

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА» (КБГУ)**

На правах рукописи

ЖОЛАЕВА ФАТИМАТ БАШИРОВНА

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ
В БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научные руководители:
доктор физико-математических наук, профессор
Жекамухов Мусаби Касович,
доктор физико-математических наук, профессор
Хоконов Мурат Хазреталиевич

НАЛЬЧИК–2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Контактное плавление в бинарных эвтектических системах в нестационарном диффузионном режиме.....	12
1.1. Особенности процессов контактного плавления в бинарных эвтектических системах.....	12
1.2. Расчет концентрационного распределения атомов в кристаллах и в эвтектическом расплаве при контактном плавлении в нестационарном диффузионном режиме.....	20
1.3. Концентрационное распределение примесных атомов в твердых фазах.....	38
1.4. Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методами контактного плавления.....	40
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	44
ГЛАВА 2. Квазистационарный метод в теории плавления бинарных эвтектических систем.....	46
2.1. Решение нестационарных задач контактного плавления в бинарных эвтектических системах квазистационарным методом.....	46
2.2. Плавление кристалла сферической формы в расплаве другого кристалла.....	55
2.3. Влияние теплоты фазовых превращений на скорость контактного плавления.....	58
2.4. Эффект Киркендалла, возникающий при контактном плавлении в бинарных эвтектических системах.....	67
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2	73
ГЛАВА 3. Процессы контактного плавления в стационарном диффузионном режиме	75

3.1. Постановка задачи. Расчет концентрационного распределения в твердых фазах и в расплаве.....	75
3.2. Скорость течения жидкости между кристаллами при контактном плавлении в стационарном диффузионном режиме.....	81
3.3. Расчет концентрационного распределения в жидкой прослойке.....	91
3.4. Концентрационное распределение в твердых фазах.....	97
3.5. Зависимость скоростей контактного плавления кристаллов от сдавливающего усилия и от площади соприкосновения.....	100
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	102
ГЛАВА 4. Возникновение промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления.....	104
4.1. Особенности возникновения промежуточных фаз в некоторых эвтектических системах.....	104
4.2. Решение одной диффузионной задачи.....	107
4.3. Механизм возникновения промежуточной фазы.....	113
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Эвтектическое плавление характерно для высокодисперсных структур, формирующихся в результате кристаллизации расплавленных эвтектик, и наблюдается также при нагревании соприкасающихся кристаллов двух веществ, образующих эвтектическую систему. Такое плавление при более низкой температуре, чем температура плавления каждого из соприкасающихся кристаллических веществ, называется контактным плавлением (КП). В силу своих отличительных особенностей это явление получило широкое применение в различных областях промышленности и техники. Весьма интересным является также явление низкотемпературного плавления, которое заключается в том, что при приведении в контакт разнородных тел, в некоторых эвтектических парах, происходит плавление, а затем спекание этих тел при температурах, лежащих ниже точки эвтектики.

Систематическое исследование явления контактного плавления между различными телами было начато с работы Д.Д. Саратовкина и П.А. Савинцева, опубликованной еще в 1941 г. [1]. Впоследствии исследование этого явления возобновилось с конца сороковых годов в ряде вузов и научно-исследовательских институтов, а с начала шестидесятых годов прошлого столетия под руководством профессора П.А. Савинцева в стенах Кабардино-Балкарского госуниверситета началось интенсивное исследование процессов контактного плавления, где и ныне это направление успешно развивается.

За этот период изучено большое количество эвтектических пар, накоплен огромный экспериментальный материал, в которых выявлены наиболее характерные черты процессов контактного плавления. В частности, установлены закономерности перемещения границ фазового превращения; исследованы структурные особенности сплавов, получающихся после отвердевания расплавов, образующихся при контактном плавлении; изучено влияние электромагнитных

полей и больших давлений на кинетику процесса контактного плавления. Обнаружено, что в некоторых эвтектических системах в начальной стадии процесса плавления сначала появляется жидкая фаза одного из компонентов эвтектической пары, а затем лишь через небольшой промежуток времени, начинается плавление обоих компонентов.

Анализ современного состояния исследований природы и механизма КП показывает, что сформировались две основные точки зрения: диффузионная и «адсорбционно-полевая». Согласно первой, наиболее признанной [2-6], процессу КП предшествует взаимная диффузия компонентов друг в друга, приводящая к образованию в контакте кристаллов пересыщенных твердых растворов, переходящих в жидкость при определенной температуре, соответствующей более выгодному энергетическому состоянию системы.

Второе направление работ основывается на объяснении природы и механизма КП исходя из представлений об адсорбционном взаимодействии [7,8] контактируемых кристаллов или силовых полей в области контакта [9,10].

Однако эти представления недостаточно учитывают возможный механизм стадийного образования жидкости в контакте: кристалл, твердо-жидкое, жидко-твердое и жидкое состояния, которые характерны для плавления твердых растворов и сплавов [11-14]. Кроме того, все эти явления до настоящего времени не получили удовлетворительного теоретического объяснения. Причина тому – отсутствие ясного понимания физического механизма, лежащего в основе явления контактного плавления, а как следствие этого – отсутствие теоретической модели процессов контактного плавления, которая описывала бы реальные процессы, протекающие в зоне контактного плавления.

Тем не менее, эффект КП [1, 15, 16] используется во всевозрастающих масштабах: при создании легкоплавких припоев [17], при контактно-реактивной пайке [18], при разработке бесфлюсового соединения различных узлов в микро-нанoeлектронике [19, 20], при металлизации керамических поверхностей [21, 22]. Эффект КП также широко применяется как один из перспективных современных физико-химических методов изучения межфазных взаимодействий и кинетических

явлений на границах фаз [23], а также определения диффузионных характеристик жидких сплавов [24, 25, 6]. В частности, КП используется как метод изучения эффекта Киркендалла [26, 27] при взаимной диффузии атомов в жидком расплаве. Эффекты влияния различных воздействий, понижающих температуру появления жидкости на поверхности кристаллов и в области контакта двух металлов, обсуждались в огромном количестве работ [28-61].

Однако разработанные к настоящему времени некоторые простейшие модели процессов контактного плавления настолько упрощены, что в них не учитываются некоторые важнейшие факторы, такие как диффузия атомов в твердых фазах, которые оказывают существенное влияние на процессы контактного плавления. Поэтому, естественно, что теоретические расчеты таких характеристик, как скорость контактного плавления, коэффициенты диффузии в расплавах, образующихся в зоне плавления кристаллов, и др., основанные на таких упрощенных моделях, нельзя считать надежными.

В данной работе предпринята попытка заполнить этот пробел между теорией и экспериментом.

Основная цель работы: теоретическое моделирование процессов плавления в бинарных эвтектических системах в стационарном и нестационарном диффузионных режимах и разработка теории образования промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления.

Для достижения этой цели сформулированы следующие задачи:

1. Составить замкнутую систему дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении; с учетом перемещения границы фазового превращения сформулировать начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение этих уравнений.

2. Сформулировать и решить задачу о контактном плавлении в системе расплав-кристалл и получить аналитическую формулу, определяющую закон перемещения границы фазового превращения.

3. Разработать простой метод определения коэффициентов диффузии в расплаве методом контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме.

4. Установить критерий применимости квазистационарного метода к задачам по контактному плавлению в бинарных эвтектических системах.

5. Исследовать влияние теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления и разработать методику оценки ее влияния на эти процессы.

6. Разработать алгоритм определения параметров диффузии атомов в расплаве; получить новый метод определения парциальных коэффициентов диффузии в расплаве методом контактного плавления в стационарном диффузионном режиме.

7. На основе конкретных расчетов решить задачу о возникновении ΔT -эффекта и определения состава образующейся жидкости.

Научная новизна исследования. В диссертационной работе впервые:

1. Составлена замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении; с учетом перемещения границ фазового превращения впервые сформулированы начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение этих уравнений.

2. Сформулирована в замкнутом виде задача о контактном плавлении тел в стационарном диффузионном режиме, в которой учитывается механическое выдавливание расплава из зоны контактного плавления.

3. Установлен параболический закон перемещения границ раздела фаз при контактном плавлении тел и показано, что при заданной температуре отжига скорости перемещения границ фазового превращения зависят только от соответствующих коэффициентов диффузии атомов в эвтектических расплавах.

4. Разработан новый метод определения параметров диффузии в контактной прослойке методом контактного плавления, который позволит получать более надежные значения коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах.

5. Разработана упрощенная схема решения нестационарных задач контактного плавления и определена задача перемещения границ фазового превращения на основе первого квазистационарного метода Лейбензона.

6. Оценен вклад теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления и предложен метод определения закона перемещения границ фазового превращения с учетом этого вклада. Показано, что понижение температуры контактного плавления за счет поглощения теплоты фазового превращения для различных эвтектических пар составляет примерно $1-2^{\circ}\text{C}$ и более.

7. Показано, что эффект контактного плавления при пониженной температуре (ΔT -эффект) связан с превышением реальных концентраций атомов в металлах в зоне контакта над равновесными значениями концентраций, определяемыми по кривым, полученным интерполяцией линий ликвидуса в область твердых сплавов.

8. Получены соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ, при выполнении которых в системе возможен ΔT -эффект; установлены минимальные значения температур систем, при которых этот эффект реализуется.

Надежность и достоверность полученных в работе результатов обеспечивается обоснованностью исходных теоретических положений и применением адекватных задач, апробированных физических и математических методов исследования.

Рекомендации по использованию научных выводов. Практическая ценность представленной диссертационной работы состоит в том, что:

1. Полученные в работе теоретические модели, содержащие важнейшие характеристики процессов контактного плавления и определяющие диффузионные константы, могут быть использованы для совершенствования методов определения коэффициентов диффузии в расплаве при любой температуре с использованием экспериментов по контактному плавлению в бинарных эвтектических системах как в нестационарном, так и в стационарном диффузионных режимах.

2. Сравнительно простые расчетные формулы, полученные и проверенные в работе для случая контактного плавления кристаллов в условиях квазистационарности, можно использовать как критерии отбора эвтектических пар для осуществления контактного плавления.

3. Полученные соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ рекомендуется использовать для установления возможности существования ΔT -эффекта для ряда эвтектических систем.

4. С помощью полученных условий возникновения промежуточной фазы между металлами можно с хорошей точностью определить состав жидкости, образующейся в начальной стадии контактного плавления.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Полная постановка и схемы решения в общем виде задач о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в стационарном и нестационарном диффузионных режимах.

2. Новый метод определения параметров диффузии в контактной прослойке.

3. Параболический закон перемещения границ фазового превращения.

4. Теория образования промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления.

Личный вклад автора. Диссертационная работа представляет собой итог самостоятельной работы автора. Выбор темы, постановка цели и задач научного исследования осуществлялись научным руководителем доктором физико-математических наук, профессором Жекамуховым М.К. Все методические разработки по определению параметров диффузии, а также теоретические разработки выявления механизма возникновения ΔT -эффекта и определения состава образующейся жидкости, были получены лично автором или при его непосредственном участии.

После безвременной кончины профессора Жекамухова М.К. дальнейшее руководство над диссертационной работой принял на себя заведующий кафедрой теоретической физики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Бербекова», доктор физико-математических наук, профессор

Хоконов М.Х., который участвовал в разработке и обобщении научных результатов диссертационной работы и ее оформлении.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на международных и всероссийских конференциях: VII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие», г. Нальчик, 2013; VIII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие», г. Нальчик, 2013; IX Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие», г. Нальчик, 2015; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2015», г. Нальчик, 2015.

Публикации. По теме диссертационной работы с участием автора опубликовано 11 работ, из которых 6 – статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы, включающего 107 названий. Материал изложен на 142 страницах и проиллюстрирован 21 рисунком и 3 таблицами.

В первой главе рассматриваются особенности процессов контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме. Составлена замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов, в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении; с учетом перемещения границ фазового превращения впервые сформулированы начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение этих уравнений.

Во второй главе рассматривается применение квазистационарного метода к задачам контактного плавления, обсуждаются условия применимости этого метода к данной проблеме. На основе этого метода получены простые аналитические формулы, определяющие законы перемещения границ фазового превращения при контактном плавлении. Изучаются также процессы контактного плавления с учетом эффекта Киркендалла. Оценивается влияние этого эффекта на скорости перемещения границ фазового превращения. Впервые поставлена и

решена задача о контактном плавлении в нестационарном диффузионном режиме с учетом эффекта Киркендалла.

В третьей главе впервые рассматриваются полная постановка и решение задач о контактном плавлении в стационарном диффузионном режиме. Сформулированы условия баланса на границах фазового превращения с учетом выдавливания эвтектического расплава из зоны контактного плавления. Поставлена и решена важная гидродинамическая задача о течении жидкости в зазоре между контактирующими телами в процессе контактного плавления, установлена связь между толщиной жидкой прослойки и сдавливающим усилием, приложенным к наружным торцам контактирующих образцов разнородных металлов, изготовленных в форме цилиндров.

В четвертой рассматривается интересное явление, впервые обнаруженное в стенах Кабардино-Балкарского госуниверситета, которое заключается в том, что для ряда эвтектических систем контактное плавление и спекание контактирующихся тел происходит при температурах, лежащих ниже температуры эвтектики. Предлагается феноменологическая теория этого явления, выводятся необходимые условия, которым должны удовлетворять энергии активации процессов диффузии и коэффициенты диффузии атомов в контактирующихся кристаллах.

После каждой главы приводятся выводы. В конце работы приведено заключение и представлен список использованной литературы.

ГЛАВА 1. КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ В БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В НЕСТАЦИОНАРНОМ ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ

1.1. Особенности процессов контактного плавления в бинарных эвтектических системах

Как известно, каждое вещество в твердом состоянии характеризуется определенной температурой плавления. При этом температуры плавления различных тел варьируются в широких пределах от двух-трех до нескольких тысяч градусов абсолютной шкалы.

Если привести в контакт твердое тело А, нагретое до некоторой температуры T_A , к другому телу В, температура плавления T_B которого меньше, чем T_A , то тело В начнет плавиться. Например, при соприкосновении куска льда с куском железа, нагретого до 50°C , лед начнет плавиться: формально плавление льда происходит в контакте с металлическим телом. В рассматриваемом случае мы имеем бинарную систему, в которой плавление одного из компонентов происходит в результате передачи тепла от более нагретого тела к менее нагретому.

Однако существует целый ряд систем, преимущественно состоящих из металлических тел, которые называются бинарными эвтектическими системами. Такие системы обладают замечательным свойством: при нагревании двух тел, образующих эвтектическую пару и находящихся в контакте, плавление тел начинается при определенной температуре, лежащей ниже температуры плавления каждого из них. Эта температура называется температурой эвтектики данной бинарной системы. При этом разница между температурой плавления одного из компонентов и температурой эвтектики может составлять от нескольких десятков до нескольких сот градусов.

В отличие от рассматриваемого выше примера, причиной возникновения контактного плавления в эвтектических парах является взаимное проникновение атомов одного компонента в кристаллическую структуру другого компонента через механизм диффузии. При этом присутствие чужеродных атомов в кристаллической структуре каждого компонента приводит к понижению температуры его плавления. Объясняется это следующим образом.

Предположим, что в кристаллической решетке металла А один атом в узле решетки замещен атомом кристалла В. Это приводит к некоторому ослаблению внутрискристаллических связей между собственными атомами вокруг этого узла. Замещение в других соседних узлах решетки атомов кристалла А атомами кристалла В приводит к более сильному ослаблению внутримолекулярных связей. Продолжая этот процесс замещения, приходим к состоянию, при котором связи между собственными атомами кристалла становятся настолько слабыми, что его кристаллическая структура сильно разрыхляется и теряет устойчивость – металл плавится.

Таким образом, для каждого металла существует пороговая величина отношения концентраций примесных и собственных атомов, начиная с которого металл начинает плавиться. Если обозначить через $n_A^{(a)}$ и $n_A^{(b)}$ объемные концентрации собственных и примесных атомов, то величина $\varphi_A = \frac{n_A^{(b)}}{n_A^{(a)}}$ характеризует степень рыхлости кристаллической структуры кристалла А. Пока $\varphi_A < \varphi_A^*$, где φ_A^* соответствует пороговому значению отношения концентраций, кристалл остается в твердом состоянии; как только φ_A начинает превышать значение φ_A^* , он плавится.

На диаграмме состояния эвтектической пары А-В ликвидусные концентрации C_A определяются как отношение концентрации примесных атомов к суммарной концентрации собственных и примесных атомов:

$$C_A = \frac{n_A^{(B)}}{n_A^{(a)} + n_A^{(B)}}, \quad (1.1)$$

т.е. ликвидусные концентрации есть молярные концентрации в твердой фазе на границе раздела фаз.

При этом C_A и φ_A^* связаны соотношением:

$$\varphi_A^* = \frac{C_A}{1 - C_A}.$$

Такое же соотношение имеет место и в кристалле В:

$$\varphi_B^* = \frac{C_B}{1 - C_B}.$$

В эвтектической точке $C_B = 1 - C_A$, $1 - C_B = C_A$ и $\varphi_A^* = \varphi_B^* = \varphi_0$.

Построение фазовых диаграмм основано на термодинамике равновесных состояний. Поэтому они характеризуют лишь состояние равновесия. Однако фазовые диаграммы не дают никаких сведений о скорости достижения равновесия или о скорости разрушения состояния равновесия. Фазовая диаграмма лишь показывает, какое равновесие существует в системе.

На рисунке 1.1 схематически показано распределение объемных концентрации атомов в системе А-В, когда компоненты А и В абсолютно нерастворимы друг в друге.

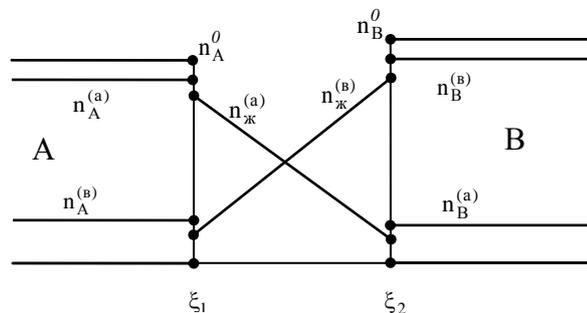


Рисунок 1.1 – Концентрационное распределение в фазах при равновесном состоянии в системе А-В

Здесь $n_{\text{ж}}^{(a)}$, $n_{\text{ж}}^{(b)}$ – объемные концентрации атомов компонента А и атомов компонента В в расплаве, $n_A^{(a)}$, $n_B^{(b)}$ – объемные концентрации собственных атомов в кристаллах А и В; $n_A^{(b)}$, $n_B^{(a)}$ – объемные концентрации атомов *b* в кристалле А и атомов *a* в кристалле В; n_A^0 – количество атомов в единице объема в чистом кристалле А, n_B^0 – количество атомов в единице объема в чистом кристалле В.

В случае абсолютной нерастворимости компонентов концентрации примесных атомов в твердых фазах равны нулю, а концентрации атомов в эвтектическом расплаве меняются линейно.

При контактном плавлении состояние равновесия в системе нарушается и картина концентрационного распределения существенно меняется.

Вблизи границ фазового превращения, со стороны твердых фаз появляются диффузионные зоны, простирающиеся вглубь кристаллов, а в расплаве распределение концентрации перестает быть линейным. Однако концентрации атомов обоих компонентов на границах фазового превращения остаются постоянными, а молярные концентрации – такими же, как и в случае равновесия.

На рисунке 1.2 (а) схематически показано реальное распределение объемных концентрации атомов в твердых фазах и в расплаве в процессе контактного плавления в эвтектической паре А-В.

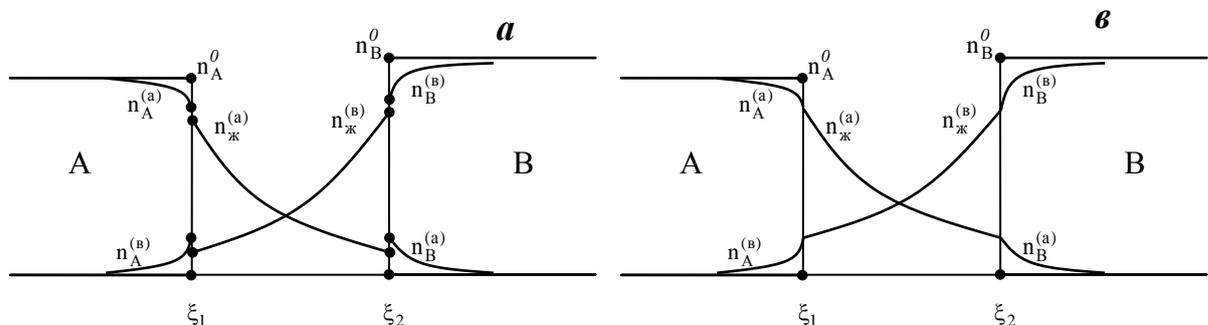


Рисунок 1.2 – Реальная (а) и упрощенная (б) картины распределения объемных концентраций атомов в твердых фазах и в эвтектическом расплаве при контактном плавлении в системе А-В

Как следует из рисунка, концентрации атомов a и атомов b при переходе из твердой фазы в жидкую фазу терпят небольшой разрыв, связанный с увеличением объемов при плавлении металлов. Возможность принятия условия непрерывности концентраций атомов при переходе через границы фазового превращения не учитывалось в работах многих авторов, например, в [62, 63].

На практике контактное плавление в нестационарном режиме осуществляется двумя способами.

В первом способе образцы кристаллов, изготовленные в виде стержней, приводят в контакт, а затем нагревают. Когда температура нагрева достигает точки эвтектики, одновременно начинается плавление обоих кристаллов. В случае нестационарного режима плавления, во избежание утечки расплава из зоны плавления, стержни укладывают в цилиндр таким образом, чтобы поверхности стержней плотно прижимались к стенкам сосуда. При таком способе плавления концентрации примесных атомов в кристаллах до начала процесса плавления уже становятся неоднородными, т.е. начальное распределение концентраций является функцией координаты x , если ось x направлена вдоль стержня. Это обстоятельство затрудняет аналитическое описание процессов контактного плавления, и задача может быть решена лишь методами численного моделирования.

Во втором способе стержни нагреваются отдельно до температуры, лежащей выше точки эвтектики, а затем приводят их в контакт. Таким образом, в момент соприкосновения стержней начальные концентрации примесных атомов в обоих стержнях равны нулю. Если при этом стержни достаточно длинные, то задача определения закона перемещения границ фазового превращения становится автомодельной, что существенно упрощает ее решение.

Во втором способе осуществления контактного плавления также проявляется ряд интересных явлений, отсутствующих при первом способе. Например, в ряде систем происходит спекание кристаллов при температурах отжига ниже точки эвтектики, т.е. имеет место так называемый ΔT -эффект. Кроме того, в момент приведения стержней в контакт, в зазоре между кристаллами

сначала появляется тонкий слой жидкости, образованный в результате плавления одного из компонентов, а затем начинается процесс контактного плавления обоих компонентов.

Оба эти эффекта не укладываются в существующую схему контактного плавления в бинарных эвтектических системах, и являются предметом острой дискуссии среди специалистов.

По современным представлениям, процесс контактного плавления можно разделить на две стадии – на кинетическую стадию и собственно стадию контактного плавления.

Согласно [64, 65], в области контакта двух исходных материалов вблизи границ фазового превращения возникает диффузионная зона, в которой происходят гетерофазные флуктуации, приводящие к образованию зародышей новой фазы. Это и есть кинетическая стадия процесса и требует определенного, так называемого инкубационного, времени. Зародыши новой фазы могут быть устойчивыми и расти за счет диффузионного процесса лишь тогда, когда их линейные размеры превышают некоторую критическую величину, определяемую степенью пресыщения раствора. Зародыши, размеры которых меньше критического значения, распадаются как термодинамически неустойчивые.

Таким образом, делается предположение о том, что на кинетической стадии процесса в диффузионной зоне образуется динамически равновесное распределение зародышей критического размера всех промежуточных фаз.

Возникновение новой фазы в толще старой должно начинаться с образования мельчайших ее вкраплений – зародышей. Так, превращение жидкости в пар должно начинаться с появлением в ней мельчайших пузырьков пара, затвердевание жидкости – с появления в ней кристаллических зародышей и т.д.

Но наличие дополнительной поверхностной энергии на границе такого вкрапления делает его возникновение энергетически невыгодным, если только его размеры недостаточно велики. Здесь имеет место конкуренция двух противоположных факторов. Образование новой границы раздела двух фаз

связано с проигрышем в поверхностной энергии, но переход вещества в новую фазу приводит к выигрышу в его объемной энергии. Вторым фактором возрастает при увеличении размеров вкрапления быстрее, чем первый, и, в конце концов, становится преобладающим. Таким образом, образование зародышей новой фазы требует перехода через связанный с поверхностной энергией «потенциальный барьер», что возможно лишь для достаточно большого зародыша.

Существует, однако, один фазовый переход, который не укладывается в эту схему – это плавление кристаллов. При обычном нагревании кристаллов никогда не наблюдается их перегрева [66]. Происходит это по той причине, что поверхность всех кристаллов полностью смачивается образующейся при их плавлении жидкостью. Поэтому, возникающие на поверхности кристалла капельки жидкости растекаются по ней, так что поверхностное натяжение не играет препятствующей плавлению роли.

