роста с постоянным радиусом кривизны (размер этот определяется из условия  $x = \text{const} > r^*$ ) начинает разветвляться в направлениях, перпендикулярных граням  $\{111\}$ . Образующиеся таким образом ветви (оси первого порядка) растут до тех пор, пока взаимное влияние не препятствует доступу строительного материала, необходимого для бокового роста. В этот момент на конце ветви снова «отпочковываются» новые направления роста, которые дают оси второго порядка, и т. д. Тот факт, что дендритная кристаллизация характерна для более вязких жидкостей, а полиэдрическая — для менее вязких, как нельзя лучше подтверждает результат приведенного расчета.

Днепропетровский государственный университет

Поступило  
18 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Я. Пинес, ЖЭТФ, 18, № 1, 29 (1948). <sup>2</sup> Б. Я. Любков, Проблемы металловедения и физики металлов, 1949, стр. 316.