Можно считать также, что повышение температуры металла, приводящее к усилению теплового движения атомов в его кристаллической решетке, ослабляет внутриатомные связи и увеличивает рыхлость кристаллической структуры; при достижении порогового значения температуры, эта структура разрушается – металл плавится.

Картина контактного плавления металлов при проникновении в их структуру инородных атомов существенным образом не отличается от приведенной выше картины плавления чистых металлов при повышении температуры. Поэтому остается непонятным, каким образом в диффузионной зоне вблизи границы раздела фаз возникают концентрационные пересыщения.

Что касается второй стадии контактного плавления, то эта стадия соответствует феноменологическому описанию взаимной диффузии с помощью обычных уравнений диффузии. В этой стадии и происходит, собственно говоря, и сам процесс контактного плавления.

Ниже мы везде будем рассматривать лишь вторую, диффузионную, стадию процессов контактного плавления.

Контактное плавление обычно осуществляется в двух режимах – в нестационарном, когда металлические стержни плотно укладывают в цилиндр во избежание утечки расплава из зоны плавления, и в стационарном режиме, при котором к наружным торцам стержней прикладывают усилия, обеспечивающие постоянство толщины слоя расплава между контактирующими телами, что возможно лишь тогда, когда из зоны плавления выдавливаются вновь образующиеся слои расплава.

Отсюда следует, что нестационарный режим контактного плавления в приведенном выше смысле никогда не может переходить в стационарный режим.

В большинстве расчетов по контактному плавлению оперируют молярной концентрацией или, что то же самое, молярной дробью, поскольку на границах фазовых превращений эти концентрации переходят в ликвидусные концентрации. Однако использование молярной дроби в задачах контактного плавления не всегда правомерно и может привести к ошибкам.

Молярная концентрация, как известно, определяется как отношение объемной концентрации примесных атомов к сумме объемных концентраций собственных и примесных атомов по формуле (1.1).

При равновесном состоянии системы все концентрации остаются постоянными. Поэтому молярной концентрацией удобно пользоваться в тех случаях, когда система находится в равновесии или когда концентрация примесных атомов ничтожно мала по сравнению с концентрацией собственных атомов, т.е. $n_A^{(B)} \ll n_A^{(a)} \approx n_A^0$, $n_B^{(a)} \ll n_B^{(B)} \approx n_B^0$, или когда $n_A^{(B)} + n_A^{(a)} \approx n_A^0$, $n_B^{(B)} \ll n_B^{(a)} \approx n_B^0$. Последнее имеет место лишь в тех случаях, когда количество атомов В, диффундирующих из расплава в кристалл А, равно количеству атомов А, диффундирующих из кристалла А в расплав; то же самое имеет место и на границе раздела фаз расплав-кристалл В.

Из простейших диаграмм состояния в эвтектических системах видно, что в большинстве случаев концентрации примесных атомов в эвтектических парах А и В сравнимы с концентрациями собственных атомов, т.е. второй вариант отпадает.

Однако, как увидим в дальнейшем, этот вариант реализуется в тех случаях, когда контактное плавление происходит достаточно медленно. В случае нестационарных процессов в выражении (1.1) и числитель и знаменатель, являясь функциями времени, меняются по своим законам независимо друг от друга. Следовательно, молярные концентрации нельзя подставлять в уравнение диффузии. Поэтому во избежание возможных ошибок, в дальнейшем будем пользоваться объемными концентрациями атомов во всех фазах.

Проблеме построения теоретической модели контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме посвящены работы [67-71]. Однако в этих работах рассматриваются лишь отдельные аспекты процесса контактного плавления, и отсутствует полная постановка задачи с учетом диффузии атомов контактирующих кристаллов в твердых фазах и в расплаве. В силу этого полученные в них результаты не всегда достоверны и носят лишь частный характер.

Ниже рассматривается полная постановка задачи о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в нестационарном диффузионном режиме и дается ее решение [72].

1.2. Расчет концентрационного распределения атомов в кристаллах и в эвтектическом расплаве при контактном плавлении в нестационарном диффузионном режиме

Пусть кристалл А и кристалл В, изготовленные в виде достаточно длинных стержней, отдельно нагреты до температуры T , несколько превышающей температуру эвтектики $T_{\text{э}}$. Затем эти стержни вставляются в цилиндрический

сосуд таким образом, чтобы поверхности стержней плотно прижимались к стенкам сосуда.

В момент времени $t=0$ оба кристалла приводятся в контакт, и далее осуществляется изотермическое контактное плавление в условиях, исключающих конвективное движение в жидкой прослойке. При этом граница фазового превращения кристалла А перемещается влево по закону $x = -\xi_1(t)$, а граница фазового превращения кристалл В – вправо по закону $x = \xi_2(t)$ (рисунок 1.3).

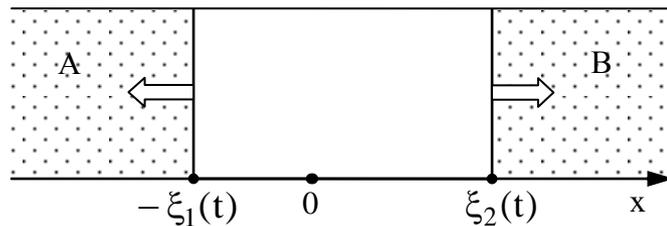


Рисунок 1.3 – Схема контактного плавления кристаллов А и В

Начало координат выбрано таким образом, чтобы плоскость $x=0$ совмещалась с плоскостью первоначального соприкосновения кристаллов. Стрелками показаны направления движения границ фазового превращения.

Атомы кристалла А переходят в расплав в результате плавления приграничных слоев кристалла, а также, частично, путем молекулярной диффузии из кристалла в расплав; то же самое происходит на границе фазового превращения $\xi_2(t)$. Время, в течение которого примесные атомы успевают переместиться от одного торца стержня до противоположного (время релаксации)

составляет величину порядка $\frac{\ell^2}{D}$, где ℓ – длина стержня, D – коэффициент

диффузии примесных атомов в кристалле. При $\ell = 1$ см, $D = 10^{-6}$ см²/с, это время составляет почти 280 часов, что значительно превосходит время проведения эксперимента. Следовательно, дальнейшее увеличение длины стержня никак не будет влиять на процессы диффузии в стержне, и его можно принять за полубесконечный стержень.

При исследовании равновесных систем и построения диаграмм плавкости обычно пользуются молярными концентрациями. Однако, в нестационарных неравновесных процессах молярные концентрации, вообще говоря, не удовлетворяют закону Нернста, следовательно, и уравнению диффузии. Поэтому, в дальнейшем мы будем пользоваться объемными концентрациями, т.е. будем рассматривать количество атомов данного сорта в единице объема.

При этих условиях уравнения диффузии атомов a и атомов b в кристалле А записываются в виде:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_A^{(a)}}{\partial t} &= D_A^{(a)} \frac{\partial^2 n_A^{(a)}}{\partial x^2}, & -\infty < x < -\xi_1(t), \\ \frac{\partial n_A^{(b)}}{\partial t} &= D_A^{(b)} \frac{\partial^2 n_A^{(b)}}{\partial x^2}, & -\infty < x < -\xi_1(t).\end{aligned}\quad (1.2)$$

а уравнения диффузии атомов b и атомов a в кристалле В – в виде:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_B^{(b)}}{\partial t} &= D_B^{(b)} \frac{\partial^2 n_B^{(b)}}{\partial x^2}, & \xi_2(t) < x < \infty, \\ \frac{\partial n_B^{(a)}}{\partial t} &= D_B^{(a)} \frac{\partial^2 n_B^{(a)}}{\partial x^2}, & \xi_2(t) < x < \infty.\end{aligned}\quad (1.3)$$

Уравнения диффузии атомов a и атомов b в расплаве принимают вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_{ж}^{(a)}}{\partial t} &= D_{ж}^{(a)} \frac{\partial^2 n_{ж}^{(a)}}{\partial x^2}, & -\xi_1(t) < x < \xi_2(t), \\ \frac{\partial n_{ж}^{(b)}}{\partial t} &= D_{ж}^{(b)} \frac{\partial^2 n_{ж}^{(b)}}{\partial x^2}, & -\xi_1(t) < x < \xi_2(t).\end{aligned}\quad (1.4)$$

В этих уравнениях $n_A^{(a)}$, $n_A^{(b)}$ – объемные концентрации атомов a и b в кристалле А, $n_B^{(b)}$, $n_B^{(a)}$ – объемные концентрации атомов a и b в кристалле В; $n_{ж}^{(a)}$, $n_{ж}^{(b)}$ – объемные концентрации атомов a и атомов b в расплаве; $D_A^{(a)}$, $D_B^{(a)}$, и т.д. – соответствующие коэффициенты диффузии.

Решения систем уравнений (1.2) и (1.3) должны удовлетворять начальным условиям: при $t=0$:

$$n_A^{(a)}(x,0) = n_A^0, n_A^{(b)}(x,0) = 0, n_B^{(b)}(x,0) = n_B^0, n_B^{(a)}(x,0) = 0, \quad (1.5)$$

где n_A^0 и n_B^0 – объемные концентрации атомов a и атомов b в чистых кристаллах А и В.

Граничные условия вытекают из концентрационного распределения, показанного на рисунке 1.2: при достаточном удалении от границ фазового превращения концентрации $n_A^{(a)}$ и $n_B^{(b)}$ переходят в n_A^0 и n_B^0 , соответственно, а концентрации $n_A^{(b)}$ и $n_B^{(a)}$ обращаются в нуль, т.е.:

$$n_A^{(a)}(-\infty, t) = n_A^0, n_B^{(b)}(\infty, t) = n_B^0, n_A^{(b)}(-\infty, t) = 0, n_B^{(a)}(\infty, t) = 0. \quad (1.6)$$

Сформулируем теперь условия на границах фазового превращения.

$$n_A^{(a)}(-\xi_1, t) = k_1' n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t), n_A^{(b)}(-\xi_1, t) = k_2' n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t), \quad (1.7)$$

$$n_B^{(a)}(\xi_2, t) = k_3' n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_2, t), n_A^{(a)}(-\xi_1, t) = k_2' n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2, t). \quad (1.8)$$

В точке пересечения линий ликвидуса с горизонтальной прямой, изображающей температуру T , состав растворенной фазы совпадает с составом всей системы, следовательно, на границах фазового превращения выполняются соотношения:

$$\frac{n_A^{(b)}(-\xi_1, t)}{n_A^{(a)}(-\xi_1, t) + n_A^{(b)}(-\xi_1, t)} = \frac{n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1, t)}{n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t) + n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1, t)} = C_A,$$

$$\frac{n_B^{(a)}(\xi_2, t)}{n_B^{(b)}(\xi_2, t) + n_B^{(a)}(\xi_2, t)} = \frac{n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2, t)}{n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_2, t) + n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2, t)} = C_B.$$

Из первых соотношений имеем:

$$n_A^{(b)}(-\xi_1, t) = \frac{C_A}{1 - C_A} n_A^{(a)}(-\xi_1, t), \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1, t) = \frac{C_A}{1 - C_A} n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t).$$

Поделив первое равенство на второе, получаем:

$$\frac{n_A^{(b)}(-\xi_1, t)}{n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1, t)} = \frac{n_A^{(a)}(-\xi_1, t)}{n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t)} = k_1' = k_1,$$

т.е.

$$n_A^{(a)}(-\xi_1, t) = k_1 n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t), \quad n_A^{(b)}(-\xi_1, t) = k_1 n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1, t). \quad (1.9)$$

Таким образом, на границе фазового превращения $x = -\xi_1(t)$ концентрации атомов a и b терпят одинаковые разрывы. Аналогичные соотношения имеют место и на границе фазового превращения $x = \xi_2(t)$:

$$n_B^{(b)}(\xi_2, t) = k_2 n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_2, t), \quad n_B^{(a)}(\xi_2, t) = k_2 n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2, t). \quad (1.10)$$

Значения коэффициентов разделения k_1 и k_2 близки к значениям $1 - \beta_1$ и $1 - \beta_2$, где β_1 и β_2 - коэффициенты объемного расширения металлов при их плавлении. Следовательно, разрывы концентрации атомов a и b при переходе через границы фазового превращения не превышают значений β_1 и β_2 .

Выведем теперь условия балансов потоков на границах фазового превращения.

В системе координат, движущейся вместе с границей раздела фаз $x = -\xi_1(t)$ сплав А и эвтектический расплав движутся слева направо со скоростью $\frac{d\xi_1}{dt}$. При этом плотности потоков атомов a $j_A^{(a)}$ и $j_{\text{ж}}^{(a)}$ через границу фазового превращения будут равны:

$$j_A^{(a)} = -D_A^{(a)} \left. \frac{\partial n_A^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=-\xi_1(t)} + n_A^{(a)}(-\xi_1, t) \frac{d\xi_1}{dt},$$

$$j_{\text{ж}}^{(a)} = -D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=-\xi_1(t)} + n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t) \frac{d\xi_1}{dt}.$$

Приравнивая друг к другу оба потока, приходим к соотношению:

$$D_A^{(a)} \left. \frac{\partial n_A^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=-\xi_1(t)} - D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=-\xi_1(t)} = [n_A^{(a)}(-\xi_1, t) - n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t)] \frac{d\xi_1}{dt},$$

или с учетом соотношений (1.9)

$$D_A^{(a)} \left. \frac{\partial n_A^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=-\xi_1(t)} - D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=-\xi_1(t)} = (k_1 - 1) n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t) \frac{d\xi_1}{dt}. \quad (1.11)$$

Аналогичное соотношение получается и для потоков атомов b :

$$D_A^{(B)} \frac{\partial n_A^{(B)}}{\partial x} \Big|_{x=-\xi_1(t)} - D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(B)}}{\partial x} \Big|_{x=-\xi_1(t)} = (k_1 - 1) n_{\text{ж}}^{(B)}(-\xi_1, t) \frac{d\xi_1}{dt}. \quad (1.12)$$

Круговой перестановкой в равенствах (1.11) и (1.12), получаем:

$$D_B^{(B)} \frac{\partial n_B^{(B)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} - D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(B)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} = (k_2 - 1) n_{\text{ж}}^{(B)}(\xi_2, t) \frac{d\xi_2}{dt}, \quad (1.13)$$

$$D_B^{(a)} \frac{\partial n_B^{(a)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} - D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(a)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} = (k_2 - 1) n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2, t) \frac{d\xi_2}{dt}. \quad (1.14)$$

Условия (1.11)–(1.14) являются аналогами условия Стефана в классической задаче о промерзании. Поскольку объемные концентрации атомов на границах фазового превращения терпят разрывы, то, как и классическая задача Стефана, задача о контактном плавлении при общей ее постановке является нелинейной.

Таким образом, соотношения (1.6)–(1.14) образуют полную систему граничных условий, которым должно удовлетворять решение системы уравнений (1.2)–(1.4).

Особенностью рассматриваемой задачи является то, что как в начальных условиях, так и в граничных условиях нигде не фигурируют величины, имеющие размерность длины, что является следствием того, что стержни А и В считаются полубесконечными. В результате задача (1.2)–(1.14) превратилась в автомодельную задачу: все искомые величины должны зависеть лишь от безразмерных комбинаций вида $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$. Поскольку областями интегрирования являются полупространства, естественно, что решения уравнений (1.2)–(1.4)

нужно искать в виде:

$$\left. \begin{aligned} n_A^{(a)}(x, t) &= A_1 + B_1 \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(a)}t}} \right), & -\infty < x < -\xi_1(t), \\ n_A^{(b)}(x, t) &= A_2 + B_2 \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(b)}t}} \right), & -\infty < x < -\xi_1(t), \\ n_{\text{ж}}^{(a)}(x, t) &= A_3 + B_3 \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}t}} \right), & -\xi_1(t) < x < \xi_2(t), \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

$$\left. \begin{aligned} n_B^{(b)}(x, t) &= A_1' + B_1' \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(b)}t}} \right), & \xi_2(t) < x < \infty, \\ n_B^{(a)}(x, t) &= A_2' + B_2' \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(a)}t}} \right), & \xi_2(t) < x < \infty, \\ n_{\text{ж}}^{(b)}(x, t) &= A_3' + B_3' \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)}t}} \right), & -\xi_1(t) < x < \xi_2(t). \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

В этих выражениях A_1, B_1, A_2, B_2 и т.д. – пока еще неизвестные произвольные постоянные.

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz \text{ – интеграл ошибок.}$$

При этом граничные условия (1.9) приводят к соотношениям:

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 \Phi \left(\frac{-\xi_1}{2\sqrt{D_A^{(a)}t}} \right) &= k_1 \left[A_3 + B_3 \Phi \left(\frac{-\xi_1}{2\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}t}} \right) \right], \\ A_2 + B_2 \Phi \left(\frac{-\xi_1}{2\sqrt{D_A^{(b)}t}} \right) &= k_1 \left[A_3' + B_3' \Phi \left(\frac{-\xi_1}{2\sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)}t}} \right) \right]. \end{aligned}$$

Аналогичные соотношения получаются из условий (1.10).

Все эти равенства должны выполняться при любых значениях t . А это возможно лишь тогда, когда $\xi_1(t) = \alpha\sqrt{t}$, $\xi_2(t) = \beta\sqrt{t}$, где α и β – некоторые постоянные.

Исходя из этих соображений, функции $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$ будем искать в виде:

$$\xi_1(t) = 2\eta_1 \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)} t}, \quad \xi_2(t) = 2\eta_2 \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)} t}, \quad (1.17)$$

где η_1 и η_2 – пока еще неизвестные безразмерные параметры.

Легко заметить, что при поиске решений уравнений (1.2)–(1.4) в виде (1.15)–(1.16) начальные условия (1.5) автоматически выполняются.

При таком законе перемещения границ фазового превращения в начальный момент времени $t=0$ скорость контактного плавления обращается в бесконечность, что физически абсурдно. В реальных процессах контактного плавления эта скорость должна быть конечной. С физической точки зрения это связано с тем, что в самой постановке задачи в начальной стадии процесса контактного плавления мы пренебрегли микрофизическими процессами, обусловленными перестройкой кристаллических структур контактирующих тел в зоне их соприкосновения.

Закон перемещения границ фазового превращения, определяемый формулами (1.17), в литературе именуется как параболический закон, и некоторые авторы считают, что этот закон является эмпирическим. На самом деле параболический закон перемещения фронта плавления получается строго теоретически как следствие постановки задачи (1.2)–(1.14) [73], а эксперимент подтверждает правильность этого закона. Стоит только изменить условия эксперимента или наложить силовое поле (например, электрическое поле) на процесс контактного плавления, и параболический закон (1.17) нарушится.

Таким образом, в результате мы имеем двенадцать неизвестных величин A_i, B_i, A_i', B_i' ($i=1,2,3$), для определения которых в нашем распоряжении имеются двенадцать соотношений – (1.6)–(1.14). Еще два соотношения для определения η_1, η_2 нами будут получены в ходе дальнейших вычислений.

В результате мы имеем замкнутую задачу, определяющую полностью процесс контактного плавления.

Система уравнений, вытекающих из граничных условий, и ее решение. Переходим теперь к определению произвольных постоянных. Из соотношений (1.6) сразу же получаем.

$$A_1 + B_1 = n_A^0, \quad A_2 + B_2 = 0, \quad A_1' + B_1' = n_B^0, \quad A_2' + B_2' = 0. \quad (1.18)$$

С учетом равенств $A_1 = n_A^0 - B_1$ и $A_2 = -B_2$ из граничных условий (1.9)

получаем

$$n_A^0 - B_1 \Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \right) = k_1 [A_3 + B_3 \Phi(\eta_1)], \quad (1.19)$$

$$-B_2 \Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \right) = k_1 \left[A_3' - B_3' \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \right) \right], \quad (1.20)$$

где $\Phi^*(x) = 1 - \Phi(x)$.

Граничные условия (1.11)–(1.12) приводят к соотношениям:

$$\begin{aligned} -B_1 \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(a)}} \right) + B_3 \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp(-\eta_1^2) = \\ = (k_1 - 1) [A_3 + B_3 \Phi(\eta_1)], \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} -B_2 \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(b)}} \right) - B_3' \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} = \\ = (k_1 - 1) \left[A_3' - B_3' \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Совершая круговую перестановку в (1.19)–(1.22), получаем:

$$n_B^0 - B_1' \Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \right) = k_2 [A_3' + B_3' \Phi(\eta_2)], \quad (1.23)$$

$$-B_2' \Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_B^{(a)}}} \right) = k_2 \left[A_3 - B_3 \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) \right], \quad (1.24)$$

$$\begin{aligned} -B_1' \sqrt{\frac{D_B^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_B^{(b)}} \right) + B_3' \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp(-\eta_2^2) = \\ = (k_2 - 1) [A_3' + B_3' \Phi(\eta_2)], \end{aligned} \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned}
& -B_2' \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp\left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_B^{(a)}}\right) - B_3 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} = \\
& = (k_2 - 1) \left[A_3 - B_3 \Phi\left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}}\right) \right],
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Из условий (1.20)–(1.22) получаем:

$$\begin{aligned}
& B_2' \left[-\Phi^*\left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(b)}}}\right) + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp\left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(b)}}\right) \right] - B_3' \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} = \\
& = - \left[A_3' - B_3' \Phi\left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}}\right) \right],
\end{aligned} \tag{1.27}$$

а из равенств (1.19) и (1.21) –

$$\begin{aligned}
& B_1 \left[\Phi^*\left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(a)}}}\right) - \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp\left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(a)}}\right) \right] + B_3 \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp\left(-\eta_1^2\right) = \\
& = n_A^0 - [A_3 + B_3 \Phi(\eta_1)],
\end{aligned} \tag{1.28}$$

Последние два равенства допускают существенные упрощения. Для дальнейшего упрощения решения проведем оценку величин η_1 и η_2 .

Ниже в таблице 1.1 приводятся значения параметра $\eta = \eta_1 + \eta_2$ для различных двойных эвтектических систем, рассчитанных на основе экспериментальных данных [15].

Таблица 1.1 – Значения параметра η для ряда эвтектических систем

Системы	Bi-Cd	In-Bi	Bi-Zn	Bi-Sn	In-Cd	In-Sn	In-Zn
$\eta = \eta_1 + \eta_2$	0,16	0,08	0,19	0,68	0,48	0,2	0,18

Для системы In-Zn отдельно определяются значения η_1 и η_2 : $\eta_1 = 0,2$, $\eta_2 = 0,02$.

В таблице 1.2 приводятся коэффициенты самодиффузии металлов, фигурирующих в таблице 1, взятые из [74] и соответствующие температурам, при которых проводились опыты в [15].

Таблица 1.2 – Коэффициенты самодиффузии для некоторых металлов

Металлы	Висмут	Кадмий	Цинк	Свинец	Олово	Индий
D, м ² /с	$1,05 \cdot 10^{-22}$	$4,5 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-18}$	$5,7 \cdot 10^{-17}$	$6,8 \cdot 10^{-16}$

На основе данных таблицы 1.1 и 1.2 можно сделать заключение о том, что практически для всех эвтектических пар комбинация параметров вида $x = \eta \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}}{D_{\text{ТВ}}}}$, где $D_{\text{ж}}$ и $D_{\text{ТВ}}$ – коэффициенты диффузии в расплавах и твердых фазах, всегда существенно превосходит единицу. При этом множители при B_2 и B_1 можно представить в виде:

$$-\sqrt{\pi}x\Phi^*(x)\exp(x^2)+1 \text{ и } -\sqrt{\pi}x\Phi^*(x)\exp(x^2)-1,$$

где $x = \eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{А}}^{(b)}}}$ – в первом выражении и $x = \eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{А}}^{(a)}}}$ – во втором выражении.

С другой стороны, при $x \gg 1$ имеет место асимптотическое разложение [75]

$$\sqrt{\pi}x\Phi^*(x)\exp(x^2) = 1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{3 \cdot 4}{(2x)^4} - \dots$$

Отсюда, в первом приближении имеем:

$$1 - \sqrt{\pi}x\Phi^*(x)\exp(x^2) = 0.$$

Таким образом, в первом приближении коэффициенты при B_2 и B_1 в (1.27) и (1.28) обращаются в нуль, и эти равенства принимают вид:

$$B_3' \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp\left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}\right) = A_3' - B_3' \Phi\left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}}\right), \quad (1.29)$$

$$B_3 \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp(-\eta_1^2) = n_{\text{А}}^0 - [A_3 + B_3 \Phi(\eta_1)]. \quad (1.30)$$

Круговой перестановкой отсюда получаем еще два соотношения:

$$B_3 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp\left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}\right) = A_3 - B_3 \Phi\left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}}\right), \quad (1.31)$$

$$B_3' \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp(-\eta_2^2) = n_B^0 - [A_3' + B_3' \Phi(\eta_2)]. \quad (1.32)$$

Легко показать, что эта система получается из системы граничных условий, записанных в виде:

$$-D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(a)}}{\partial x} \Big|_{x=-\xi_1(t)} = \left[n_A^0 - n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t) \right] \frac{d\xi_1}{dt},$$

$$D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(B)}}{\partial x} \Big|_{x=-\xi_1(t)} = n_{\text{ж}}^{(B)}(-\xi_1, t) \frac{d\xi_1}{dt},$$

$$D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(B)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} = \left[n_B^0 - n_{\text{ж}}^{(B)}(\xi_2, t) \right] \frac{d\xi_2}{dt},$$

$$-D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{\partial n_{\text{ж}}^{(a)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} = n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2, t) \frac{d\xi_2}{dt}.$$

В результате, мы получили систему из четырех уравнений (1.29)–(1.32) относительно четырех неизвестных A_3, B_3, A_3', B_3' , которая решается элементарно. Важно отметить, что в эту систему не входят коэффициенты разделения k_1 и k_2 . Это означает, что при контактном плавлении в бинарных эвтектических системах наличие скачков объемных концентраций на границах фазового превращения практически не сказывается на скоростях плавления компонентов системы. Однако из этого отнюдь не следует, что при исследовании контактного плавления можно не учитывать процессы диффузии в твердых фазах. Уравнения (1.29)–(1.32) получены из общих граничных условий, в которых учитываются процессы диффузии в обоих сплавах А и В. Эти уравнения не могут быть получены, рассматривая лишь процессы диффузии в эвтектических расплавах.

Решение уравнений (1.29)–(1.32) можно представить в виде:

$$A_3 = \frac{n_A^0}{M_1} \left[\Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(B)}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) \right], \quad B_3 = \frac{n_A^0}{M_1},$$

$$A'_3 = \frac{n_B^0}{M_2} \left[\Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right) \right], \quad B_3' = \frac{n_B^0}{M_2},$$

где

$$M_1 = \Phi(\eta_1) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp(-\eta_1^2) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right),$$

$$M_2 = \Phi(\eta_2) + \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp(-\eta_2^2) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right).$$

Коэффициенты B_1 и B_2 определяются из равенств (1.19) и (1.20), а коэффициенты B_1' и B_2' – из (1.23) и (1.24). При этом формулы (1.15) и (1.16) принимают вид:

$$n_A^{(a)}(x, t) = n_A^0 \frac{\Phi^* \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(a)}} t} \right)}{\Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \right)} \left\{ 1 - \frac{k_1}{M_1} \left[\Phi(\eta_1) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) \right] \right\}, \quad -\infty < x < -\xi_1(t), \quad (1.33)$$

$$n_A^{(b)}(x, t) = k_1 \frac{n_B^0}{M_2} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right) \frac{\Phi^* \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(b)}} t} \right)}{\Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_A^{(b)}}} \right)}, \quad -\infty < x < -\xi_1(t), \quad (1.34)$$

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(x, t) = \frac{n_A^0}{M_1} \left\{ \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) + \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} t} \right) \right\}, \quad -\xi_1(t) < x < \xi_2(t), \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned}
n_B^{(B)}(x, t) = n_B^0 \frac{\Phi^* \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(B)} t}} \right)}{\Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{D_B^{(B)}}}} \right)} \left\{ 1 - \frac{k_2}{M_2} \left[\Phi(\eta_2) + \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{D_{ж}^{(B)}}}} \right) + \right. \right. \\
\left. \left. + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{D_{ж}^{(a)}}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{ж}^{(a)}}{D_{ж}^{(B)}} \right) \right] \right\}, \quad \xi_2(t) < x < \infty,
\end{aligned} \tag{1.36}$$

$$\begin{aligned}
n_B^{(a)}(x, t) = k_2 \frac{n_A^0}{M_1} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{D_{ж}^{(B)}}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{ж}^{(B)}}{D_{ж}^{(a)}} \right) \frac{\Phi^* \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(a)} t}} \right)}{\Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{D_B^{(a)}}}} \right)}, \\
\xi_2(t) < x < \infty,
\end{aligned} \tag{1.37}$$

$$\begin{aligned}
n_{ж}^{(B)}(x, t) = \frac{n_B^0}{M_2} \left\{ \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{D_{ж}^{(B)}}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{D_{ж}^{(a)}}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{ж}^{(a)}}{D_{ж}^{(B)}} \right) + \right. \\
\left. + \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ж}^{(B)} t}} \right) \right\}, \quad -\xi_1(t) < x < \xi_2(t),
\end{aligned} \tag{1.38}$$

Полученные формулы относятся к случаю, когда кристаллы А и В абсолютно нерастворимы друг в друге. Однако они применимы также и в случае эвтектических систем, в которых компоненты частично растворимы друг в друге. Для этого достаточно заменить n_A^0 и n_B^0 на $\bar{n}_A^{(B)}$ и $\bar{n}_B^{(a)}$ соответственно, где $\bar{n}_A^{(B)}$ и $\bar{n}_B^{(a)}$ – объемные концентрации атомов *в* и атомов *а* в кристаллах А и В до момента приведения их в контакт.

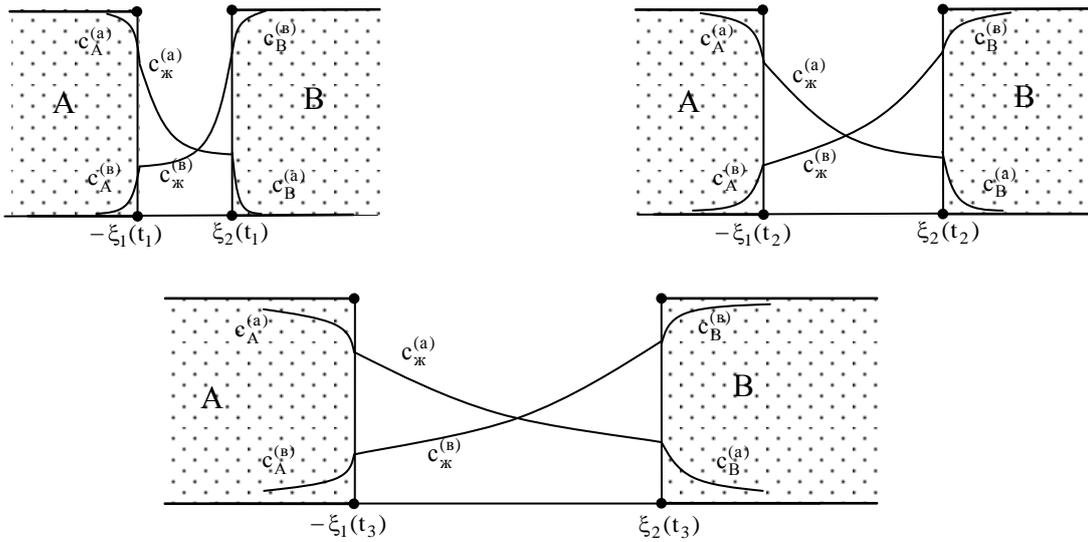


Рисунок 1.4 – Кривые безразмерных концентраций атомов в фазах в последовательные моменты времени t_1, t_2, t_3

На рисунке 1.4 показано концентрационное распределение в фазах в различные моменты времени, описываемое приведенными выше формулами, в процессе контактного плавления, на которых

$$c_A^{(a)} = \frac{n_A^{(a)}}{n_B^0}, \quad c_A^{(b)} = \frac{n_A^{(b)}}{n_A^0}, \quad c_B^{(b)} = \frac{n_B^{(b)}}{n_B^0}, \quad c_B^{(a)} = \frac{n_B^{(a)}}{n_B^0}, \quad c_{ж}^{(a)} = \frac{n_{ж}^{(a)}}{n_A^0}, \quad c_{ж}^{(b)} = \frac{n_{ж}^{(b)}}{n_B^0}.$$

На границах фазового превращения спад концентраций в твердых фазах происходит не по экспоненциальному закону, а по закону, описываемому интегралом ошибок, т.е. несколько медленнее. Диффузионные зоны по обеим сторонам от границ раздела фаз постепенно расширяются, а в жидкой фазе кривые, описывающие ход концентрации, медленно выпрямляются, стремясь к прямым линиям; распределение концентрации в расплаве стремится к стационарному распределению.

Для определения параметров η_1 и η_2 , содержащихся в формулах (1.33)–(1.38) в нашем распоряжении находятся еще два условия:

$$n_{ж}^{(b)}(-\xi_1, t) = \frac{C_A}{1 - C_A} n_{ж}^{(a)}(-\xi_1, t), \quad n_{ж}^{(a)}(\xi_2, t) = \frac{C_B}{1 - C_B} n_{ж}^{(b)}(\xi_2, t), \quad (1.39)$$

которые выполняются на линиях ликвидуса.

Из формул (1.35) и (1.38) имеем:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t) = \frac{n_A^0}{M_1} \left[\Phi(\eta_1) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) \right],$$

$$n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1, t) = \frac{n_B^0}{M_1} \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right).$$

Подставляя эти значения в первое соотношение (1.39), будем иметь:

$$\eta_1 = \frac{1 - C_A}{C_A} \frac{M_2}{M_1} \frac{n_B^0}{n_A^0} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \times \eta_2 \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right) \quad (1.40)$$

$$\times \frac{\eta_2 \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right)}{\left[\Phi(\eta_1) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \right) \right] \sqrt{\pi} \eta_2 + \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right)},$$

$$\eta_2 = \frac{1 - C_B}{C_B} \frac{M_1}{M_2} \frac{n_A^0}{n_B^0} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \times \eta_1 \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) \quad (1.41)$$

$$\times \frac{\eta_1 \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right)}{\left[\Phi(\eta_2) + \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \right) \right] \sqrt{\pi} \eta_1 + \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right)}.$$

Таким образом, нахождение параметров η_1 и η_2 свелось к решению системы трансцендентных уравнений (1.40)–(1.41), если при этом заранее нам известны коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$, которые являются важнейшими характеристиками процессов контактного плавления. Однако, как нам представляется, к настоящему времени нет надежных методов определения этих коэффициентов. Существующие же методы, предложенные различными авторами, представляются сомнительными, поскольку они основаны на том, что молярные концентрации атомов в эвтектических расплавах в процессе

контактного плавления удовлетворяют уравнению диффузии, что, вообще говоря, не верно.

Между тем, коэффициенты диффузии атомов в различных жидкостях не сильно различаются. Поэтому, не совершая больших ошибок, в уравнениях (1.40) и (1.41) можно положить, что $D_{\text{ж}}^{(a)} \approx D_{\text{ж}}^{(b)}$. Тогда эти уравнения принимают вид:

$$\eta_1 = \frac{1-C_A}{C_A} \frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{\eta_2 \exp(-\eta_1^2)}{[\Phi(\eta_1) + \Phi(\eta_2)] \sqrt{\pi} \eta_2 + \exp(-\eta_2^2)}, \quad (1.42)$$

$$\eta_2 = \frac{1-C_B}{C_B} \frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{\eta_1 \exp(-\eta_2^2)}{[\Phi(\eta_2) + \Phi(\eta_1)] \sqrt{\pi} \eta_1 + \exp(-\eta_1^2)}. \quad (1.43)$$

На рисунке 1.5 схематически показаны кривые линии, описываемые уравнениями (1.42) (а) и (1.43) (б).

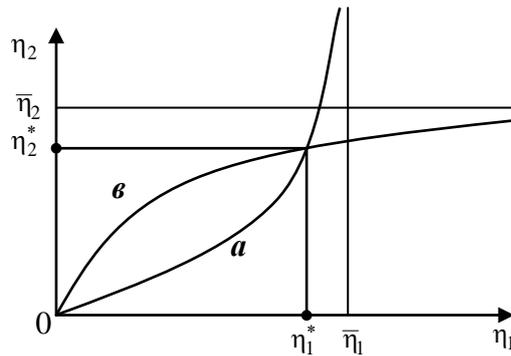


Рисунок 1.5 – Кривые, определяемые уравнениями (1.42) (а) и (1.43) (б)

Обе кривые проходят через начало координат; кривая (а) асимптотически приближается к вертикальной прямой $\eta_1 = \bar{\eta}_1$, а кривая (б) также асимптотически приближается к горизонтальной прямой, где $\bar{\eta}_1$ и $\bar{\eta}_2$ – корни уравнений:

$$\eta_1 [1 + \Phi(\eta_1)] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1-C_A}{C_A} \frac{n_B^0}{n_A^0} \exp(-\eta_1^2),$$

$$\eta_2 [1 + \Phi(\eta_2)] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1-C_B}{C_B} \frac{n_A^0}{n_B^0} \exp(-\eta_2^2).$$

Как видно из рисунка кривые (а) и (б) всегда пересекаются в области $\eta_1 > 0$ и $\eta_2 > 0$. Координаты η_1^* и η_2^* точки пересечения кривых (а) и (б) есть искомые корни уравнения (1.42) и (1.43).

Система уравнений (1.42) и (1.43) записана таким образом, что каждое уравнение разрешено относительно соответствующей неизвестной. Эффективным методом решения такой системы является метод итерации. Выбирая в качестве нулевого приближения числа $\eta_1^{(0)}$ и $\eta_2^{(0)}$ и подставляя их в правые части уравнений (1.42) и (1.43), находим первое приближение $\eta_1^{(1)}$ и $\eta_2^{(1)}$. Продолжая этот процесс далее, находим k-ое приближение $\eta_1^{(k)}$ и $\eta_2^{(k)}$. Для того, чтобы получить решение с нужной точностью, процесс нужно продолжить до тех пор, пока два последовательных приближения будут совпадать с заданной точностью. Быстрота сходимости процесса существенно зависит от удачного выбора нулевых приближений. В нашем случае, исходя из рисунка 1.5, в качестве нулевых приближений можно брать значения

$$\eta_1^{(0)} = \frac{2}{3} \bar{\eta}_1, \quad \eta_2^{(0)} = \frac{2}{3} \bar{\eta}_2 .$$

Если найдены значения $\eta_1^{(k)}$ и $\eta_2^{(k)}$, то для законов перемещения границ фазового превращения получаем приближенные формулы

$$\xi_1(t) = 2\eta_1^{(k)} \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)} t} , \quad \xi_2(t) = 2\eta_2^{(k)} \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)} t} . \quad (1.44)$$

В экспериментах по контактному плавлению легко определяются толщины h_1 и h_2 расплавленных слоев кристалла А и кристалла В к моменту времени $t = t_1$. Тогда по формуле (1.44) получаем:

$$D_{\text{ж}}^{(a)} \approx \frac{h_1^2}{4(\eta_1^{(k)})^2 t_1} , \quad D_{\text{ж}}^{(b)} \approx \frac{h_2^2}{4(\eta_2^{(k)})^2 t_1} . \quad (1.45)$$

Если коэффициенты $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ сильно различаются, то точность формул (1.45) будет невысокой.

1.3. Концентрационное распределение примесных атомов в твердых фазах

На практике большой интерес представляет оценка глубины взаимного проникания атомов в твердых фазах в процессе контактного плавления. Учитывая, что коэффициенты $A_2 = -B_2$, $A'_2 = -B'_2$, вторые формулы (1.15) и (1.16) можно записать в виде:

$$n_A^{(B)}(x, t) = A_2 \Phi^* \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(B)}t}} \right), \quad -\infty < x < -\xi_1(t), \quad (1.46)$$

$$n_B^{(A)}(x, t) = A'_2 \Phi^* \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(A)}t}} \right), \quad \xi_2(t) < x < \infty. \quad (1.47)$$

При этом на границах фазового превращения со стороны твердых фаз выполняются соотношения:

$$\frac{n_A^{(B)}(-\xi_1, t)}{n_A^{(A)}(-\xi_1, t) + n_A^{(B)}(-\xi_1, t)} = C_A, \quad \frac{n_B^{(A)}(\xi_2, t)}{n_B^{(B)}(\xi_2, t) + n_B^{(A)}(\xi_2, t)} = C_B.$$

В процессе контактного плавления сумма концентраций собственных и примесных атомов в твердых сплавах не сильно отличаются от концентрации собственных атомов в чистых кристаллах, т.е.

$$n_A^{(A)}(-\xi_1, t) + n_A^{(B)}(-\xi_1, t) \approx n_A^0, \quad n_B^{(B)}(\xi_2, t) + n_B^{(A)}(\xi_2, t) \approx n_B^0.$$

Таким образом, имеет место приближенное равенство:

$$n_A^{(B)}(-\xi_1, t) \approx n_A^0 C_A, \quad n_B^{(A)}(\xi_2, t) \approx n_B^0 C_B.$$

При этом из равенств (1.46) и (1.47) получаем

$$n_A^{(B)}(x, t) = n_A^0 C_A \frac{\Phi^* \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(B)}t}} \right)}{\Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{D_A^{(B)}}} \right)}, \quad -\infty < x < -\xi_1(t), \quad (1.48)$$

$$n_B^{(a)}(x, t) = n_B^0 C_B \frac{\Phi^* \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(a)} t}} \right)}{\Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{D_B^{(a)}}} \right)}, \quad \xi_2(t) < x < \infty. \quad (1.49)$$

Из формул (1.48) и (1.49) непосредственно следует, что объемная концентрация атомов b в кристалле А зависит от коэффициента диффузии $D_{ж}^{(b)}$ тех же атомов в эвтектическом расплаве, а концентрация атомов a в кристалле В – от коэффициента диффузии $D_{ж}^{(a)}$. Чем больше отношение $\frac{D_{ж}^{(b)}}{D_A^{(b)}}$, тем больше значение коэффициента A_2 в формуле (1.46). То же самое имеет место и для атомов a : чем больше отношение $\frac{D_{ж}^{(a)}}{D_B^{(a)}}$, тем больше значение коэффициента A'_2 в формуле (1.47).

При контактном плавлении важное значение имеет глубина проникания примесных атомов в твердую фазу. Обычно характеристикой этой величины является глубина слоя, на которой концентрация примесей уменьшается в $e=2,73$ раза. Если же в формуле (1.46) величину $\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(b)} t}}$ положить равной единице, то получим новую глубину проникания $x = \ell' = 2\sqrt{D_A^{(b)} t}$ атомов b в кристалл А. Эта новая глубина превосходит классическую глубину проникания в 2,3 раза.

Таким образом, глубина δ_A , на которой концентрация атомов b в кристалле А уменьшается в e раз определяется формулой:

$$\delta_A = 4,6 \sqrt{D_A^{(b)} t}.$$

Аналогичная формула получается также для глубины проникания атомов a в кристалл В:

$$\delta_B = 4,6 \sqrt{D_B^{(a)} t}.$$

Таким образом, мы приходим к важному выводу: при контактном плавлении в нестационарном диффузионном режиме глубина проникания примесных атомов в твердые фазы в 2,3 раза превышает соответствующую глубину проникания, определяемую по классической формуле $n \sim \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{\text{ТВ}}t}\right)$, где $D_{\text{ТВ}}$ – коэффициент диффузии в твердой фазе.

1.4. Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методами контактного плавления

Из уравнений (1.40) и (1.41) видно, что коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ являются важнейшими характеристиками, определяющими интенсивность процессов контактного плавления. Однако, как указывалось выше, значения этих коэффициентов заранее нам не известны. Поэтому разработка методов их определения является одной из важнейших задач в металловедении.

В ряде работ [26, 76-78] предложены различные разновидности метода определения $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$, основанные на опытах по контактному плавлению. При этом в расчетных схемах исходят из предположения о том, что молярные концентрации в эвтектических расплавах удовлетворяют стационарным уравнениям диффузии. Однако, как было показано в первой главе, молярная концентрация не удовлетворяет уравнению диффузии. Следовательно, потоки частиц в жидкой прослойке не могут быть пропорциональными градиентам молярной концентрации, а результаты вычислений, полученные при таком предположении, не могут считаться достаточно надежными.

Контактное плавление в бинарных эвтектических системах осуществляется в довольно широких температурных интервалах, заключенных между температурой эвтектики и температурой плавления более легкоплавкого компонента. Внутри этих интервалов каждой температуре отжига соответствуют свои коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$, т.е. эти коэффициенты являются функциями температуры. Как известно, температурная зависимость коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах примерно такая же, как и в твердых телах и определяется формулами [79]:

$$D_{\text{ж}}^{(a)}(T) = A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right), \quad D_{\text{ж}}^{(b)}(T) = B \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right), \quad (1.50)$$

где A и B – постоянные величины, Q_A и Q_B играют роль энергии активации при диффузии в жидкостях. Все эти величины являются параметрами диффузии в эвтектических расплавах, и наша задача состоит в том, чтобы разработать метод, позволяющий при помощи опытов по контактному плавлению находить значения этих параметров.

Практическая значимость уравнений (1.40) и (1.41) состоит в том, что на их основе можно предложить метод определения коэффициентов $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ с использованием экспериментов по контактному плавлению. Для этой цели заметим, что отношение $\frac{\xi_2(t)}{\xi_1(t)}$, как это следует из формул (1.17), все время

сохраняется постоянным в процессе контактного плавления при заданной температуре отжига: $\frac{\xi_2(t)}{\xi_1(t)} = \chi$, где $\chi = \frac{\eta_2}{\eta_1} \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}}$. Величина χ зависит от

температуры и легко определяется в каждом опыте, это есть отношение толщины h_2 расплавленного слоя кристалла В к толщине h_1 расплавленного слоя

кристалла А. Подставив значение $\sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} = \chi \frac{\eta_1}{\eta_2}$ в правые части уравнений (1.40) и

(1.41), получаем

$$\eta_2 = \frac{1 - C_A}{C_A} \frac{M_2}{M_1} \frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{\chi^2 \eta_1 \exp\left(-\frac{\eta_2^2}{\chi^2}\right)}{[\Phi(\eta_1) + \Phi(\chi \eta_1)] \sqrt{\pi} \chi \eta_1 + \exp(-\chi^2 \eta_1^2)}, \quad (1.51)$$

$$\eta_1 = \frac{1 - C_B}{C_B} \frac{M_1}{M_2} \frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{\frac{\eta_2}{\chi} \exp(-\chi^2 \eta_1^2)}{\left[\Phi(\eta_2) + \Phi\left(\frac{\eta_2}{\chi}\right)\right] \sqrt{\pi} \eta_2 + \chi \exp\left(-\frac{\eta_2^2}{\chi^2}\right)}, \quad (1.52)$$

где

$$M_1 = \Phi(\eta_1) + \Phi(\chi \eta_1) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_1} \exp(-\eta_1^2) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \chi \eta_1} \exp(-\chi^2 \eta_1^2),$$

$$M_2 = \Phi(\eta_2) + \Phi\left(\frac{\eta_2}{\chi}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp(-\eta_2^2) + \frac{\chi}{\sqrt{\pi} \eta_2} \exp\left(-\frac{\eta_2^2}{\chi^2}\right).$$

Если из эксперимента известно значение χ , то корни уравнений (1.51) и (1.52) могут быть найдены, как и выше, методом итерации. Обозначим эти корни через $\bar{\eta}_1$ и $\bar{\eta}_2$. Тогда законы перемещения границ фазового превращения можно записать в виде:

$$\xi_1(t) = 2 \bar{\eta}_1 \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)} t}, \quad \xi_2(t) = 2 \bar{\eta}_2 \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)} t}. \quad (1.53)$$

Пусть контактное плавление осуществляется для двух одинаковых пар кристаллов А и В: в первом случае контактное плавление происходит при температуре T_1 , во втором – при температуре $T_2 > T_1$ (рисунок 1.6).

В первом опыте границы фазовых превращений за время $t = t_1$ перемещаются на расстояния h_1 и h_2 соответственно. Тогда из формул (1.53) получаем:

$$D_{\text{ж}}^{(a)}(T_1) = \frac{h_1^2}{4 \bar{\eta}_1^2 t_1}, \quad D_{\text{ж}}^{(b)}(T_2) = \frac{h_2^2}{4 \bar{\eta}_2^2 t_2}. \quad (1.54)$$

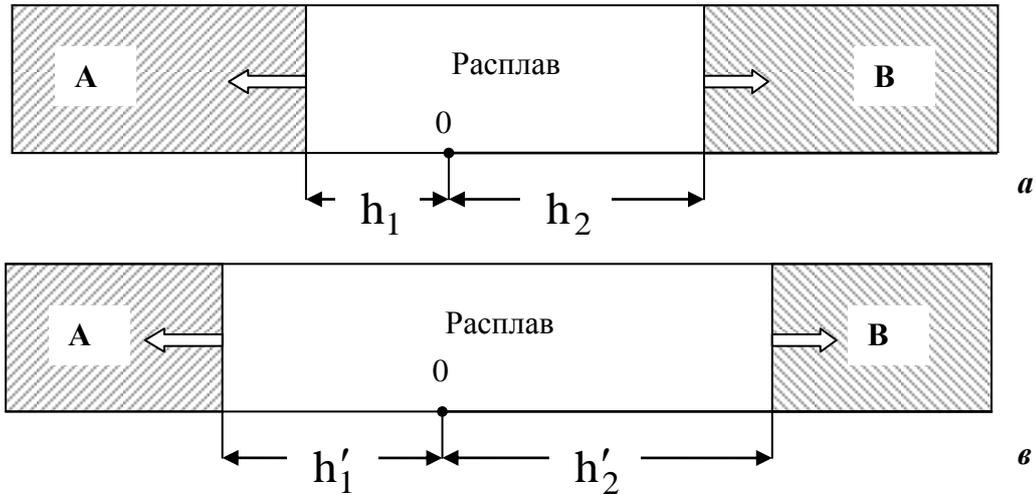


Рисунок 1.6 – Контактное плавление в системе А–В при температуре T_1 (а) и при температуре T_2 (б): стрелками показаны направления перемещения границ фазового превращения

Подставляя сюда значения коэффициентов диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$, определяемые формулами (1.50), получим:

$$A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT_1}\right) = \frac{h_1^2}{4\bar{\eta}_1^2 t_1}, \quad B \exp\left(-\frac{Q_B}{RT_1}\right) = \frac{h_2^2}{4\bar{\eta}_2^2 t_1}. \quad (1.55)$$

Такие же соотношения получаем во втором опыте:

$$A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT_2}\right) = \frac{h_1'^2}{4\bar{\eta}_1'^2 t_2}, \quad B \exp\left(-\frac{Q_B}{RT_2}\right) = \frac{h_2'^2}{4\bar{\eta}_2'^2 t_2}. \quad (1.56)$$

Из равенств (1.55) и (1.56) получаем:

$$\left(\frac{h_1'}{h_1}\right)^2 = \exp\left[\frac{Q_B^{(b)}}{RT_1}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\right], \quad \left(\frac{h_2'}{h_2}\right)^2 = \exp\left[\frac{Q_A^{(a)}}{RT_1}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\right]. \quad (1.57)$$

Обозначим разность температур $T_2 - T_1$ через ΔT . Тогда можем записать:

$$1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_1 + \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T_1},$$

где $\Delta T \ll T_1$.

При этом соотношения (1.57) принимают вид:

$$\left(\frac{h'_1}{h_1}\right)^2 = \exp\left[\frac{Q_B}{RT_1} \Delta T\right], \quad \left(\frac{h'_2}{h_2}\right)^2 = \exp\left[\frac{Q_A}{RT_1} \Delta T\right].$$

Отсюда получаем:

$$Q_A = 2 \frac{RT_1^2}{\Delta T} \ln \frac{h'_2}{h_2}, \quad Q_B = 2 \frac{RT_1^2}{\Delta T} \ln \frac{h'_1}{h_1}. \quad (1.58)$$

Соотношения (1.58) позволяют по экспериментально полученным данным h_1, h'_1 и h_2, h'_2 вычислять энергии активации при диффузии. Из соотношений (1.55) имеем:

$$A = \frac{h_2^2}{4\bar{\eta}_2^2 t_1} \exp\left(\frac{Q_A}{RT_1}\right), \quad B = \frac{h_1^2}{4\bar{\eta}_1^2 t_1} \exp\left(\frac{Q_B}{RT_1}\right). \quad (1.59)$$

Формулы (1.58) и (1.59) позволяют на основе опытов определять параметры диффузии в расплаве.

Заметим, что изложенная выше методика может быть с незначительным видоизменением применена и в случае, когда второй опыт длится в течение времени $t_2 < t_1$.

Кром того, эта методика, как нам представляется, позволит получать более надежные значения коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

1. Показано, что в процессе контактного плавления объемные концентрации атомов при переходе через границы фазового превращения терпят лишь незначительные разрывы, и что молярными концентрациями в диффузионных задачах пользоваться нельзя.

2. Составлена замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих процессы диффузии атомов в твердых сплавах и в расплаве при контактном плавлении; с учетом перемещения границ фазового превращения впервые сформулированы начальные и граничные условия, которым должно удовлетворять решение этих уравнений.
3. Получено аналитическое решение сформулированной задачи, описывающей процессы контактного плавления в бинарных эвтектических системах. Установлен параболический закон перемещения границ раздела фаз при контактном плавлении тел и показано, что при заданной температуре отжига скорости перемещения границ фазового превращения зависят только от соответствующих коэффициентов диффузии атомов в эвтектических расплавах.
4. Предложен новый метод определения коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах на основе экспериментов по контактному плавлению в бинарных эвтектических системах.
5. Показано, что при контактном плавлении в эвтектических парах глубина проникания примесных атомов в твердые фазы в 2,3 раза превосходит классическую глубину проникания примесных атомов в твердые тела.
6. Сформулирована и решена задача о контактном плавлении в системе расплав-кристалл. Получена аналитическая формула, определяющая закон перемещения границы фазового превращения. Предложен простой метод определения коэффициентов диффузии в расплаве методом КП.

ГЛАВА 2. КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД В ТЕОРИИ ПЛАВЛЕНИЯ

2.1. Решение нестационарных задач контактного плавления в бинарных эвтектических системах квазистационарным методом

При теоретическом моделировании процессов контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном диффузионном режиме обычно рассматривают лишь диффузионные процессы в жидкой прослойке между контактирующими телами, пренебрегая при этом диффузией атомов в твердых сплавах, поскольку процессы диффузии в них протекают значительно медленнее, чем в жидкостях [26, 62, 69, 70, 76-78, 80, 81]. Кроме того, предполагается, что концентрационное распределение атомов в жидкой прослойке является линейным, причем предполагается, что на границах фазового превращения эти концентрации переходят в ликвидусные концентрации.

На основе таких теоретических представлений предложены экспериментальные методы определения парциальных коэффициентов диффузии в расплавах, образующихся при контактном плавлении тел.

Между тем, отсутствуют какие-либо физические обоснования в правомерности такого подхода к проблеме контактного плавления, а предположение о равенстве концентрации в расплаве на границах фазового превращения ликвидусной концентрации, требует специального обоснования.

В данном параграфе обсуждаются условия применимости так называемого квазистационарного метода, который находит широкое применение в теории теплопроводности, к процессам контактного плавления в нестационарном диффузионном режиме; формулируются граничные условия, которые должны выполняться в случае квазистационарности процессов диффузии в расплаве, а также определяются законы перемещения границ фазового превращения [82, 83].

Постановка задачи

Время релаксации процессов диффузии в жидкой прослойке составляет величину порядка $t_2 = \frac{h^2}{D_{\text{ж}}}$, где $D_{\text{ж}}$ – коэффициент диффузии в расплаве, h – толщина слоя жидкости. Условие квазистационарности процесса контактного плавления сводится к требованию, чтобы за время t_1 образования жидкой прослойки толщины h в ней успевало устанавливаться концентрационное распределение, близкое к стационарному распределению. Условие выполнимости этого требования будет обсуждаться позже. А пока будем предполагать, что оно выполняется.

Тогда объемные концентрации атомов $n_{\text{ж}}^{(a)}$ и $n_{\text{ж}}^{(b)}$ в расплаве будут удовлетворять уравнению Лапласа:

$$\Delta n_{\text{ж}}^{(a)} = 0, \quad \Delta n_{\text{ж}}^{(b)} = 0.$$

Решения этих уравнений имеют вид:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(x) = A_1 + B_1 x, \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(x) = A_2 + B_2 x, \quad -\xi_1 < x < \xi_2, \quad (2.1)$$

где A_1, B_1, A_2, B_2 – произвольные постоянные, которые должны быть найдены из соответствующих граничных условий, которые формулируются ниже.

На рисунке 2.1 схематически показаны выбор системы координат и концентрационное распределение атомов в расплаве: $n_A^{(a)}, n_A^{(b)}, n_B^{(b)}, n_B^{(a)}$ – значения концентраций атомов на границах фазового превращения; стрелками показаны направление перемещения границ раздела фаз. В процессе контактного плавления все эти граничные концентрации остаются неизменными.

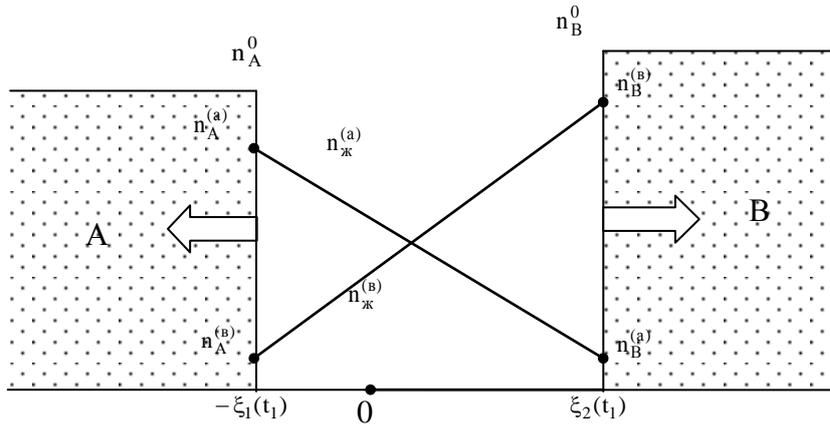


Рисунок 2.1 – Концентрационное распределение атомов в расплаве. Стрелками показано направление движения границ фазового превращения

Из рисунка видно, что имеют место следующие равенства:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1, t) = n_A^{(a)}, \quad n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2) = n_B^{(a)}, \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1) = n_A^{(b)}, \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_2) = n_B^{(b)},$$

где $n_A^{(a)}$, $n_B^{(a)}$, $n_A^{(b)}$, $n_B^{(b)}$ – пока еще остаются неизвестными.

С учетом этих условий равенства (2.1) принимают вид:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(x) = \frac{\xi_1 n_B^{(a)} + \xi_2 n_A^{(a)}}{\xi_1 + \xi_2} - \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{\xi_1 + \xi_2} x, \quad -\xi_1 < x < \xi_2, \quad (2.2)$$

$$n_{\text{ж}}^{(b)}(x) = \frac{\xi_1 n_B^{(b)} + \xi_2 n_A^{(b)}}{\xi_1 + \xi_2} + \frac{n_B^{(b)} - n_A^{(b)}}{\xi_1 + \xi_2} x, \quad -\xi_1 < x < \xi_2. \quad (2.3)$$

При условиях квазистационарности процессов диффузии в расплаве на границах фазового превращения должны выполняться следующие равенства:

$$n_A^{(b)} \frac{d\xi_1}{dt} = D_{\text{ж}}^{(b)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(b)}}{dx} \right|_{x=-\xi_1}, \quad (2.4)$$

$$(n_A^0 - n_A^{(a)}) \frac{d\xi_1}{dt} = -D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(a)}}{dx} \right|_{x=-\xi_1}, \quad (2.5)$$

$$n_B^{(a)} \frac{d\xi_2}{dt} = -D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(a)}}{dx} \right|_{x=\xi_2}, \quad (2.6)$$

$$(n_B^0 - n_B^{(b)}) \frac{d\xi_2}{dt} = D_{\text{ж}}^{(b)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(b)}}{dx} \right|_{x=\xi_2}. \quad (2.7)$$

Воспользовавшись равенствами (2.2) и (2.3), из соотношений (2.4) – (2.7), получаем:

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d\xi_1}{dt} = D_{\text{ж}}^{(B)} \left(\frac{n_B^{(B)}}{n_A^{(B)}} - 1 \right), \quad (2.8)$$

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d\xi_1}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}}, \quad (2.9)$$

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d\xi_2}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \left(\frac{n_A^{(a)}}{n_B^{(a)}} - 1 \right), \quad (2.10)$$

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d\xi_2}{dt} = D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}}. \quad (2.11)$$

При этом из равенств (2.8) и (2.9) следует первое соотношение:

$$D_{\text{ж}}^{(B)} \left(\frac{n_B^{(B)}}{n_A^{(B)}} - 1 \right) = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}}, \quad (2.12)$$

а из (2.10) и (2.11) – второе соотношение:

$$D_{\text{ж}}^{(a)} \left(\frac{n_A^{(a)}}{n_B^{(a)}} - 1 \right) = D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}}. \quad (2.13)$$

Перемножая эти соотношения, будем иметь:

$$\left(\frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_A^{(B)}} \right) \left(\frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_B^{(a)}} \right) = \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}},$$

откуда

$$(n_A^0 - n_A^{(a)})(n_B^0 - n_B^{(B)}) = n_A^{(B)} \cdot n_B^{(a)}. \quad (2.14)$$

Далее, складывая равенства (2.8) и (2.10), получим:

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d(\xi_1 + \xi_2)}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_B^{(a)}} + D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_A^{(B)}}, \quad (2.15)$$

а из равенств (2.9) и (2.11) имеем:

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d(\xi_1 + \xi_2)}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}} + D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}}. \quad (2.16)$$

Приравнивая правые части равенств (2.15) и (2.16), будем иметь:

$$D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_B^{(a)}} + D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_A^{(B)}} = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}} + D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}},$$

или

$$D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^{(a)} - n_B^{(a)}}{n_B^{(a)}} \left(1 - \frac{n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}} \right) = D_{\text{ж}}^{(B)} \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}} \left(1 - \frac{n_B^0 - n_B^{(B)}}{n_A^0} \right).$$

Воспользовавшись соотношением (2.13), приходим к равенству:

$$\frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}} \left(1 - \frac{n_B^{(a)}}{n_A^0 - n_A^{(a)}} \right) = \frac{n_B^{(B)} - n_A^{(B)}}{n_B^0 - n_B^{(B)}} \left(1 - \frac{n_B^0 - n_B^{(B)}}{n_A^0} \right),$$

откуда

$$n_A^{(B)} \cdot n_B^{(a)} = (n_A^0 - n_A^{(a)}) (n_B^0 - n_B^{(B)}).$$

Таким образом, мы пришли снова к соотношению (2.14), т.е. выражение (2.14) является единственным независимым соотношением, которому удовлетворяют граничные значения концентрации атомов. Из этого соотношения следует, что должны выполняться две системы равенств:

$$n_A^{(B)} = n_A^0 - n_A^{(a)}, \quad n_B^{(a)} = n_B^0 - n_B^{(B)} \quad (2.17)$$

и

$$n_A^{(B)} = n_B^0 - n_B^{(B)}, \quad n_B^{(a)} = n_A^0 - n_A^{(a)}. \quad (2.18)$$

Как следует из рисунка 2.1, равенства (2.17) означают, что количество атомов *b*, диффундирующих из расплава в кристалл А, равно количеству атомов *a*, диффундирующих из кристалла А в расплав; то же самое имеет место и на границе фазового превращения $x = \xi_2(t)$: количество собственных атомов, покидающих кристалл В, равно количеству чужих атомов, внедряющихся из расплава в кристалл В. Такой баланс сохраняется благодаря тому, что процесс контактного плавления протекает достаточно медленно, чтобы имело место условие квазистационарности этого процесса. В случае нарушения этого условия, что имеет место особенно в начальной стадии контактного плавления, рассмотренный выше баланс в общем случае не сохраняется.

Физический смысл равенств (2.18) сводится к тому, что потоки атомов a из кристалла А в расплав на границе раздела фаз $x = -\xi_1$ все время равняются потокам тех же атомов из расплава в кристалл В на границе $x = \xi_2$: сколько атомов выходит из кристалла А, столько же атомов a входит в кристалл В. То же самое имеет место и для атомов кристалла В. Очевидно, что при таком балансе толщина слоя жидкости должна оставаться неизменной, т.е границы фазового превращения не перемещаются. Поэтому условия (2.18) при нашей постановке задачи отпадают.

Соотношение (2.17), устанавливающее связь между объемными концентрациями собственных и примесных атомов в расплавах на границах фазового превращения, позволяет решать задачи о контактном плавлении без рассмотрения диффузии в твердых расплавах.

Ликвидусные концентрации C_A и C_B определяются как молярные дроби на границах фазового превращения:

$$C_A = \frac{n_A^{(B)}}{n_A^{(a)} + n_A^{(B)}}, \quad C_B = \frac{n_B^{(a)}}{n_B^{(B)} + n_B^{(a)}}.$$

При выполнении соотношений (2.17) мы имеем:

$$\begin{aligned} n_A^{(a)} + n_A^{(B)} &= n_A^0 - n_A^{(B)} + n_A^{(a)} = n_A^0, \\ n_B^{(B)} + n_B^{(a)} &= n_B^0 - n_B^{(a)} + n_B^{(a)} = n_B^0. \end{aligned} \quad (2.19)$$

При этом соотношения (2.19) принимают вид:

$$C_A = \frac{n_A^{(B)}}{n_A^0}, \quad C_B = \frac{n_B^{(a)}}{n_B^0}.$$

Таким образом, в системе уравнений (2.8)–(2.11) независимыми являются только два уравнения, в качестве которых можно брать уравнения (2.8) и (2.10) или (2.9) и (2.11).

Поскольку на границах фазового превращения имеют место равенства

$$n_A^{(a)}(-\xi_1) = n_{ж}^{(a)}(-\xi_1), \quad n_B^{(B)}(\xi_2) = n_{ж}^{(B)}(\xi_2),$$

то безразмерные концентрации $C_{\text{ж}}^{(a)}(x) = \frac{n_{\text{ж}}^{(a)}(x)}{n_A^0}$ и $C_{\text{ж}}^{(b)}(x) = \frac{n_{\text{ж}}^{(b)}(x)}{n_B^0}$ также удовлетворяют уравнению Лапласа:

$$\Delta C_{\text{ж}}^{(a)} = 0, \quad \Delta C_{\text{ж}}^{(b)} = 0.$$

При этом на границах фазового превращения выполняются равенства:

$$\begin{aligned} C_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1) &= 1 - C_A, & C_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2) &= \frac{n_B^0}{n_A^0} C_B, \\ C_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_1) &= \frac{n_A^0}{n_B^0} C_A, & C_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_2) &= 1 - C_B. \end{aligned} \quad (2.20)$$

В литературе по контактному плавлению обычно в качестве концентраций в расплаве берутся молярные концентрации, а при решении диффузионных задач принимают, что $C_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_2) = C_B$, $C_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1) = C_A$. В действительности же на границах фазового превращения должны выполняться граничные условия:

$$C_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_2) = \frac{n_B^0}{n_A^0} C_B, \quad C_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1) = \frac{n_A^0}{n_B^0} C_A,$$

что существенно отличается от приведенных выше условий.

Определение закона перемещения границ фазового превращения при квазистационарности процесса диффузии в расплаве. Ниже будем рассматривать объемные концентрации атомов кристалла А и кристалла В в жидкой прослойке между кристаллами.

На рисунке 2.2 показано концентрационное распределение атомов в жидкой прослойке.

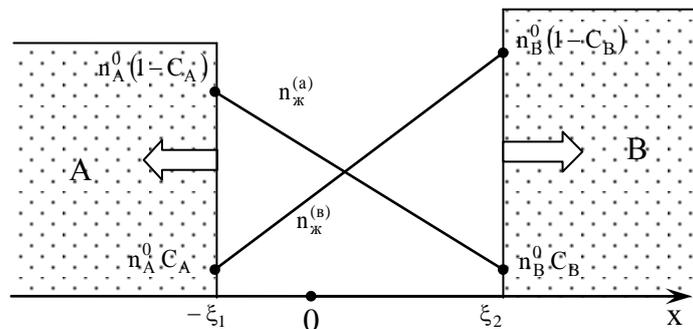


Рисунок 2.2 – Концентрационное распределение в расплаве при квазистационарности процессов диффузии

В соответствии с этим распределением мы можем записать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} n_{\text{ж}}^{(a)}(-\xi_1) &= n_{\text{А}}^0(1 - C_{\text{А}}), & n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi_2) &= n_{\text{В}}^0 C_{\text{В}}, \\ n_{\text{ж}}^{(b)}(-\xi_1) &= n_{\text{А}}^0 C_{\text{А}}, & n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi_2) &= n_{\text{В}}^0(1 - C_{\text{В}}). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Уравнения (2.3) и (2.5) можно также записать в виде

$$n_{\text{А}}^0 C_{\text{А}} \frac{d\xi_1}{dt} = D_{\text{ж}}^{(b)} \frac{n_{\text{В}}^0(1 - C_{\text{В}}) - n_{\text{А}}^0 C_{\text{А}}}{\xi_1 + \xi_2},$$

$$n_{\text{В}}^0 C_{\text{В}} \frac{d\xi_2}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_{\text{А}}^0(1 - C_{\text{А}}) - n_{\text{В}}^0 C_{\text{В}}}{\xi_1 + \xi_2},$$

откуда имеем:

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d\xi_1}{dt} = D_{\text{ж}}^{(b)} \left(\frac{n_{\text{В}}^0}{n_{\text{А}}^0} \frac{1 - C_{\text{В}}}{C_{\text{А}}} - 1 \right), \quad (2.22)$$

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d\xi_2}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \left(\frac{n_{\text{А}}^0}{n_{\text{В}}^0} \frac{1 - C_{\text{А}}}{C_{\text{В}}} - 1 \right). \quad (2.23)$$

Складывая уравнения (2.22) и (2.23) получаем:

$$(\xi_1 + \xi_2) \frac{d(\xi_1 + \xi_2)}{dt} = D_{\text{ж}}^{(a)} \left(\frac{n_{\text{А}}^0}{n_{\text{В}}^0} \frac{1 - C_{\text{А}}}{C_{\text{В}}} - 1 \right) + D_{\text{ж}}^{(b)} \left(\frac{n_{\text{В}}^0}{n_{\text{А}}^0} \frac{1 - C_{\text{В}}}{C_{\text{А}}} - 1 \right).$$

Интегрируя это уравнение при начальном условии $(\xi_1 + \xi_2)|_{t=0} = 0$, будем иметь:

$$\xi_1(t) + \xi_2(t) = \sqrt{2 \left[D_{\text{ж}}^{(b)} \left(\frac{n_{\text{В}}^0}{n_{\text{А}}^0} \frac{1 - C_{\text{В}}}{C_{\text{А}}} - 1 \right) + D_{\text{ж}}^{(a)} \left(\frac{n_{\text{А}}^0}{n_{\text{В}}^0} \frac{1 - C_{\text{А}}}{C_{\text{В}}} - 1 \right) \right]} t. \quad (2.24)$$

Подставляя (2.24) в левую часть уравнения (2.22) и интегрируя, получим закон перемещения границы фазового превращения $\xi_1(t)$:

$$\xi_1(t) = \frac{\left(\frac{n_{\text{В}}^0}{n_{\text{А}}^0} \frac{1 - C_{\text{В}}}{C_{\text{А}}} - 1 \right)}{\sqrt{\left[\frac{n_{\text{В}}^0}{n_{\text{А}}^0} \frac{1 - C_{\text{В}}}{C_{\text{А}}} - 1 + \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}} \left(\frac{n_{\text{В}}^0}{n_{\text{А}}^0} \frac{1 - C_{\text{А}}}{C_{\text{В}}} - 1 \right) \right]}} \sqrt{2D_{\text{ж}}^{(b)}} t. \quad (2.25)$$

Совершая круговую перестановку, отсюда получаем:

$$\xi_2(t) = \frac{\left(\frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1-C_A}{C_B} - 1 \right)}{\sqrt{\left(\frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1-C_A}{C_B} - 1 \right) + \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \left(\frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1-C_B}{C_A} - 1 \right)}} \sqrt{2D_{\text{ж}}^{(a)}t}. \quad (2.26)$$

Формулы (2.25) и (2.26) решают поставленную задачу.

Достоинством квазистационарного метода является то, что для законов перемещения границ фазового превращения получаются в аналитическом виде достаточно простые формулы.

Формулы (2.25) и (2.26) могут быть использованы для определения коэффициентов диффузии $D_{\text{ж}}^{(B)}$ и $D_{\text{ж}}^{(a)}$. Для этого, достаточно определить значения $\xi_1(t_1) = h_1$ и $\xi_2(t_1) = h_2$ в некоторый момент времени $t = t_1$; тогда мы получаем систему двух уравнений относительно неизвестных величин $D_{\text{ж}}^{(B)}$ и $D_{\text{ж}}^{(a)}$. Повторяя эксперимент при различных температурах отжига, можно определить диффузионные константы в расплаве – частотный фактор и энергию активации процесса диффузии, как это описано в предыдущей главе.

Вернемся теперь к вопросу об условиях квазистационарности процессов диффузии в жидкой прослойке.

Полагая $D_{\text{ж}}^{(B)} \approx D_{\text{ж}}^{(a)} = D_{\text{ж}}$, для времени t_1 образования жидкой прослойки толщины $h = \xi_1 + \xi_2$ получаем $t_1 = \frac{h^2}{D_{\text{ж}}A}$, где

$$A = 2 \left(\frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1-C_A}{C_B} + \frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1-C_B}{C_A} - 2 \right).$$

С другой стороны, время t_2 установления концентрационного равновесия в расплаве, как уже отмечалось выше, составляет величину порядка $\frac{h^2}{D_{\text{ж}}}$. Тогда

условие квазистационарности процесса диффузии в расплаве сводится к тому,

чтобы выполнялось условие: $\frac{t_2}{t_1} = A > 1$.

К примеру, для системы Cd-Bi, диаграмма состояния которой приводится в [84], при температуре контактного плавления, превышающей эвтектическую температуру на 56°C , ликвидусные концентрации, составляют $C_A \approx 0,3$, $C_B \approx 0,4$,

а отношение $\frac{n_A^0}{n_B^0} = \frac{\rho_A \mu_B}{\rho_B \mu_A} = 1,64$. При этом получаем: $\frac{t_2}{t_1} = A = 4,2$.

Для системы же Ag-Cu при температуре контактного плавления, превышающей температуру эвтектики на 20°C , значения $C_A \approx 0,22$, $C_B \approx 0,45$, а

отношение $\frac{n_A^0}{n_B^0} = 2$. При этих данных получаем: $\frac{t_2}{t_1} = A = 5,4$.

Таким образом, в обоих случаях можно считать, что условие квазистационарности процесса диффузии в расплаве практически выполняется.

2.2. Плавление кристалла сферической формы в расплаве другого кристалла

В качестве второго примера применения квазистационарного метода рассмотрим процесс плавления более тугоплавкого компонента в расплаве второго компонента при температурах, лежащих между температурами плавления чистых компонентов [85]. Более тугоплавкий компонент обозначим через А, менее тугоплавкий – через В. Температура плавления удовлетворяет условию: $T_B < T < T_A$.

Пусть в момент времени $t=0$ в расплав, заключенный в достаточно большом объеме вносится образец кристалла А, изготовленный в виде шара радиуса R (рисунок 2.3).

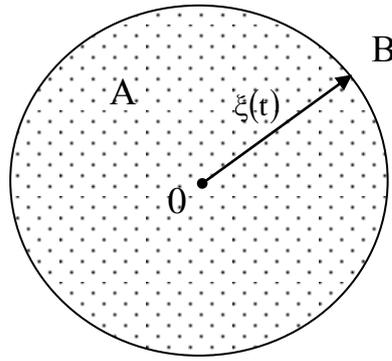


Рисунок 2.3 – Образец кристалла А в форме шара в расплаве В

В процессе плавления радиус шара постепенно уменьшается. При этом процесс плавления (растворения) идет настолько медленно, что распределение объемных концентраций атомов a и b в расплаве вокруг шара будет близким к стационарному распределению. Тогда объемные концентрации $n_{\text{ж}}^{(a)}$ и $n_{\text{ж}}^{(b)}$ в расплаве будут удовлетворять уравнению Лапласа:

$$\Delta n_{\text{ж}}^{(a)} = 0, \quad \Delta n_{\text{ж}}^{(b)} = 0.$$

Общие решения этих уравнений имеют вид:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(r) = \frac{C_1}{r} + C_2, \quad r > \xi(t), \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(r) = \frac{C_3}{r} + C_4, \quad r > \xi(t) \quad (2.27)$$

где $\xi(t)$ – радиус фронта плавления, C_1 , C_2 , C_3 и C_4 – постоянные интегрирования. Поскольку при $r \rightarrow \infty$ $n_{\text{ж}}^{(a)}$ обращается в нуль, а $n_{\text{ж}}^{(b)} = n_{\text{ж}}^0$, то отсюда получаем:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(r) = n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi) \frac{\xi}{r}, \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(r) = n_{\text{ж}}^0 - \left[n_{\text{ж}}^0 - n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi) \right] \frac{\xi}{r}. \quad (2.28)$$

В стационарных условиях потоки масс через поверхность шара радиуса ξ за единицу времени равны соответственно:

$$j_{\text{ж}}^{(a)} = 4\pi D_{\text{ж}}^{(a)} \xi n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi) \mu_A, \quad j_{\text{ж}}^{(b)} = -4\pi D_{\text{ж}}^{(b)} \xi n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi) \mu_B, \quad (2.29)$$

где μ_A и μ_B – атомные веса веществ А и В; знак "–" во втором равенстве указывает на то, что на поверхности кристалла происходит приток атомов b из расплава.

Воспользовавшись равенствами (2.29) закон изменения массы m кристалла за единицу времени в процессе его плавления можно записать в виде:

$$\frac{dm}{dt} = -4\pi\xi \left[D_{\text{ж}}^{(a)} n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi) \mu_A - D_{\text{ж}}^{(b)} n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi) \mu_B \right].$$

Принимая во внимание, что $\frac{dm}{dt} = 4\pi\xi^2 \rho_A \frac{d\xi}{dt}$, отсюда получаем

$$\xi \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\rho_A} \left[D_{\text{ж}}^{(a)} n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi) \mu_A - D_{\text{ж}}^{(b)} n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi) \mu_B \right], \quad (2.30)$$

где ρ_A – плотность кристалла А.

Согласно диаграмме состояния системы А-В на границе фазового превращения кристалл А-расплав В имеет место соотношение:

$$n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi) = \frac{C_A}{1 - C_A} n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi),$$

где C_A – ликвидусная концентрация при температуре опыта T .

Сделаем еще одно упрощающее предположение. Будем считать, что кристаллы А и В абсолютно нерастворимы один в другом. Тогда, принимая во внимание, что концентрация атомов a на границе фазового превращения $r = \xi(t)$

не терпит разрыва, можно записать, что $n_{\text{ж}}^{(a)}(\xi) \approx n_A^0$ и $n_{\text{ж}}^{(b)}(\xi) = \frac{C_A}{1 - C_A} n_A^0$.

При этих условиях уравнение (2.30) принимает вид:

$$\xi \frac{d\xi}{dt} = -D_{\text{ж}}^{(a)} \left(1 - \frac{C_A}{1 - C_A} \frac{\mu_B}{\mu_A} \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right), \quad (2.31)$$

где учтено, что $n_A^0 \mu_A = \rho_A$.

Интегрируя уравнение (2.31) получаем:

$$\xi^2 = -2D_{\text{ж}}^{(a)} \left(1 - \frac{C_A}{1 - C_A} \frac{\mu_B}{\mu_A} \frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) t + C,$$

где C – постоянная интегрирования. Поскольку при $t = 0$ $\xi = R$, то $C = R^2$. Таким образом мы приходим к формуле:

$$\xi(t) = \sqrt{R^2 - 2D_{\text{ж}}^{(a)} \left(1 - \frac{C_A}{1 - C_A} \frac{\mu_B}{\mu_A} \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) t}. \quad (2.32)$$

Полагая в формуле (2.32) $\xi(t) = 0$, найдем время τ полного расплавления кристалла В в жидкости:

$$\tau = \frac{R^2}{2D_{\text{ж}}^{(a)}} \frac{1}{1 - \frac{C_A}{1 - C_A} \frac{\mu_B}{\mu_A} \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}}. \quad (2.33)$$

Отсюда видно, что при плавлении кристалла в расплавах выполняются те же закономерности, что и при растворении твердых тел в жидкости или при замерзании капель: время полного расплавления кристалла пропорционально квадрату его линейного размера и обратно пропорционально коэффициенту диффузии атомов кристалла в жидкости.

Из формулы (2.32) видно, что важнейшей характеристикой процесса плавления кристалла в расплаве является безразмерная комбинация параметров

$$M = \frac{C_A}{1 - C_A} \frac{\mu_B}{\mu_A} \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}.$$

Плавление кристалла А в расплаве В возможно лишь тогда, когда параметр $M < 1$. Как следует из формулы (2.33), с увеличением величины M длительность процесса полного расплавления кристалла возрастает. Таким образом параметр M является критерием отбора эвтектических пар для осуществления плавления одного тела в расплаве другого тела.

2.3. Влияние теплоты фазовых превращений на скорость контактного плавления

При контактном плавлении на движущейся границе раздела фаз кристалл – расплав происходит поглощение тепла, приводящее к тому, что температура на

фронте плавления остается все время ниже, чем температура, соответствующая равновесию фаз: плавление кристалла фактически происходит при более низкой температуре, чем температура отжига. В силу этого процесс плавления кристаллов не может начаться строго при эвтектической температуре, а требуется некоторый перегрев, а сам процесс контактного плавления происходит при температуре, которая несколько ниже, чем первоначальная температура до приведения кристаллов в контакт, принимаемая за температуру отжига. Выше нами пренебрегалось влиянием теплоты фазовых превращений на эффект контактного плавления. В данном параграфе ставится задача выяснения роли теплоты фазовых превращений на кинетику контактного плавления и оценки величины перепада температуры из-за поглощения тепла на границах фазового превращения [86].

На рисунке 2.4 схематически показано распределение температуры в расплаве и в кристаллах А и В в процессе контактного плавления, на котором T – температура до начала процесса плавления, плоскость $x=0$ совмещена с плоскостью контакта в момент времени $t=0$, $\xi_1(t)$ и $\xi_2(t)$ – координаты фронта плавления.

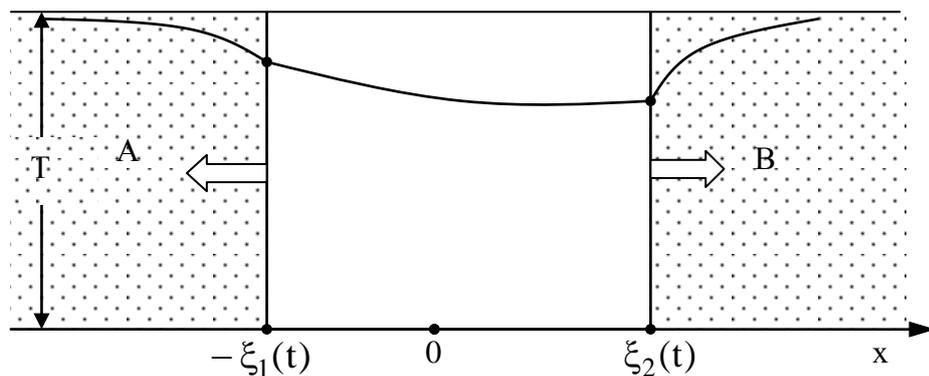


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение распределения температуры в расплаве и в кристаллах А и В

Как и в случае концентрации примеси, температурные поля в различных фазах описываются уравнениями теплопроводности:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T_A}{\partial t} &= \chi_A \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2}, & -\infty < x < -\xi_1(t), \\
\frac{\partial T_B}{\partial t} &= \chi_B \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2}, & \xi_2(t) < x < \infty, \\
\frac{\partial T_{\text{ж}}}{\partial t} &= \chi_{\text{ж}} \frac{\partial^2 T_{\text{ж}}}{\partial x^2}, & -\xi_1(t) < x < \xi_2(t),
\end{aligned} \tag{2.34}$$

где $T_A, T_B, T_{\text{ж}}$ – температура кристалла А, кристалла В и расплава, соответственно, $\chi_A, \chi_B, \chi_{\text{ж}}$ – соответствующие коэффициенты температуропроводности.

Решение системы уравнений (2.34) будем искать в виде:

$$\begin{aligned}
T_A(x, t) &= C_1 + D_1 \Phi\left(-\frac{x}{2\sqrt{\chi_A t}}\right), & -\infty < x < -\xi_1(t), \\
T_B(x, t) &= C_2 + D_2 \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\chi_B t}}\right), & \xi_2(t) < x < \infty, \\
T_{\text{ж}}(x, t) &= C_3 + D_3 \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\chi_{\text{ж}} t}}\right), & -\xi_1(t) < x < \xi_2(t),
\end{aligned} \tag{2.35}$$

где C_i, D_i ($i = 1, 2, 3$) – неизвестные пока постоянные коэффициенты. Скорости перемещения границ раздела фаз определяются формулами:

$$\xi_1(t) = 2\eta_1 \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)} t}, \quad \xi_2(t) = 2\eta_2 \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)} t}, \tag{2.36}$$

где $D_{\text{ж}}^{(a)}, D_{\text{ж}}^{(b)}$ – коэффициенты диффузии атомов a и атомов b в расплаве.

Сформулируем граничные условия.

На достаточно большом расстоянии от фронта плавления температурное поле в кристаллах остается невозмущенным, т.е.:

$$T_A(-\infty, t) = T, \quad T_B(\infty, t) = T. \tag{2.37}$$

На границах раздела фаз кристалл А-расплав и кристалл В-расплав имеем:

$$\begin{aligned}
T_A(-\xi_1, t) &= T_A^*, & T_B(\xi_2, t) &= T_B^*, \\
T_{\text{ж}}(-\xi_1, t) &= T_A^*, & T_{\text{ж}}(\xi_2, t) &= T_B^*,
\end{aligned} \tag{2.38}$$

где T_A^* и T_B^* – постоянные температуры, значения которых должны быть найдены.

Условия баланса потоков тепла на границах раздела фаз (условия Стефана) приводят к следующим соотношениям [75]:

$$\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \Big|_{x=-\xi_1(t)} - \lambda_{ж} \frac{\partial T_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=-\xi_1(t)} = -\rho_A L_A \frac{d\xi_1}{dt}, \quad (2.39)$$

$$\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} - \lambda_{ж} \frac{\partial T_{ж}}{\partial x} \Big|_{x=\xi_2(t)} = \rho_B L_B \frac{d\xi_2}{dt}, \quad (2.40)$$

Здесь $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_{ж}$ – коэффициенты теплопроводности кристаллов А и В, и расплава, соответственно; ρ_A, ρ_B – плотности кристаллов А и В; L_A, L_B – удельные теплоты плавления кристаллов А и В.

Таким образом, мы имеем восемь соотношений (2.37)–(2.40) для определения шести произвольных постоянных $C_i, D_i (i=1,2)$ и двух величин T_A^* и T_B^* .

Условия (2.37)–(2.38) с учетом формул (2.36) приводят к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} C_1 + D_1 &= T, & C_2 + D_2 &= T, \\ C_1 + D_1 \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{\chi_A}} \right) &= T_A^*, & C_2 + D_2 \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{\chi_B}} \right) &= T_B^*, \\ C_3 + D_3 \Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{\chi_{ж}}} \right) &= T_A^*, & C_3 + D_3 \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(B)}}{\chi_{ж}}} \right) &= T_B^* \end{aligned}$$

Отсюда получаем:

$$C_1 = T - \frac{T - T_A^*}{\Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{\chi_A}} \right)}, \quad D_1 = \frac{T - T_A^*}{\Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{ж}^{(a)}}{\chi_A}} \right)},$$

$$C_2 = T - \frac{T - T_B^*}{\Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_B}} \right)}, \quad D_2 = \frac{T - T_B^*}{\Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_B}} \right)},$$

$$C_3 = T_A^* - \frac{T_A^* - T_B^*}{\Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right)}, \quad D_3 = \frac{T_A^* - T_B^*}{\Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right)}$$

Условие Стефана (2.39) приводит к соотношению:

$$-\lambda_A \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A} \right) - D_1 \frac{\lambda_A \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A} \right)}{\sqrt{\pi \chi_A}} + D_3 \frac{\lambda_{\text{ж}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}} \right)}{\sqrt{\pi \chi_{\text{ж}}}} = \rho_A L_A \sqrt{D_A^{(B)}} \eta_1,$$

или:

$$-D_1 \lambda_A \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A} \right) + D_3 \sqrt{\frac{\chi_A}{\chi_{\text{ж}}}} \lambda_{\text{ж}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}} \right) = -\sqrt{\pi \chi_A} \rho_A L_A \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} \eta_1.$$

Подставляя сюда значения D_1 и D_3 , получаем:

$$(T - T_A^*)A - (T_A^* - T_B^*)B = \sqrt{\pi \chi_A D_{\text{ж}}^{(a)}} \rho_A L_A \eta_1, \quad (2.41)$$

где:

$$A = \frac{\lambda_A \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A} \right)}{\Phi^* \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A}} \right)}, \quad B = \sqrt{\frac{\chi_A}{\chi_{\text{ж}}}} \frac{\lambda_{\text{ж}} \exp \left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}} \right)}{\Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right)}. \quad (2.42)$$

Совершая круговую перестановку индексов, из условия (2.40) получаем:

$$(T - T_B^*)A' - (T_B^* - T_A^*)B' = \sqrt{\pi \chi_B D_{\text{ж}}^{(B)}} \rho_B L_B \eta_2, \quad (2.43)$$

где:

$$A' = \frac{\lambda_B \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_B} \right)}{\Phi^* \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_B}} \right)}, \quad B' = \sqrt{\frac{\chi_B}{\chi_{\text{ж}}}} \frac{\lambda_{\text{ж}} \exp \left(-\eta_2^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_{\text{ж}}} \right)}{\Phi \left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right) + \Phi \left(\eta_2 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{\chi_{\text{ж}}}} \right)}. \quad (2.44)$$

Таким образом, мы получили систему двух линейных уравнений для определения неизвестных величин T_A^* и T_B^* .

Представим разность температур $T_A^* - T_B^*$ в виде:

$$T_A^* - T_B^* = -(T - T_A^*) + (T - T_B^*)$$

При этом система уравнений (2.41) – (2.43) принимает вид:

$$\left. \begin{aligned} (T - T_A^*)(A + B) - (T - T_B^*)B &= \sqrt{\pi \chi_A D_{\text{ж}}^{(a)} \rho_A L_A \eta_1} \\ (T - T_A^*)B' - (T - T_B^*)(A' + B') &= -\sqrt{\pi \chi_B D_{\text{ж}}^{(a)} \rho_B L_B \eta_2} \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

Решая систему уравнений (2.45), будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} T - T_A^* &= \frac{\sqrt{\pi \chi_A D_{\text{ж}}^{(a)} \rho_A L_A \eta_1} \left(A' + B' + \sqrt{\frac{\chi_B D_{\text{ж}}^{(b)} \rho_B L_B}{\chi_A D_{\text{ж}}^{(a)} \rho_A L_A}} B \right)}{A A' + A B' + A' B} \\ T - T_B^* &= \frac{\sqrt{\pi \chi_B D_{\text{ж}}^{(b)} \rho_B L_B \eta_2} \left(A + B + \sqrt{\frac{\chi_B D_{\text{ж}}^{(a)} \rho_A L_A}{\chi_A D_{\text{ж}}^{(b)} \rho_B L_B}} B' \right)}{A A' + A B' + A' B} \end{aligned} \right\} \quad (2.46)$$

Выражения (2.42) и (2.44) допускают существенное упрощение. Принимая во внимание, что величины $\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A}$, $\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}}$ и т.д., значительно меньше единицы, получаем:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A}\right) &\approx 1, \quad \exp\left(-\eta_1^2 \frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_{\text{ж}}}\right) \approx 1, \\ \Phi^*\left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A}}\right) &\approx 1, \quad \Phi^*\left(\eta_1 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_B}}\right) \approx 1. \end{aligned}$$

При этом, как следует из (2.42) и (2.44), $A \approx \lambda_A$, $A' \approx \lambda_B$. Кроме того, воспользовавшись разложением $\Phi(x)$ при малых x [68]:

$$\Phi(x) = \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{x^2}{1!3} + \frac{x^4}{2!5} - \frac{x^6}{3!7} + \dots \right) \approx \frac{2x}{\sqrt{\pi}},$$

для коэффициентов В и В' будем иметь:

$$B = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda_{\text{ж}} \sqrt{\chi_A}}{\eta_1 \left(\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} + \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right)}, \quad B' = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda_{\text{ж}} \sqrt{\chi_B}}{\eta_1 \left(\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} + \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right)}.$$

При этом первое соотношение (2.46) принимает вид:

$$T - T_A^* = \frac{\sqrt{\pi \chi_A D_{\text{ж}}^{(a)}} \rho_A L_A \eta_1 \left(\lambda_B \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\eta_1 \left(\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} + \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right)}{\lambda_{\text{ж}} \sqrt{\chi_A}} + \sqrt{\frac{\chi_B}{\chi_A}} \sqrt{\frac{\chi_B D_{\text{ж}}^{(a)}}{\chi_A D_{\text{ж}}^{(b)}}} \frac{\rho_B L_B}{\rho_A L_A} \right)}{\lambda_B \left[\frac{\lambda_A}{\lambda_B} \sqrt{\frac{\chi_B}{\chi_A}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \frac{\eta_1 \left(\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} + \sqrt{D_{\text{ж}}^{(b)}} \right)}{\sqrt{\chi_B}} \right]}.$$

В этом равенстве в скобках выражение, содержащее η_1 , значительно меньше остальных слагаемых. Следовательно, это выражение может быть переписано в виде:

$$T - T_A^* = \frac{\sqrt{\pi \chi_A D_{\text{ж}}^{(a)}} \rho_A L_A \eta_1 \left(1 + \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(b)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}} \frac{\rho_B L_B}{\rho_A L_A} \right)}{\lambda_B \left[1 + \frac{\lambda_A}{\lambda_B} \sqrt{\frac{\chi_B}{\chi_A}} \right]}. \quad (2.47)$$

Совершая круговую перестановку индексов, отсюда получаем:

$$T - T_B^* = \frac{\sqrt{\pi \chi_B D_{\text{ж}}^{(b)}} \rho_B L_B \eta_1 \left(1 + \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(b)}}} \frac{\rho_A L_A}{\rho_B L_B} \right)}{\lambda_A \left[1 + \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \sqrt{\frac{\chi_A}{\chi_B}} \right]}. \quad (2.48)$$

В формулах (2.47)–(2.48) не содержатся параметры, характеризующие расплав. Это означает, что в уравнении баланса тепла в зоне плавления металлов потоки тепла в жидкую фазу практически отсутствуют: теплота, поглощаемая при фазовых превращениях, компенсируется притоком тепла со стороны твердой фазы.

В качестве примера рассмотрим контактное плавление в системе кадмий-цинк. Справочные данные для параметров, фигурирующих в расплавах (2.47) и (2.48), взяты из [74].

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Cd}} &= 8,64 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, & \lambda_{\text{Cd}} &= 103 \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}}, \\ \chi_{\text{Cd}} &= 4,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}, & L_{\text{Cd}} &= 0,57 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}, \\ \rho_{\text{Zn}} &= 7,14 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, & \lambda_{\text{Zn}} &= 119,5 \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}}, \\ \chi_{\text{Zn}} &= 0,43 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}, & L_{\text{Zn}} &= 1,1 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.\end{aligned}$$

В эвтектическом расплаве коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ мало различаются, поэтому мы можем положить их отношение равным единице. При этом в оценочных расчетах примем, что $D_{\text{ж}}^{(a)} = D_{\text{ж}}^{(b)} \approx 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

При этих данных по формулам (2.47) и (2.48) получаем:

$$T - T_{\text{Cd}}^* = 1^\circ \text{C}, \quad T - T_{\text{Zn}}^* = 1,43^\circ \text{C}.$$

Для системы серебро-медь имеем:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Ag}} &= 10,5 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, & \lambda_{\text{Ag}} &= 4,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}}, \\ \chi_{\text{Ag}} &= 1,64 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}, & L_{\text{Ag}} &= 1,06 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}, \\ \rho_{\text{Cu}} &= 8,96 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, & \lambda_{\text{Cu}} &= 3,97 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}}, \\ \chi_{\text{Cu}} &= 0,94 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}, & L_{\text{Cu}} &= 2,05 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.\end{aligned}$$

При этом получаем:

$$T - T_{\text{Ag}}^* = 1,2^\circ \text{C}, \quad T - T_{\text{Cu}}^* = 1,1^\circ \text{C}.$$

Таким образом, понижение температуры контактного плавления за счет поглощения теплоты фазового превращения для различных эвтектических пар

составляет примерно $(1-2)^\circ\text{C}$ и более. Следовательно, реально процесс контактного плавления будет начинаться не при температуре эвтектики, а при температуре, превышающей температуру эвтектики на несколько градусов.

В результате выделения теплоты фазовых превращений точки C_A и C_B , изображающие ликвидусные концентрации на фазовой диаграмме при температуре T , смещаются в сторону эвтектической точки. Обозначим через C_A^* и C_B^* новые значения ликвидусных концентраций, соответствующие температурам T_A^* и T_B^* . Для установления связей между этими величинами обратимся к фазовой диаграмме, схематически изображенной на рисунке 2.5, на которой также нанесены ликвидусные концентрации \bar{C}_A и \bar{C}_B , соответствующие некоторой температуре $\bar{T} < T_A^*$.

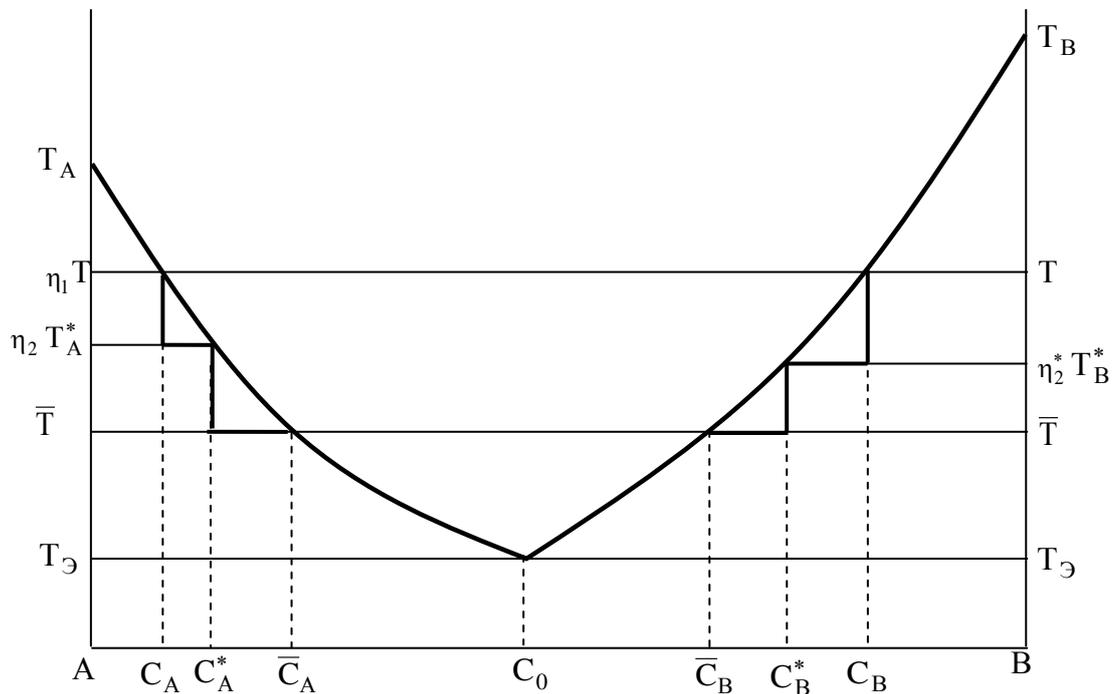


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение диаграммы состояния системы А-В

Из диаграммы видно, что имеет место следующее соотношение:

$$\frac{C_A^* - C_A}{T - T_A^*} = \frac{\bar{C}_A - C_A^*}{T_A^* - \bar{T}}, \quad \frac{C_B^* - C_B}{T - T_B^*} = \frac{\bar{C}_B - C_B^*}{T_B^* - \bar{T}},$$

откуда

$$C_A^* = C_A + \frac{\bar{C}_A - C_A}{T - \bar{T}} (T - T_A^*),$$

$$C_B^* = C_B + \frac{\bar{C}_B - C_B}{T - \bar{T}} (T - T_B^*).$$

Подставляя сюда значения $T - T_A^*$ и $T - T_B^*$, определяемые формулами (2.47) и (2.48), будем иметь:

$$C_A^* = C_A + \frac{\bar{C}_A - C_A}{T - \bar{T}} \frac{\sqrt{\pi \chi_A D_{\text{ж}}^{(a)}} \rho_A L_A \eta_1 \left(1 + \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}} \frac{\rho_B L_B}{\rho_A L_A}} \right)}{\lambda_B \left[1 + \frac{\lambda_A}{\lambda_B} \sqrt{\frac{\chi_B}{\chi_A}} \right]}, \quad (2.49)$$

$$C_B^* = C_B + \frac{\bar{C}_B - C_B}{T - \bar{T}} \frac{\sqrt{\pi \chi_B D_{\text{ж}}^{(B)}} \rho_B L_B \eta_1 \left(1 + \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}^{(a)}}{D_{\text{ж}}^{(B)}} \frac{\rho_A L_A}{\rho_B L_B}} \right)}{\lambda_A \left[1 + \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \sqrt{\frac{\chi_A}{\chi_B}} \right]}. \quad (2.50)$$

Для учета влияния теплоты фазовых превращений на скорость контактного плавления в формулах (19.36) и (1.40) нужно заменить C_A и C_B на C_A^* и C_B^* , определяемые формулами (2.49) и (2.50).

2.4. Эффект Киркендалла, возникающий при контактном плавлении в бинарных эвтектических системах

В предыдущем разделе рассматривались два типа естественных конвекций, связанных с наличием гравитационного поля. Первый тип конвекции возникает в

однородной жидкости при наличии в ней достаточно большого вертикального градиента температуры, направленного вниз; второй тип конвекции связан с вертикальной неоднородностью концентрации в двухкомпонентных смесях.

Существует, однако, еще и третий тип конвекции, который не связан с гравитационным полем и обусловлен различием величин диффузионных потоков атомов двух сортов, приводящим к возникновению результирующего диффузионного потока масс в одну сторону. Это явление получило название эффекта Киркендалла [76].

Эффект Киркендалла возникает как в сплавах, образующихся при длительном отжиге двух первоначально чистых разнородных кристаллов, приведенных в контакт, так и в расплавах при отсутствии в них термодинамического равновесия. Этот эффект не зависит от пространственного расположения контактирующих тел.

Если между контактирующими телами поместить инертную метку, то она постепенно смещается в направлении диффузионного потока масс. Считается, что диффузионный поток масс полностью увлекает за собой инертные метки, т.е. принимается, что скорость смещения меток равна макроскопической скорости движения масс. Таким образом, смещение меток служит верным признаком наличия в сплаве или расплаве макроскопических диффузионных потоков масс.

Экспериментальное исследование смещения инертных меток при диффузии в эвтектических расплавах впервые проводилось в [77].

В случае контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме эффект Киркендалла в жидкой прослойке имеет ряд специфических особенностей. В частности, в отличие от приведенных выше двух типов конвекций, диффузионный перенос масс в контактной прослойке имеет место не только при вертикальном расположении контактирующих стержней, но и при горизонтальном их положении. Диффузионный перенос масс и возникновение слабых конвективных движений в жидкой прослойке являются непременным атрибутом при контактном плавлении в нестационарном режиме в любых бинарных эвтектических системах. Естественно ожидать, что скорость

смещения инертных меток, помещенных в прослойку между кристаллами в начальный момент контактного плавления, определенным образом будет связана со скоростями перемещения границ фазового превращения, что может служить дополнительным источником для определения коэффициентов диффузии в расплаве [78].

Ниже рассматривается упрощенная модель диффузионного потока масс, возникающего в расплаве при контактном плавлении, и устанавливается связь скорости этого потока со скоростями контактного плавления [87].

Будем исходить из квазистационарной модели процесса контактного плавления.

Как следует из рисунка 2.1, поток атомов кристалла А слева направо равен

$$j_A = -D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{dn_{\text{ж}}^{(a)}}{dx} = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{n_A^0(1-C_A) - n_B^0 C_B}{\xi_1 + \xi_2},$$

а поток атомов кристалла В справа налево –

$$j_B = -D_{\text{ж}}^{(b)} \frac{dn_{\text{ж}}^{(b)}}{dx} = D_{\text{ж}}^{(b)} \frac{n_B^0(1-C_B) - n_A^0 C_A}{\xi_1 + \xi_2}$$

С учетом соотношений $\rho_A = m_A n_A^0$, $\rho_B = m_B n_B^0$, где m_A и m_B – массы атомов a и b , для потоков масс q_A и q_B получаем:

$$q_A = D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B}{\xi_1 + \xi_2}, \quad q_B = D_{\text{ж}}^{(b)} \frac{\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A}{\xi_1 + \xi_2}.$$

Разность этих двух потоков дает суммарный макроскопический поток масс через единичную площадку, расположенную перпендикулярно оси x , за единицу времени:

$$q = q_A - q_B = \frac{D_{\text{ж}}^{(a)} [\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B] - D_{\text{ж}}^{(b)} [\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A]}{\xi_1 + \xi_2} \quad (2.51)$$

При $q > 0$ поток масс направлен от кристалла А к кристаллу В, при $q < 0$ – в противоположную сторону. Подставляя в равенство (2.51) значение $\xi_1 + \xi_2$, определяемое формулой (2.24), будем иметь:

$$q = \frac{D_{\text{ж}}^{(a)} [\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B] - D_{\text{ж}}^{(B)} [\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A]}{\sqrt{2(D_{\text{ж}}^{(a)} A + D_{\text{ж}}^{(B)} B)t}}, \quad (2.52)$$

где

$$A = \frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1-C_A}{C_B} - 1, \quad B = \frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1-C_B}{C_A} - 1.$$

Представим теперь поток масс q в виде произведения

$$q = \bar{\rho} V, \quad (2.53)$$

где $\bar{\rho}$ – средняя плотность движущейся массы жидкости, V – макроскопическая скорость движения этой массы. Плотность $\bar{\rho}$ приближенно можно считать равной разности плотностей масс, приходящихся на долю атомов кристалла А и атомов кристалла В при $x=0$, т.е.

$$\bar{\rho} = m_A n_{\text{ж}}^{(a)} \Big|_{x=0} - m_B n_{\text{ж}}^{(B)} \Big|_{x=0}.$$

Воспользовавшись равенством (2.20), отсюда получаем:

$$\bar{\rho} = m_A \frac{n_A^0 (1-C_A) \xi_2 + n_B^0 C_B \xi_1}{\xi_1 + \xi_2} - m_B \frac{n_B^0 (1-C_B) \xi_1 + n_A^0 C_A \xi_2}{\xi_1 + \xi_2}.$$

Подставляя сюда значения $\xi_1(t)$ и $\xi_2(t)$, определяемые равенствами (2.25) и (2.26), будем иметь:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_A (1-C_A) A + \frac{m_A}{m_B} \rho_B C_B \gamma B - \rho_B (1-C_B) \gamma B - \rho_A C_A \frac{m_B}{m_A} A}{A + \gamma B},$$

где $\gamma = \frac{D_{\text{ж}}^{(B)}}{D_{\text{ж}}^{(a)}}.$

Из равенства (2.53) получаем скорость направленного переноса масс V :

$$V = \frac{q}{\bar{\rho}} = \frac{\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} \frac{\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B - \gamma [\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A]}{\rho \sqrt{2(A + \gamma B)t}}}{\frac{\sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} (A + \gamma B)}{\sqrt{2t}} \frac{\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B - \gamma [\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A]}{\rho_A(1-C_A) A + \rho_B C_B \frac{m_A}{m_B} \gamma B - \rho_B(1-C_B) \gamma B - \rho_A C_A \frac{m_B}{m_A} A}}. \quad (2.54)$$

Считается, что метка, находящаяся в расплаве, полностью увлекается потоком жидкости. Если метка первоначально находилась на плоскости контакта кристаллов А и В, то в процессе контактного плавления она будет перемещаться вглубь расплава со скоростью V , определяемой формулой (2.54). Расстояние ℓ , на которое смещается метка за время t , определяется формулой

$$\ell(t) = \int_0^t V(t) dt,$$

т.е.

$$\begin{aligned} V = \frac{q}{\rho} &= \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}} \frac{\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B - \gamma [\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A]}{\rho \sqrt{2(A + \gamma B) t}} = \\ &= \sqrt{D_{\text{ж}}^{(a)}(A + \gamma B) t} \frac{\rho_A(1-C_A) - \rho_B C_B - \gamma [\rho_B(1-C_B) - \rho_A C_A]}{\rho_A(1-C_A)A + \left[C_B \frac{m_A}{m_B} - (1-C_B) \right] \rho_B \gamma B - \rho_A C_A \frac{m_B}{m_A} A}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

В соответствии с (2.54), протяженность $\delta(t)$ контактной прослойки определяется формулой

$$\delta(t) = \sqrt{2D_{\text{ж}}^{(a)}(A + \gamma B) t}. \quad (2.56)$$

Для отношения $\frac{\ell}{\delta}$ получаем следующее выражение

$$\frac{\ell}{\delta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1 - C_A - \frac{\rho_B}{\rho_A} C_B - \left[\frac{\rho_B}{\rho_A} (1 - C_B) - C_A \right] \gamma}{\left[\frac{m_B}{m_A} C_A + (1 - C_A) \right] A + \left[\frac{m_A}{m_B} C_B - (1 - C_B) \right] \frac{\rho_B}{\rho_A} \gamma B}. \quad (2.57)$$

Из формулы (2.57) вытекает очень важный вывод о том, что в процессе контактного плавления в бинарных эвтектических системах отношение $\frac{\ell}{\delta}$ сохраняется для каждой системы постоянным; инертные метки, как и границы фазового превращения, перемещаются по параболическому закону. Если

отношение $\frac{\ell}{\delta} > 0$, то метка перемещается от кристалла А к кристаллу В; при $\frac{\ell}{\delta} < 0$, напротив, метка дрейфует от кристалла В к кристаллу А.

Для оценочных расчетов величины $\frac{\ell}{\delta}$ примем в равенстве (2.56) $\gamma \approx 1$ ($D_{\text{ж}}^{(a)} \approx D_{\text{ж}}^{(b)}$). Тогда будем иметь:

$$\frac{\ell}{\delta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1 - \frac{\rho_B}{\rho_A}}{\left[1 - \left(1 + \frac{m_B}{m_A}\right) C_A\right] A + \left[\left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) C_B - 1\right] \frac{\rho_B}{\rho_A} B}. \quad (2.58)$$

Для системы *Cd-Bi* имеем: $\frac{m_A}{m_B} = \frac{112,4}{209} = 0,5318$, $\frac{m_B}{m_A} = 1,8804$,

$\frac{\rho_B}{\rho_A} = \frac{9,8}{8,64} = 1,1343$; при температуре контактного плавления $T = 202^\circ\text{C}$ имеем

$C_A = 0,3$, $C_B = 0,4$, $A = 1,87$, $B = 0,22$. Подставляя эти данные в (2.58), получаем:

$\frac{\ell}{\delta} = -0,7$; метка дрейфует в сторону более тяжелого металла *Bi*.

В случае системы *Ag-Cu* имеем: $\frac{m_A}{m_B} = \frac{107,8}{68,54} = 1,574$, $\frac{\rho_B}{\rho_A} = \frac{8,96}{10,5} = 0,8533$.

При температуре контактного плавления $T = 800^\circ\text{C}$ имеем $C_A = 0,22$, $C_B = 0,45$,

$A = 0,2913$, $B = 2,3557$. При этих данных получаем: $\frac{\ell}{\delta} = 0,21$; метка дрейфует в

сторону более тяжелого кристалла *Ag*.

Приведенные выше оценочные расчеты показывают, что скорости перемещения инертных меток в расплаве не могут быть отождествлены со скоростями роста жидкой прослойки: эти скорости заметно меньше, чем скорости перемещения границ фазового превращения.

Из формулы (2.54) следует, что движение жидкости в контактной прослойке имеет место также и в случае, когда коэффициенты диффузии в жидкой прослойке равны между собой: $\gamma = 1$. Из этого следует, что в процессе

контактного плавления в нестационарном режиме всегда имеет место движение жидкости в контактной прослойке; интенсивность этого движения неодинакова для различных эвтектических систем.

На основе формул (2.56) и (2.57) может быть предложен эффективный метод определения парциальных коэффициентов диффузии в расплаве при помощи инертных меток, вводимых в начальный момент контактного плавления в зазор между стержнями А и В, расположенными горизонтально.

Зная величины $\ell(t_1)$ и $\delta(t_1)$ в какой – то момент времени t_1 находим их отношение. Зная $\frac{\ell}{\delta}$, из формулы (2.57) определяем неизвестную величину γ по формуле

$$\gamma = \frac{\rho_A}{\rho_B} \frac{1 - C_A - \frac{\rho_B}{\rho_A} C_B - \left[\left(1 + \frac{m_B}{m_A} \right) C_A - 1 \right] \frac{\ell}{\sqrt{2} \delta} A}{(1 - C_A) \frac{\rho_B}{\rho_A} - C_A + \left[\left(1 + \frac{m_A}{m_B} \right) C_B - 1 \right] \frac{\rho_B}{\rho_A} \frac{\ell}{\sqrt{2} \delta} B} \quad (2.59)$$

Далее, по известной из опыта величине $\delta(t_1)$ из формулы (2.56) определяем величину $D_{\text{ж}}^{(a)}$, а значение $D_{\text{ж}}^{(b)}$ – из соотношения $D_{\text{ж}}^{(b)} = \gamma D_{\text{ж}}^{(a)}$.

Представляется, что значения коэффициентов диффузии, найденные по методу меток, будут такими же надежными, как значения, которые получаются по предложенным в предыдущих главах методам.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Сформулирована задача о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в условиях квазистационарности процессов диффузии атомов в расплаве.

2. Сформулированы специфические граничные условия, которым должны удовлетворять концентрации атомов в расплаве при контактном плавлении в условиях квазистационарности процессов диффузии.
3. Получены сравнительно простые аналитические формулы, определяющие законы движения границ фазового превращения.
4. Установлен критерий применимости квазистационарного метода к задачам контактного плавления в бинарных эвтектических системах и показано, что для ряда систем эти условия неплохо выполняются.
5. Исследовано влияние теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления; разработана методика оценки влияния теплоты фазовых превращений на кинетику контактного плавления.
6. Составлена и решена система уравнений теплопроводности, описывающих эволюцию температурных полей в твердых сплавах и в расплаве в процессе контактного плавления тел. Получены аналитические формулы, определяющие уменьшение температуры на движущихся границах раздела фаз, обусловленное поглощением теплоты фазового превращения веществ на фронте плавления. Показано, что это уменьшение температуры составляет величину порядка нескольких градусов.
7. На основе квазистационарного метода решена задача о плавлении металлического шара в расплаве. Получена простая формула для времени полного расплавления шара, которая позволяет оценивать время растворения металлических частичек в расплавах. Установлен критерий выбора эвтектических пар для осуществления контактного плавления кристаллов в расплавах.
8. Исследовано влияние изменения объема при плавлении металлов на кинетику контактного плавления. Показано, что это влияние сводится к уменьшению скорости контактного плавления, полученной без учета изменения объема при плавлении тел, на величину $1 + \beta$, где β – коэффициент объемного расширения при плавлении тел.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ

3.1. Постановка задачи. Расчет концентрационного распределения в твердых фазах и в расплаве

На практике контактное плавление чаще всего осуществляется в стационарном режиме. Однако удовлетворительной модели контактного плавления в таком режиме пока еще не существует. В теоретических расчетах, проводившихся в ряде работ [80, 81], не учитывается важнейший фактор, определяющий режим контактного плавления – выдавливание расплава из зоны плавления, что делает такие расчеты весьма грубыми и далекими от реальных процессов, протекающих в зоне контактного плавления. Поэтому проблема разработки удовлетворительной теории контактного плавления в бинарных эвтектических системах в стационарном режиме является весьма актуальной. Решению этой проблемы посвящены работы [88,89].

Стационарный режим контактного плавления реализуется в тех случаях, когда контактирующие кристаллы А и В сдавливаются постоянным внешним усилием, обеспечивающим постоянство толщины слоя расплава в зоне плавления, а расплав, образующийся при плавлении тел, постепенно и равномерно выдавливается из зазора между кристаллами. В дальнейшем будем предполагать, что контактирующие кристаллы, имеют форму длинных цилиндров и расположены вертикально (рисунок 3.1). Ось oz совмещена с осями цилиндров А и В; боковые стрелки показывают направления скоростей выдавливающегося из зазора расплава.

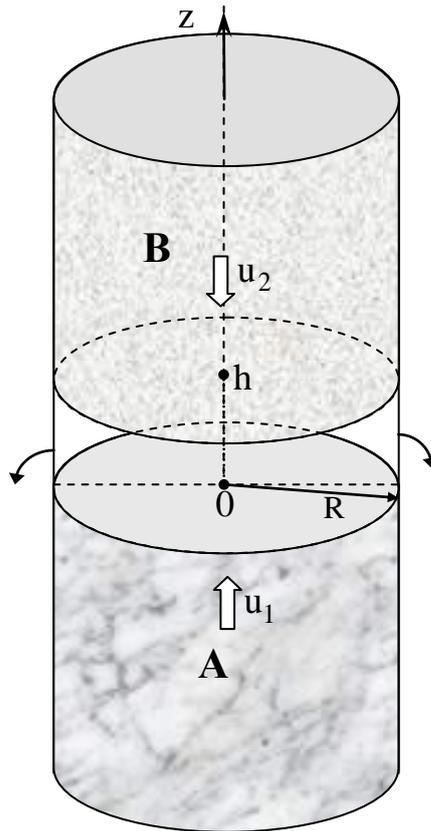


Рисунок 3.1 – Схема контактного плавания; стрелками показаны направления перемещения кристаллов

В дальнейшем контактирующие цилиндры будем считать достаточно длинными, чтобы можно было исключить влияние концов кристалла на процесс контактного плавания. В процессе контактного плавания кристалл А перемещается вверх со скоростью u_1 , а кристалл В – вниз со скоростью u_2 ; при этом расплав, заполняющий зазор между кристаллами А и В, не перемещается вдоль оси z .

На рисунке 3.2 приводится схематическое изображение концентрационного распределения в твердых фазах и в эвтектическом расплаве при контактном плавании в системе А-В в стационарном режиме.

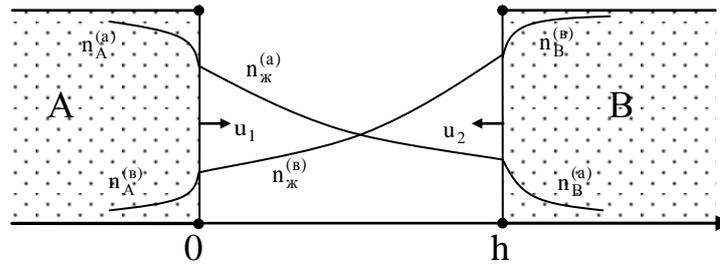


Рисунок 3.2 – Концентрационное распределение в фазах при контактном плавнении в стационарном режиме

Здесь $n_A^{(a)}$ – объемная концентрация атомов a в кристалле A ; $n_A^{(b)}$ – объемная концентрация атомов b в кристалле A ; $n_B^{(a)}$, $n_B^{(b)}$ – объемные концентрации атомов a и b в кристалле B ; $n_{ж}^{(a)}$, $n_{ж}^{(b)}$ – объемные концентрации атомов a и b в расплаве. Стрелками указаны направления перемещения границ раздела фаз.

Стационарное уравнение диффузии в системе координат, движущейся вдоль оси x со скоростью u имеет вид:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - u \frac{dn}{dx} = 0,$$

где D – коэффициент диффузии. Общее решение этого уравнения записывается в виде:

$$n(x) = A + B \exp\left(\frac{u x}{D}\right), \quad (3.1)$$

где A и B – произвольные постоянные.

В случае, когда среда движется против положительного направления оси x с той же скоростью u , уравнение диффузии записывается в виде:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + u \frac{dn}{dx} = 0,$$

общее решение которого имеет вид:

$$n(x) = A + B \exp\left(-\frac{u x}{D}\right). \quad (3.2)$$

В соответствии с рисунком 3.1 при контактном плавлении в стационарном режиме уравнения диффузии атомов a и атомов b в кристалле А, движущемся снизу вверх вдоль оси z со скоростью u_1 , записываются в виде:

$$D_A^{(a)} \frac{d^2 n_A^{(a)}}{dz^2} - u_1 \frac{dn_A^{(a)}}{dz} = 0, \quad -\infty < z < 0, \quad (3.3)$$

$$D_A^{(b)} \frac{d^2 n_A^{(b)}}{dz^2} - u_1 \frac{dn_A^{(b)}}{dz} = 0, \quad -\infty < z < 0. \quad (3.4)$$

Уравнение конвективной диффузии атомов a в расплаве имеет вид:

$$D_{\text{ж}}^{(a)} \frac{d^2 n_{\text{ж}}^{(a)}}{dz^2} + u_1 \frac{dn_{\text{ж}}^{(a)}}{dz} = 0, \quad 0 < z < h. \quad (3.5)$$

Уравнение конвективной диффузии атомов b и атомов a в кристалле В, движущемся сверху вниз со скоростью u_2 , записываются в виде:

$$D_B^{(b)} \frac{d^2 n_B^{(b)}}{dz^2} + u_2 \frac{dn_B^{(b)}}{dz} = 0, \quad h < z < \infty, \quad (3.6)$$

$$D_B^{(a)} \frac{d^2 n_B^{(a)}}{dz^2} + u_2 \frac{dn_B^{(a)}}{dz} = 0, \quad h < z < \infty, \quad (3.7)$$

а уравнение конвективной диффузии атомов b в расплаве вдоль оси z – в виде:

$$D_{\text{ж}}^{(b)} \frac{d^2 n_{\text{ж}}^{(b)}}{dz^2} + u_2 \frac{dn_{\text{ж}}^{(b)}}{dz} = 0, \quad 0 < z < h. \quad (3.8)$$

В этих уравнениях $D_A^{(a)}$, $D_B^{(a)}$, $D_{\text{ж}}^{(a)}$ – коэффициенты диффузии атомов a в кристаллах А и В и в расплаве; $D_A^{(b)}$, $D_B^{(b)}$, $D_{\text{ж}}^{(b)}$ – коэффициенты диффузии атомов b в кристаллах А и В и в расплаве.

Решения уравнений (3.3)–(3.8) будем записывать по аналогии с равенствами (3.1)–(3.2) в виде:

$$\left. \begin{aligned} n_A^{(a)}(z) &= A_1 + B_1 \exp\left(\frac{u_1 z}{D_A^{(a)}}\right), & -\infty < z < 0, \\ n_B^{(a)}(z) &= A_2 + B_2 \exp\left(-\frac{u_1 z}{D_B^{(a)}}\right), & -\infty < z < 0, \\ n_{\text{ж}}^{(a)}(z) &= A_3 + B_3 \exp\left(\frac{u_1 z}{D_{\text{ж}}^{(a)}}\right), & 0 < z < h, \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

$$\left. \begin{aligned} n_B^{(b)}(z) &= A_1' + B_1' \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_B^{(b)}}\right), & h < z < \infty, \\ n_A^{(b)}(z) &= A_2' + B_2' \exp\left(\frac{u_2 z}{D_A^{(b)}}\right), & h < z < \infty, \\ n_{\text{ж}}^{(b)}(z) &= A_3' + B_3' \exp\left(\frac{u_2 z}{D_{\text{ж}}^{(b)}}\right), & 0 < z < h, \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

где A_i, B_i, A_i', B_i' ($i=1,2,3$) – произвольные постоянные.

К системе уравнений (3.9)–(3.10) необходимо присоединить граничные условия. Эти условия вытекают из концентрационного распределения в фазах, приведенного на рисунке 3.2.

На бесконечности концентрации $n_A^{(a)}$ и $n_B^{(b)}$ обращаются в объемные концентрации n_A^0 и n_B^0 в чистых кристаллах А и В, а объемные концентрации $n_A^{(a)}$ и $n_B^{(b)}$ обращаются в нуль.

$$n_A^{(a)}(-\infty) = n_A^0, \quad n_B^{(b)}(\infty) = n_B^0, \quad n_A^{(b)}(-\infty) = 0, \quad n_B^{(a)}(\infty) = 0. \quad (3.11)$$

На границах фазового превращения $z=0$ и $z=h$ концентрации атомов a и b терпят разрыв:

$$\begin{aligned} n_A^{(a)}(0) &= k_1 n_{\text{ж}}^{(a)}(0), & n_A^{(b)}(0) &= k_2 n_{\text{ж}}^{(b)}(0), \\ n_B^{(b)}(h) &= k_3 n_{\text{ж}}^{(b)}(h), & n_B^{(a)}(h) &= k_4 n_{\text{ж}}^{(a)}(h), \end{aligned} \quad (3.12)$$

где коэффициенты разделения k_1, k_2, k_3, k_4 по величине близки к единице. Не совершая большой ошибки, их можно положить равными единице. При этом в

условиях стационарности процессов контактного плавления будут иметь место следующие равенства:

$$u_1 n_{\text{ж}}^{(B)}(0) = D_{\text{ж}}^{(B)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(B)}}{dz} \right|_{z=0}, \quad u_2 n_{\text{ж}}^{(a)}(h) = -D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(a)}}{dz} \right|_{z=h}. \quad (3.13)$$

Таким образом, мы имеем десять условий (3.11)–(3.13) для определения двенадцати неизвестных коэффициентов A_1, B_1, A_2, B_2 и т.д. Недостающие два условия мы получим из требования баланса атомов a и b при контактном плавлении.

Количество атомов a , которое переходит из твердой фазы в жидкую фазу в единицу времени при плавлении кристалла A , равно $S u_1 n_A^0$, где $S = \pi R^2$ площадь сечения образцов кристалла A и кристалла B , имеющих форму цилиндра радиуса R . Часть этих атомов вместе с расплавом выносятся из зоны плавления, а другая часть диффундирует к поверхности кристалла B и, проникая в его кристаллическую структуру, приводит к плавлению поверхностного слоя кристалла. Следовательно, условие баланса атомов a можно записать в виде:

$$S u_1 n_A^0 = I_1 - S D_{\text{ж}}^{(a)} \left. \frac{dn_{\text{ж}}^{(a)}}{dz} \right|_{z=h},$$

или, с учетом второго соотношения (3.13),

$$S u_1 n_A^0 = I_1 + S u_2 n_{\text{ж}}^{(a)}(h). \quad (3.14)$$

Здесь I_1 – количество атомов a , которое содержится в расплаве, выдавливаемом из зоны плавления в единицу времени через боковую поверхность жидкой прослойки.

Аналогичным образом записывается условие баланса атомов b :

$$S u_2 n_B^0 = I_2 + S u_1 n_{\text{ж}}^{(B)}(0). \quad (3.15)$$

Чтобы установить вид слагаемых I_1 и I_2 в расплавах (3.14) и (3.15), выделим в слое жидкости между кристаллами элемент объема в цилиндрической системе координат $dV = 2\pi r dz$, где r – расстояние до оси цилиндра. Поскольку

течение жидкости в зоне плавления обладает осевой симметрией, то скорости v_r частиц жидкости будут зависеть только от двух переменных r и z : $v_r = v_r(r, z)$.

Количество жидкости, вытекающей из выделенного элементарного объема через его боковую поверхность, будет равняться $2\pi r v_r dz$, а количество атомов a и b , выносящихся из элементарного объема потоком жидкости $-2\pi r v_r(r, z) n_{\text{ж}}^{(a)}(z) dz$ и $2\pi r v_r(r, z) n_{\text{ж}}^{(b)}(z) dz$ соответственно. Суммарное количество атомов a и атомов b , выносящихся потоком жидкости из зоны плавления в единицу времени, будет равно соответственно I_1 и I_2 :

$$I_1 = 2\pi R \int_0^h v_r(R, z) n_{\text{ж}}^{(a)}(z) dz, \quad (3.16)$$

$$I_2 = 2\pi R \int_0^h v_r(R, z) n_{\text{ж}}^{(b)}(z) dz. \quad (3.17)$$

Для определения радиальной скорости течения жидкости $v_r(r, z)$ в зоне плавления, необходимо решить гидродинамическую задачу, имеющую специфическую особенность, состоящую в том, что верхняя граница слоя жидкости не фиксирована, а перемещается с постоянной скоростью $u = u_1 + u_2$.

3.2. Скорость течения жидкости между кристаллами при контактном плавлении в стационарном диффузионном режиме

Рассмотрим стационарное течение вязкой жидкости между параллельными круглыми пластинками, расстояние h между которыми будем считать малым.

Средние значения скорости между пластинками настолько малы, чтобы можно было считать число Рейнольдса $Re = \frac{\bar{v} h}{\nu}$, где \bar{v} – средняя скорость, ν –

кинематическая вязкость жидкости, малым: $Re \ll 1$. Будем далее считать внешние силы отсутствующими, а течение жидкости – обладающим осевой симметрией. Эти требования хорошо выполняются при контактном плавлении в стационарном режиме, когда расплав между двумя контактирующими металлическими телами выдавливаются из зоны плавления с постоянной скоростью.

Будем предполагать, что пластинки расположены горизонтально, а ось симметрии пластинок совпадает с осью z , направленной вертикально вверх (рисунок 3.3).

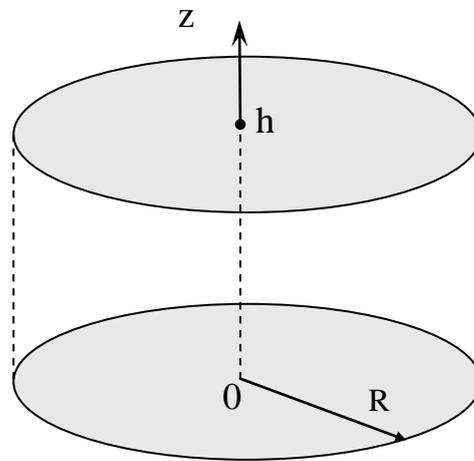


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение параллельных круглых пластинок

Система уравнений, описывающих стационарные течения вязкой жидкости в цилиндрической системе координат, имеет вид [90]:

$$\begin{aligned}
& v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \\
& = F_r - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r}{r^2} \right), \\
& v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{v_r v_\theta}{r} = \\
& = F_\theta - \frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r^2} \right), \quad (3.18) \\
& v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = \\
& = F_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \right),
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{v_r}{r} = 0. \quad (3.19)$$

Здесь (3.18) – уравнения движения жидкости, а (3.19) – уравнение непрерывности, которое выражает закон сохранения массы жидкости.

Поскольку число Рейнольдса $Re \ll 1$, то в уравнениях (3.18) можно отбросить левые части в силу малости сил инерции. Далее, в силу того, что течение обладает осевой симметрией, все величины, входящие в уравнения (3.18)–(3.19), не зависят от угла θ : $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$. Кроме того, вертикальная

составляющая скорости v_z пренебрежимо мала по сравнению с радиальной и касательной составляющими v_r и v_θ , следовательно, можно положить $v_z = 0$. По условию задачи внешние силы отсутствуют: $F_r = F_\theta = F_z = 0$.

При этих условиях система уравнений (3.18) и (3.19) существенно упрощается и принимает вид:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} \right), \quad (3.20)$$

$$0 = \mu \left(\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r^2} \right), \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} = 0, \quad (3.22)$$

где $\mu = \rho \nu$ – динамический коэффициент вязкости жидкости.

Ввиду малости толщины h слоя жидкости, изменение радиальной составляющей скорости v_r по направлению оси oz будет происходить гораздо быстрее, чем изменение этой величины в направлении оси r . Это означает, что порядок производной $\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}$ велик по сравнению с порядком производной $\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2}$.

Тогда, пренебрегая в скобках в (3.20) этим слагаемым, получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} \right). \quad (3.23)$$

То же самое имеет место и в уравнении (3.21): $\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} \ll \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2}$,

следовательно, можем записать:

$$\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r^2} = 0. \quad (3.24)$$

Таким образом, уравнения относительно v_r и v_θ являются независимыми.

Прежде чем приступить к интегрированию уравнения (3.23), установим одно важное соотношение между средним по высоте значением радиальной скоростью $\bar{v}_r(r)$ и скоростями u_1 и u_2 контактного плавления кристаллов.

Выделим в слое жидкости элементарный объем цилиндра с радиусом r и высотой h . Количество жидкости, вытекающей из этого объема через боковую поверхность в единицу времени равно:

$$q_1 = 2\pi r h \bar{v}_r(r) \frac{\rho_A + \rho_B}{2} = \pi r h \bar{v}_r(r) (\rho_A + \rho_B),$$

где ρ_A, ρ_B – плотности кристаллов, $(\rho_A + \rho_B)/2$ – средняя плотность расплава (мы пренебрегаем разницей между плотностью кристалла и плотностью расплава)

$$\bar{v}_r = \frac{1}{h} \int_0^h v_r(r, z) dz.$$

С другой стороны, в условиях стационарного течения такое же количество жидкости поступает в рассматриваемый элементарный объем через нижнее и верхнее его основания:

$$q_2 = \pi r^2 (\rho_A u_1 + \rho_B u_2).$$

Приравнивая друг к другу оба потока q_1 и q_2 , получаем:

$$\bar{v}_r(r) = \frac{r}{h} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{(\rho_A + \rho_B)}. \quad (3.25)$$

Таким образом, среднее по высоте значение радиальной скорости пропорционально расстоянию до оси z : $\bar{v}_r(r) \sim r$.

Заметим, что соотношение (3.25) получено на основе закона сохранения массы, следовательно, надобность в уравнении непрерывности (3.24) отпадает.

Поскольку среднее по z значение v_r пропорционально r , то естественно, что значение $v_r(r, z)$ нужно искать в виде:

$$v_r(r, z) = r f(z), \quad (3.26)$$

где $f(z)$ – новая неизвестная функция, зависящая только от z . При такой форме

задания v_r , разность $\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2}$ в скобках в уравнении (3.23) автоматически

обращаются в нуль, и мы получаем:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \mu r \frac{d^2 f}{dz^2}. \quad (3.27)$$

Поскольку давление p зависит только от r , то из уравнения (3.27) следует,

что вторая производная $\frac{d^2 f}{dz^2}$ должна быть постоянной:

$$\frac{d^2 f}{dz^2} = c, \quad (3.28)$$

где c – пока неизвестная постоянная.

Решение уравнения (3.23) должно удовлетворять граничным условиям: $v_r = 0$ при $z = 0$ и $z = h$. Следовательно, и функция $f(z)$ должна удовлетворять тем же условиям:

$$f(z) = 0 \text{ при } z = 0 \text{ и } z = h. \quad (3.29)$$

Решение уравнения (3.28), удовлетворяющее граничным условиям (3.29), имеет вид:

$$f(z) = \frac{c}{2} (z^2 - hz). \quad (3.30)$$

Подставляя значение $f(z)$ в (3.26), получим:

$$v_r = \frac{c r}{2} (z^2 - hz). \quad (3.31)$$

Для определения постоянной c вычислим среднее значение $\bar{v}_r(r, z)$:

$$\bar{v}_r(r) = \frac{1}{h} \int_0^h v_r(r, z) dz = -c \frac{h^2 r}{12}. \quad (3.32)$$

Сравнивая выражения (3.25) и (3.32), находим:

$$c = -\frac{12}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B}. \quad (3.33)$$

Формула (3.31) теперь принимает вид:

$$v_r(r, z) = \frac{6 r}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} (hz - z^2), \quad 0 \leq z \leq h. \quad (3.34)$$

Вернемся теперь к уравнению (3.27). Его решение должно быть ограничено в центре круга при

$$r = 0, \quad p = p_0, \quad (3.35)$$

где p_0 – величина сдвигающего усилия, приходящегося на единицу площади.

Интегрируя уравнение (3.27) при начальных условиях (3.35), получаем:

$$p(r) = p_0 - \frac{6\mu}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} r^2.$$

Отсюда видно, что давление, необходимое для выдавливания расплава из зоны контактного плавления, возрастает пропорционально $\frac{1}{h^3}$, что физически

вполне объяснимо: при уменьшении толщины слоя жидкости резко возрастают силы трения, для преодоления которых требуются большие усилия.

Как уже говорилось выше, скорости u_1 и u_2 контактного плавления зависят от толщины h , а эта толщина – от величины сдвигающих усилий.

Для установления связи между u_1 и u_2 , и величиной h воспользуемся законом сохранения энергии.

Как известно[80], количество диссипирующей энергии E , отнесенной к единице времени и единице объема в общем виде определяется выражением:

$$E = \mu \left(2\varepsilon_1^2 + 2\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_3^2 + \theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 \right), \quad (3.36)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \frac{1}{2}\theta_1, \frac{1}{2}\theta_2, \frac{1}{2}\theta_3$ – составляющие тензора скоростей деформации:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{H_1} \frac{\partial v_1}{\partial q_1} + \frac{v_2}{H_1 H_2} \frac{\partial H_1}{\partial q_2} + \frac{v_3}{H_1 H_3} \frac{\partial H_1}{\partial q_3}, \\ \theta_1 &= \frac{1}{H_3} \frac{\partial v_2}{\partial q_3} + \frac{1}{H_2} \frac{\partial v_3}{\partial q_2} - \frac{v_2}{H_2 H_3} \frac{\partial H_2}{\partial q_3} - \frac{v_3}{H_2 H_3} \frac{\partial H_3}{\partial q_2}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

где q_1, q_2, q_3 – обобщенные координаты, v_1, v_2, v_3 составляющие скорости на оси координат, H_1, H_2, H_3 – коэффициенты Ламе.

Выражения для $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \theta_2, \theta_3$ получаются из предыдущих формул циклической перестановкой.

В случае цилиндрической системы координат $q_1 = r_1, q_2 = \theta, q_3 = z$,
 $v_1 = v_r, v_2 = v_\theta, v_3 = v_z, H_r = 1, H_\theta = r, H_z = 1$.

В нашем случае, составляющие скорости $v_2 = v_\theta = 0, v_3 = v_z = 0$. Тогда из (3.27) получаем:

$$\varepsilon_1 = \frac{\partial v_r}{\partial r}, \quad \varepsilon_2 = \frac{v_r}{r}, \quad \varepsilon_3 = 0, \quad \theta_1 = 0, \quad \theta_2 = \frac{\partial v_r}{\partial z}, \quad \theta_3 = 0.$$

Подставляя эти значения в (3.37), будем иметь:

$$E = \mu \left[2 \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + 2 \left(\frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \right]. \quad (3.38)$$

Воспользовавшись формулой (3.34), получаем:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{6}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} (hz - z^2); \quad \theta_2 = \frac{6}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} (h - 2z).$$

При этом выражение (3.36), принимает вид:

$$E = \frac{36\mu}{h^6} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2 \left[4(hz - z^2)^2 + r^2(h - 2z)^2 \right]. \quad (3.39)$$

Количество Q диссипируемой энергии в единицу времени в объеме, занятом течением жидкости между двумя круглыми пластинками, получается интегрированием выражения (3.39) по объему, занятому жидкостью:

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^R \int_0^h E 2\pi r dr dz = \\ &= \frac{72\pi\mu}{h^6} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2 \int_0^h \int_0^R \left[4(hz - z^2)^2 + r^2(h - 2z)^2 \right] r dr dz = \\ &= \frac{12\pi\mu R^4}{h^3} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2 \left(1 + \frac{132}{30} \frac{h^2}{R^2} \right). \end{aligned}$$

Поскольку отношение $\frac{h}{R} \ll 1$, то отсюда имеем:

$$Q = \frac{12\pi\mu R^4}{h^3} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2.$$

В случае стационарного течения жидкости количество Q диссипируемой энергии в единицу времени равно работе, совершаемой силами F_1 и F_2 , приложенными к торцам цилиндров. Учитывая, что $F_1 = F_2 = F$, эта работа будет равна $F(u_1 + u_2)$. Таким образом, приходим к равенству

$$F(u_1 + u_2) = \frac{12\pi\mu R^4}{h^3} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2,$$

откуда

$$h = \left[\frac{12\pi\mu R^4}{F(u_1 + u_2)} \right]^{\frac{1}{3}} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.40)$$

Формула (3.40) дает искомую связь между толщиной жидкой прослойки между контактирующими образцами и сдавливающим усилием в процессе контактного плавления.

В работе [62] увеличение скорости контактного плавления в системе висмут – свинец достигалось приложением значительной нагрузки $F = (0 \div 18) \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ к контактируемым образцам. Кроме того, образцы вращались друг относительно друга.

Образцы готовились из чистых металлов (Bi, Pb) и имели цилиндрическую форму диаметром 6 мм и высотой 20 мм. Нижний крепился неподвижно, верхний центрировался относительно нижнего и через шток-держатель был связан с валом крутящего мотора. К штоку прикладывалась сжимающая сила. Опыты показали, что даже при больших скоростях вращения верхнего образца и больших давлениях, температура после начала процесса плавления падает только на $0,5 - 1^\circ\text{C}$, т.е. значительного охлаждения за счет плавления или разогрева образцов за счет трения не происходит.

При равномерном вращении верхнего цилиндра с угловой скоростью ω_0 касательная составляющая скорости v_θ удовлетворяет уравнению (3.24).

Решение уравнения (3.24) будем искать в виде:

$$v_\theta(r, z) = r \omega(z),$$

где $\omega(z)$ неизвестная функция от z . При этом, последние слагаемые в (3.24) взаимно уничтожаются, и мы приходим к уравнению:

$$\frac{d^2\omega}{dz^2} = 0,$$

откуда

$$\omega = C_1 z + C_2,$$

где C_1 и C_2 – постоянные интегрирования.

При $z=0$ скорость v_θ обращается в нуль, а при $z=h$ $v_\theta = r \omega_0$.

Следовательно, $\omega(0) = 0$; $\omega(h) = \omega_0$, и мы получаем: $\omega = \frac{\omega_0 z}{h}$. Решение уравнения

(3.24) принимает вид:

$$v_\theta(r, z) = \frac{r \omega_0}{h} z.$$

Энергия Q' , диссипируемая за счет вращения цилиндра в единицу времени в объеме, занятом жидкостью, будет равна:

$$Q' = \mu \int_0^R \int_0^h \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) 2\pi r \, dr \, dz = \frac{2 \pi R^3 \omega_0^2 \mu}{3h}.$$

Эта энергия равна работе, совершаемой крутящим моментом M , приложенным к верхнему цилиндру, в единицу времени:

$$M \omega_0 = \frac{2 \pi R^3 \omega_0^2 \mu}{3h},$$

откуда

$$M = \frac{2 \pi R^3 \omega_0 \mu}{3h},$$

т.е. $M \sim \frac{1}{h}$: с уменьшением толщины жидкой прослойки крутящий момент возрастает.

Опыты, проведенные в [62], показали, что увеличивая силу давления F и угловую скорость вращения верхнего цилиндра, можно существенно ускорить скорость контактного плавления. Максимальные скорости плавления в этих опытах были порядка 1 мм/с.

Такое резкое увеличение скорости контактного плавления, вызываемое вращением одного из контактирующих цилиндров относительно другого, объясняется следующим образом.

Вблизи температуры плавления металлы приобретают пластичность, и уже под влиянием сравнительно небольших скалывающих напряжений на отдельных участках, по которым осуществляется реальный контакт, могут вырываться

частицы с поверхности металла, размеры которых зависят от силы вязкого трения и от скорости скольжения одного слоя относительно другого, т. е. от скалывающих напряжений и интенсивности действия этих напряжений. При этом с рыхлой поверхности металла могут вырываться микрочастицы с размерами порядка $10^{-5} - 10^{-4}$ см, которые, попадая в расплав, быстро плавятся (в течение времени порядка $\frac{\ell^2}{D} = 10^{-2} - 10^{-3}$ с, где ℓ – линейный размер частичек, D – коэффициент диффузии в металле).

Таким образом, скорость контактного плавления увеличивается за счет механического воздействия.

3.3. Расчет концентрационного распределения в жидкой прослойке

Вернемся теперь к равенствам (3.14) и (3.15). Подставим в формулы (3.16) и (3.17) значения $v_r(R, z)$, $n_{\text{ж}}^{(a)}(z)$, $n_{\text{ж}}^{(b)}(z)$, определяемые выражениями:

$$v_r(R, z) = \frac{6R}{h^3} \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} (hz - z^2), \quad 0 \leq z \leq h,$$

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(z) = A_3 + B_3 \exp\left(\frac{u_1 z}{D_{\text{ж}}^{(a)}}\right);$$

$$n_{\text{ж}}^{(b)}(z) = A_3' + B_3' \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_{\text{ж}}^{(b)}}\right)$$

$0 \leq z \leq h.$

При этом получаем:

$$I_1 = \frac{18S}{h^3} A \int_0^h (hz - z^2) \left[A_3 + B_3 \exp\left(\frac{u_1 z}{D_{\text{ж}}^{(a)}}\right) \right] dz,$$

$$I_2 = \frac{18S}{h^3} A \int_0^h (hz - z^2) \left[A_3' + B_3' \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_{\text{ж}}^{(B)}}\right) \right] dz,$$

где $A = \frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B}$.

Воспользовавшись формулами:

$$\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1); \quad \int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right),$$

будем иметь:

$$I_1 = 18S \left[\frac{1}{6} A_3 + B_3 f_1(x_1) \right], \quad I_2 = 18S \left[\frac{1}{6} A_3' + B_3' f_2(x_2) \right], \quad (3.41)$$

где

$$x_1 = \frac{u_1 h}{D_{\text{ж}}^{(a)}}, \quad x_2 = \frac{u_2 h}{D_{\text{ж}}^{(B)}}, \quad (3.42)$$

$$f_1(x_1) = \frac{1}{x_1^2} (1 + e^{x_1}) + \frac{2}{x_1^3} (1 - e^{x_1});$$

$$f_2(x_2) = \frac{1}{x_2^2} (1 + e^{-x_2}) - \frac{2}{x_2^3} (1 - e^{-x_2}).$$

С учетом равенств (3.41) и (3.42) уравнения (3.14) и (3.15) принимают вид:

$$u_1 n_A^0 = 18A \left[\frac{1}{6} A_3 + B_3 f_1(x_1) \right] - B_3 u_1 e^{x_1};$$

$$u_2 n_B^0 = 18A \left[\frac{1}{6} A_3' + B_3' f_2(x_2) \right] - B_3' u_2 e^{x_2}. \quad (3.43)$$

Условия (3.13) приводят к соотношениям:

$$u_1 (A_3' + B_3') = -u_2 B_3',$$

$$u_2 (A_3 + B_3 e^{x_1}) = -u_1 B_3 e^{x_1},$$

откуда

$$A_3' = -\left(1 + \frac{u_2}{u_1}\right) B_3', \quad A_3 = -\left(1 + \frac{u_1}{u_2}\right) e^{x_1} B_3.$$

Подставляя эти значения в (3.43), найдем:

$$A_3 = \frac{n_A^0}{F_1(x_1)} \left(1 + \frac{u_1}{u_2}\right) e^{x_1}; \quad B_3 = -\frac{n_A^0}{F_1(x_1)};$$

$$A_3' = \frac{n_B^0}{F_2(x_2)} \left(1 + \frac{u_2}{u_1}\right); \quad B_3' = -\frac{n_B^0}{F_2(x_2)},$$

где

$$F_1(x_1) = \frac{18A}{u_1} \left[\frac{1}{6} \left(1 + \frac{u_1}{u_2}\right) e^{x_1} - f_1(x_1) \right] + e^{x_1}, \quad (3.44)$$

$$F_2(x_2) = \frac{18A}{u_2} \left[\frac{1}{6} \left(1 + \frac{u_2}{u_1}\right) - f_2(x_2) \right] + 1. \quad (3.45)$$

Таким образом, формулы, описывающие концентрационное распределение атомов в эвтектическом расплаве между контактирующими кристаллами, принимают вид:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(z) = \frac{n_A^0}{F_1(x_1)} \left[\left(1 + \frac{u_1}{u_2}\right) \exp(x_1) - \exp\left(\frac{u_1 z}{D_{\text{ж}}^{(a)}}\right) \right], \quad 0 \leq z \leq h, \quad (3.46)$$

$$n_{\text{ж}}^{(b)}(z) = \frac{n_B^0}{F_2(x_2)} \left[\left(1 + \frac{u_2}{u_1}\right) - \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_{\text{ж}}^{(b)}}\right) \right], \quad 0 \leq z \leq h. \quad (3.47)$$

При проведении опытов по контактному плавлению в стационарном режиме единственными измеримыми величинами являются скорости u_1 и u_2 перемещения границ фазового превращения, а коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ нам заранее не известны. Толщина h жидкой прослойки зависит как от u_1 и u_2 , так и от усилий, сдавливающих кристаллы А и В и площади S их контакта. Стационарный режим контактного плавления со скоростями плавления u_1 и u_2 осуществляется при определенных соотношениях между этими параметрами.

Нашей задачей является определение коэффициентов диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$, а также толщины прослойки h , если известны u_2 , S и сдвливающее усилие.

Для определения параметров x_1 и x_2 , фигурирующих в формулах (3.46) и (3.47) воспользуемся диаграммой состояния. На линиях ликвидуса имеют место соотношения:

$$n_{\text{ж}}^{(a)}(0) = \frac{1 - C_A}{C_A} n_{\text{ж}}^{(b)}(0); \quad n_{\text{ж}}^{(b)}(h) = \frac{1 - C_B}{C_B} n_{\text{ж}}^{(a)}(h). \quad (3.48)$$

С учетом формул (3.46) и (3.47) соотношения (3.48) принимают вид:

$$\frac{n_A^0}{F_1(x_1)} \left[\left(1 + \frac{u_1}{u_2} \right) e^{x_1} - 1 \right] = \frac{1 - C_A}{C_A} \frac{n_B^0}{F_2(x_2)} \frac{u_2}{u_1}, \quad (3.49)$$

$$\frac{n_B^0}{F_2(x_2)} \left[\left(1 + \frac{u_2}{u_1} \right) - e^{-x_2} \right] = \frac{1 - C_B}{C_B} \frac{n_A^0}{F_1(x_1)} \frac{u_1}{u_2} e^{x_1}. \quad (3.50)$$

Перемножая равенства (3.49) и (3.50), получим:

$$\left[\left(1 + \frac{u_1}{u_2} \right) - e^{x_1} \right] \left[\left(1 + \frac{u_2}{u_1} \right) - e^{-x_2} \right] = \frac{(1 - C_A)(1 - C_B)}{C_A C_B},$$

откуда

$$x_1 = \ln \left[1 + \frac{u_1}{u_2} - \frac{(1 - C_A)(1 - C_B)}{C_A C_B} \frac{1}{1 + \frac{u_2}{u_1} - e^{-x_2}} \right]. \quad (3.51)$$

Из уравнения (3.50) имеем:

$$x_2 = \ln \left[\frac{n_B^0}{n_A^0} + \frac{F_1(x_1)}{F_2(x_2)} \frac{C_B}{1 - C_B} \frac{u_2}{u_1} \frac{\left(1 + \frac{u_2}{u_1} \right) e^{-x_2} - 1}{e^{x_1}} \right]. \quad (3.52)$$

Таким образом, мы получили систему двух трансцендентных уравнений относительно неизвестных x_1 и x_2 . Уравнение (3.51) разрешено относительно

известной x_1 , а уравнение (3.52) – относительно x_2 . Такая форма записи позволяет непосредственно решать систему уравнений методом итерации.

Пусть x_1^* и x_2^* – корни уравнений (3.51) и (3.52). Тогда формулы (3.42) принимают вид:

$$x_1^* = \frac{u_1 h}{D_{\text{ж}}^{(a)}}, \quad x_2^* = \frac{u_2 h}{D_{\text{ж}}^{(b)}},$$

откуда

$$D_{\text{ж}}^{(a)} = \frac{u_1 h}{x_1^*}, \quad D_{\text{ж}}^{(b)} = \frac{u_2 h}{x_2^*}, \quad (3.53)$$

где h определяется формулой (3.40).

Формулы (3.53) служат основой для определения коэффициентов диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ методом контактного плавления в стационарном режиме.

Пусть контактное плавление в установившемся режиме осуществляется при температуре $T_1 > T_{\text{эв}}$. Обозначим через $u_1^{(1)}$ и $u_2^{(1)}$ соответствующие скорости контактного плавления, которые легко определяются. Корни уравнений (3.51) и (3.52) обозначим через $\bar{x}_1^{(1)}$ и $\bar{x}_2^{(1)}$. Из опыта также определяется толщина $h^{(1)}$ жидкой прослойки.

Пусть этот же опыт повторяется уже при более высокой температуре T_2 ; соответствующие величины имеют значение $u_1^{(2)}$, $u_2^{(2)}$, $\bar{x}_1^{(2)}$, $\bar{x}_2^{(2)}$, $h^{(2)}$.

Как и раньше, температурная зависимость коэффициентов диффузии имеет вид:

$$D_{\text{ж}}^{(a)}(T) = A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right), \quad D_{\text{ж}}^{(b)}(T) = B \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right).$$

Отсюда имеем:

$$D_{\text{ж}}^{(a)}(T_1) = A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT_1}\right), \quad D_{\text{ж}}^{(a)}(T_2) = A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT_2}\right),$$

или

$$\frac{u_1^{(1)} h^{(1)}}{\bar{x}_1^{(1)}} = A \exp\left(-\frac{Q_A}{R T_1}\right), \quad \frac{u_1^{(2)} h^{(2)}}{\bar{x}_1^{(2)}} = A \exp\left(-\frac{Q_A}{R T_2}\right). \quad (3.54)$$

Поделив второе соотношение на первое, получаем:

$$\frac{u_1^{(2)} h^{(2)} \bar{x}_1^{(1)}}{u_1^{(1)} h^{(1)} \bar{x}_1^{(2)}} = \exp\left[\left(-\frac{Q_A}{R T_2}\right)\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\right],$$

откуда находим:

$$Q_A = \frac{R T_1}{\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)} \ln \left(\frac{u_1^{(2)} h^{(2)} \bar{x}_1^{(1)}}{u_1^{(1)} h^{(1)} \bar{x}_1^{(2)}} \right). \quad (3.55)$$

Из первого уравнения (3.54) имеем:

$$A = \frac{u_1^{(1)} h^{(1)}}{\bar{x}_1^{(1)}} \exp\left(-\frac{Q_A}{R T_1}\right) = \frac{u_1^{(1)} h^{(1)}}{\bar{x}_1^{(1)}} \exp\left[\ln \left(\frac{u_1^{(2)} h^{(2)} \bar{x}_1^{(1)}}{u_1^{(1)} h^{(1)} \bar{x}_1^{(2)}} \right) \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\right],$$

или

$$A = \frac{u_1^{(1)} h^{(1)}}{\bar{x}_1^{(1)}} \left(\frac{u_1^{(2)} h^{(2)} \bar{x}_1^{(1)}}{u_1^{(1)} h^{(1)} \bar{x}_1^{(2)}} \right)^{\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}. \quad (3.56)$$

Выражения (3.55) и (3.56) определяют параметры диффузии атомов a в расплаве.

Для атомов b в расплаве имеем:

$$D_{\text{ж}}^{(b)}(T_1) = B \exp\left(-\frac{Q_B}{R T_1}\right), \quad D_{\text{ж}}^{(b)}(T_2) = B \exp\left(-\frac{Q_B}{R T_2}\right),$$

или

$$\frac{u_2^{(1)} h^{(1)}}{\bar{x}_2^{(1)}} = B \exp\left(-\frac{Q_B}{R T_1}\right), \quad \frac{u_2^{(2)} h^{(2)}}{\bar{x}_2^{(2)}} = B \exp\left(-\frac{Q_B}{R T_2}\right).$$

Отсюда получаем:

$$Q_B = \frac{R T_1}{\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)} \ln \left(\frac{u_2^{(2)} h^{(2)} \bar{x}_2^{(1)}}{u_2^{(1)} h^{(1)} \bar{x}_2^{(2)}} \right). \quad (3.57)$$

Для коэффициента В получаем следующее выражение:

$$B = \frac{u_2^{(1)} h^{(1)}}{\bar{x}_2^{(1)}} \left(\frac{u_2^{(2)} h^{(2)} \bar{x}_2^{(1)}}{u_2^{(1)} h^{(1)} \bar{x}_2^{(2)}} \right). \quad (3.58)$$

Выражения (3.57) и (3.58) определяют диффузионные константы атомов *в* в расплаве.

Таким образом, сравнительно простыми опытами могут быть определены диффузионные константы атомов *а* и атомов *в* в эвтектическом расплаве. Зная эти константы, коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ могут быть определены при любой температуре.

3.4. Концентрационное распределение в твердых фазах

С учетом условий (3.11) из равенств (3.9) и (3.10) получаем:

$$n_A^{(a)}(z) = n_A^0 + B_1 \exp\left(\frac{u_1 z}{D_A^{(a)}}\right), \quad -\infty < z \leq 0 \quad (3.59)$$

$$n_A^{(a)}(z) = B_1 \exp\left(\frac{u_1 z}{D_A^{(b)}}\right),$$

$$n_B^{(b)}(z) = n_B^0 + B_1' \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_B^{(b)}}\right), \quad h \leq z \leq \infty. \quad (3.60)$$

$$n_B^{(b)}(z) = B_2' \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_B^{(a)}}\right),$$

Полагая приближенно коэффициенты разделения k_1, k_2, k_3, k_4 равными единице, можем записать:

$$\begin{aligned} n_A^{(a)}(0) &= n_{\text{ж}}^{(a)}(0), & n_A^{(B)}(0) &= n_{\text{ж}}^{(B)}(0), \\ n_B^{(B)}(h) &= n_{\text{ж}}^{(B)}(h), & n_B^{(a)}(h) &= n_{\text{ж}}^{(a)}(h). \end{aligned}$$

Воспользовавшись формулами (3.46) – (3.47) и (3.59) – (3.60), получаем:

$$n_A^0 + B_1 = \frac{n_A^0}{F_1(x_1^*)} \left[\left(1 + \frac{u_1}{u_2} \right) \exp(x_1^*) - 1 \right],$$

откуда

$$B_1 = -n_A^0 \left[1 - \frac{\left(1 + \frac{u_1}{u_2} \right) \exp(x_1^*) - 1}{F_1(x_1^*)} \right],$$

$$B_2 = \frac{n_B^0}{F_2(x_2^*)} \frac{u_2}{u_1},$$

$$n_B^0 + B_1' \exp\left(-\frac{u_2 h}{D_B^{(B)}}\right) = \frac{n_B^0}{F_2(x_2^*)} \left[\left(1 + \frac{u_2}{u_1} \right) - \exp\left(-\frac{u_2 h}{D_{\text{ж}}^{(B)}}\right) \right],$$

откуда

$$B_1' = -n_B^0 \left[1 - \frac{1 + \frac{u_1}{u_2} - \exp(-x_2^*)}{F_2(x_2^*)} \right] \exp(-x_2^*),$$

$$B_2' \exp\left(-\frac{u_2 h}{D_B^0}\right) = \frac{n_A^0}{F_1(x_1^*)} \frac{u_1}{u_2} \exp(x_1^*),$$

откуда

$$B_2' = \frac{n_A^0}{F_1(x_1^*)} \frac{u_1}{u_2} \exp(x_1^*) \exp(x_2^*).$$

В этих формулах $F_1(x_1^*)$, $F_2(x_2^*)$ – значения $F_1(x_1)$ и $F_2(x_2)$, определяемые формулами (3.44) и (3.45) при $x_1 = x_1^*$ и $x_2 = x_2^*$, где x_1^* , x_2^* – корни системы уравнений (3.51) и (3.52).

Формулы (3.59) и (3.60), определяющие концентрационное распределение атомов в сплавах А и В, теперь принимают вид:

$$n_A^{(a)}(z) = n_A^0 \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\left(1 + \frac{u_1}{u_2}\right) \exp(x_1^*) - 1}{F_1(x_1^*)} \right] \exp\left(\frac{u_1 z}{D_A^{(a)}}\right) \right\}, \quad -\infty < z \leq 0, \quad (3.61)$$

$$n_A^{(b)}(z) = \frac{n_B^0}{F_2(x_2^*)} \frac{u_2}{u_1} \exp\left(\frac{u_1 z}{D_A^{(b)}}\right), \quad -\infty < z \leq 0, \quad (3.62)$$

$$n_B^{(b)}(z) = n_B^0 \left\{ 1 - \left[\frac{1 + \frac{u_1}{u_2} - \exp(-x_2^*)}{F_2(x_2^*)} \right] \exp(x_2^*) \right\} \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_B^{(b)}}\right), \quad (3.63)$$

$$n_B^{(a)}(z) = \frac{n_A^0}{F_1(x_1^*)} \frac{u_1}{u_2} \exp(x_1^*) \exp(x_2^*) \exp\left(-\frac{u_2 z}{D_B^{(a)}}\right). \quad (3.64)$$

На рисунке 3.4 схематически показано концентрационное распределение в сплавах А и В и в эвтектическом расплаве.

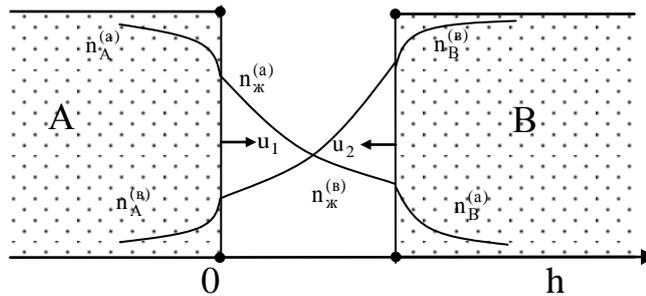


Рисунок 3.4 – Концентрационное распределение атомов в сплавах А и В и в расплаве при стационарном режиме контактного плавления

Как следует из формул (3.62) и (3.63), толщины $\delta_A^{(b)}$ и $\delta_B^{(a)}$ диффузионных слоев в сплавах А и В на границах фазового превращения, в которых концентрации атомов убывают в e раз, определяются формулами:

$$\delta_A^{(B)} = \frac{D_A^{(B)}}{u_1}, \quad \delta_B^{(A)} = \frac{D_B^{(A)}}{u_2}.$$

В отличие от случая контактного плавления в нестационарном режиме, величины $\delta_A^{(B)}$ и $\delta_B^{(A)}$ все время сохраняются неизменными, причем они существенно меньше, чем соответствующие величины при нестационарном режиме плавления. Основная масса примесных атомов в сплавах сосредотачивается в тонком поверхностном слое.

Из формул (3.61) и (3.64) также следует, что основной спад концентрации собственных атомов на границах фазового превращения происходит в тонких

слоях, имеющих толщину порядка $\delta_A^{(a)} = \frac{D_A^{(a)}}{u_1}$ и $\delta_B^{(b)} = \frac{D_B^{(b)}}{u_2}$.

Таким образом, при прочих равных условиях увеличение сдвливающих усилий приводит к увеличению скоростей контактного плавления, а следовательно, к уменьшению толщин диффузионных слоев.

3.5. Зависимость скоростей контактного плавления кристаллов от сдвливающего усилия и от площади соприкосновения

Установим зависимость скоростей u_1 и u_2 контактного плавления кристаллов А и В от величины F сдвливающего усилия и от радиуса R цилиндрических образцов, образующих эвтектическую пару. При этом предполагается, что корни \bar{x}_1 , \bar{x}_2 уравнений (3.51)–(3.52) и коэффициенты диффузии $D_{\text{ж}}^{(a)}$ и $D_{\text{ж}}^{(b)}$ нам известны. Для этой цели воспользуемся соотношением:

$$(u_1 + u_2) F = \frac{12\pi\mu R^4}{h^3} \left(\frac{u_1 \rho_A + u_2 \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2.$$

Запишем его в виде:

$$\left(1 + \frac{u_1}{u_2} \right) F = \frac{12\pi\mu R^4}{h^3} u_2 \left(\frac{\frac{u_1}{u_2} \rho_A + \rho_B}{\rho_A + \rho_B} \right)^2. \quad (3.65)$$

Из соотношений (3.53) имеем:

$$h = \frac{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}}{u_1}, \quad \frac{u_1}{u_2} = \frac{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}}{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}}. \quad (3.66)$$

Подставляя выражения (3.66) в равенство (3.65), получим:

$$\left(1 + \frac{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}}{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}} \right) F = \frac{12\pi\mu R^4}{\left(\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)} \right)^3} u_2^4 \left(\frac{\frac{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}}{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}} + \frac{\rho_B}{\rho_A}}{1 + \frac{\rho_B}{\rho_A}} \right)^2,$$

откуда

$$u_2 = \frac{1}{R} \left[\frac{\left(\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)} \right)^3}{12\pi\mu \left(1 + \frac{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}}{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}} \right) F} \right]^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\frac{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}}{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}} + \frac{\rho_B}{\rho_A}}{1 + \frac{\rho_B}{\rho_A}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.67)$$

Совершая круговую перестановку, получаем:

$$u_1 = \frac{1}{R} \left[\frac{\left(\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)} \right)^3}{12\pi\mu \left(1 + \frac{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}}{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}} \right) F} \right]^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\frac{\bar{x}_2 D_{\text{ж}}^{(B)}}{\bar{x}_1 D_{\text{ж}}^{(a)}} + \frac{\rho_A}{\rho_B}}{1 + \frac{\rho_A}{\rho_B}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.68)$$

Формулы (3.67) и (3.68) решают поставленную задачу. Из этих формул следует, что $u_1 \sim D_{\text{ж}}^{(a)\frac{3}{4}}$, $u_2 \sim D_{\text{ж}}^{(B)\frac{3}{4}}$, тогда, как в случае контактного плавления в

нестационарном режиме $u_1 \sim D_{\text{ж}}^{(a)\frac{1}{2}}$, $u_2 \sim D_{\text{ж}}^{(b)\frac{1}{2}}$. Кроме того, скорости контактного плавления u_1 и u_2 обратно пропорциональны корню квадратному из площади соприкосновения кристаллов. Влияние сдвигающего усилия F на скорости контактного плавления слабее (u_1 и u_2 пропорциональны $\frac{1}{F^4}$), чем влияние сдвигающего усилия. Все эти выводы могут быть проверены экспериментально.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Впервые сформулирована в замкнутом виде задача о контактном плавлении тел в стационарном режиме, в которой учитывается механическое выдавливание расплава из зоны контактного плавления.
2. Получено концентрационное распределение атомов контактирующих металлов в твердых фазах и в расплаве в зависимости от фиксированной толщины жидкой прослойки и коэффициентов диффузии в различных фазах, а также скорости контактного плавления.
3. Решена новая гидродинамическая задача о распределении скорости течения жидкости между круглыми пластинками, имитирующими жидкую прослойку между контактирующими телами, при выдавливании вязкой жидкости из зоны контактного плавления двух цилиндрических тел, прижимающихся друг к другу внешним сдвигающим усилием.
4. Предложен новый метод определения парциальных коэффициентов диффузии в расплаве методом контактного плавления в стационарном режиме. Разработан алгоритм определения параметров диффузии атомов в расплаве.

5. Установлена зависимость скорости контактного плавления в стационарном режиме от величины сдвигающего усилия, приложенного к торцам цилиндров, и от площади соприкосновения кристаллов, образующих эвтектическую пару.

ГЛАВА 4. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ В НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

4.1. Особенности возникновения промежуточных фаз в некоторых эвтектических системах

Эвтектические системы, как известно, характеризуются тем, что разнородные кристаллические тела, находящиеся в контакте, при повышении температуры, начинают плавиться до достижения температуры плавления менее тугоплавкого кристалла, т.е. контактирующие тела плавятся при температуре эвтектики, которая ниже, чем температуры плавления каждого из отдельно взятых компонентов системы. Однако в ряде работ [91-95] обнаружено, что для некоторых систем контактное плавление чистых веществ А и В, образующих эвтектику, происходит при температуре $T_{\text{Э}}^{\text{М}}$, более низкой, чем температуры плавления эвтектик в данной системе. Такое явление наблюдалось лишь при раздельном нагреве веществ А и В, и приведении их в контакт после того, как достигнута температура $T_{\text{Э}}^{\text{М}}$. При медленном же нагреве соприкасающихся кристаллов А и В контактное плавление происходило при обычной эвтектической температуре. В работе [92] также установлено, что образовавшаяся после соприкосновения образцов при температуре $T_{\text{Э}}^{\text{М}}$ тонкая прослойка жидкой фазы не увеличивается по толщине даже при продолжительной выдержке. Эффект контактного плавления при пониженной температуре получил название «метастабильного контактного плавления», а впоследствии ΔT -эффекта.

Контактное плавление при пониженной температуре обнаружено в ряде систем. Ниже данные некоторых авторов сведены в виде таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Эвтектические пары с ΔT -эффектами

Система	Cd–Sb [92]	Bi–Tl [93]	Al–Te [94]	χ
T_3^M °C	242	196	403	300
T_3 °C	290	266	414	340

Из данных таблицы видно, что понижение температуры плавления в некоторых эвтектических системах составляет от 10 до 70°C; существуют системы, где это понижение может превышать 100°C.

Когда же в контакт приводятся образцы, нагретые отдельно до температуры, несколько превышающей температуру эвтектик, в некоторых системах перед началом контактного плавления в прослойке между кристаллами сначала появляется тонкий слой жидкой фазы одного из контактирующих кристаллов, затем начинается процесс контактного плавления, при котором оба кристалла одновременно плавятся.

Оба эти явления выходят за рамки обычного представления о природе контактного плавления и вызывают большие споры у специалистов.

Были предприняты попытки теоретического объяснения ΔT -эффекта. В основе представления авторов [96] лежит диффузионная гипотеза о механизме контактного плавления, согласно которой начальная стадия плавления обусловлена предшествующей взаимной диффузией компонентов и образованием в поверхностных слоях кристаллов легкоплавких твердых растворов. Согласно представлениям авторов [87], непосредственной причиной контактного плавления при пониженной температуре является образование вместо промежуточной фазы сильно пересыщенных метастабильных твердых растворов, которые затем распадаются с образованием твердых и жидких фаз. Такое представление разделяют также авторы работ [91, 94, 96], в которых изучается кинетика распада метастабильного состояния, возникающего в зоне контакта кристаллов, а в работе

[97] предложена некоторая модификация диффузионной теории в начальной стадии контактного плавления.

Однако во всех указанных выше исследованиях остается непонятным физический механизм возникновения метастабильного состояния при контактировании разнородных кристаллов, образующих эвтектическую систему.

Против диффузионной теории контактного плавления категорически выступает автор публикаций [7, 98, 99], в которых выдвигается ряд возражений, которые якобы опровергают основы этой теории. Вместе с тем сформулирована гипотеза, в основе которой лежит представление об определяющей роли межатомного взаимодействия на микроучастках истинного контакта соприкасающихся кристаллов (веществ, образующих эвтектическую систему).

На микроучастках в результате образования связей между разноименными частичками происходит "схватывание" кристаллов, образуется единая двухфазная система [98].

В работе [100] опровергаются все возражения, выдвинутые автором [7, 98, 99], против диффузионной теории контактного плавления и обсуждаются различные аспекты проблемы возникновения ΔT -эффекта. В [101-103] предпринята попытка вычисления ΔT -эффекта и состава образующейся жидкой фазы на основе модели, являющейся неудачной с точки зрения автора [100], в которой учитываются парные взаимодействия в зоне контакта двух металлов.

Таким образом, проблема образования жидкой фазы в начальной стадии контактного плавления остается актуальной и до сих пор не решенной. Ниже на основе конкретных расчетов нами предпринята попытка решения этой проблемы.

4.2. Решение одной диффузионной задачи

Наш подход к решению этой проблемы основывается на решении одной диффузионной задачи, возникающей при приведении в контакт двух разнородных металлов [104, 105].

Пусть в момент времени $t = 0$ приводятся в соприкосновение друг с другом два металлических стержня, состоящих из атомов a и атомов b , которые были нагреты отдельно до температуры T , находящейся ниже температуры эвтектики T_{\ominus} . После соприкосновения кристаллов атомы кристалла A интенсивно диффундируют в кристалл B , а атомы кристалла B – в кристалл A . На рисунке 4.1 схематически показано концентрационное распределение атомов в кристаллах A и B : плоскость $x = 0$ совпадает с плоскостью контакта кристаллов.

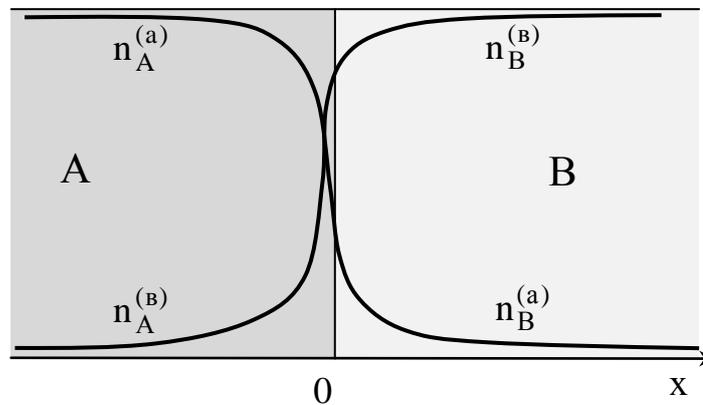


Рисунок 4.1 – Концентрационное распределение атомов в кристаллах A и B

Предполагается, что металлические стержни являются достаточно длинными, чтобы можно было пренебрегать влиянием концов стержней на процессы диффузии за время проведения эксперимента. При этих условиях система уравнений, описывающих процессы диффузии и самодиффузии в кристаллах A и B , можно записать в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_A^{(a)}}{\partial t} = D_A^{(a)} \frac{\partial^2 n_A^{(a)}}{\partial x^2}, \quad -\infty < x < 0, \\ \frac{\partial n_B^{(a)}}{\partial t} = D_B^{(a)} \frac{\partial^2 n_B^{(a)}}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \infty, \\ \frac{\partial n_B^{(b)}}{\partial t} = D_B^{(b)} \frac{\partial^2 n_B^{(b)}}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \infty, \\ \frac{\partial n_A^{(b)}}{\partial t} = D_A^{(b)} \frac{\partial^2 n_A^{(b)}}{\partial x^2}, \quad -\infty < x < 0, \end{array} \right. \quad (4.1)$$

где $n_A^{(a)}$, $n_A^{(b)}$ – объемные концентрации атомов a и b в кристалле А, $n_B^{(b)}$ и $n_B^{(a)}$ – объемные концентрации тех же атомов в кристалле В; $D_A^{(a)}$, $D_B^{(a)}$, $D_B^{(b)}$, $D_A^{(b)}$ – соответствующие коэффициенты диффузии.

Решение системы уравнений (4.1) будем искать в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_A^{(a)}(x, t) = A_1 + B_1 \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(a)} t}} \right), \quad -\infty < x < 0, \\ n_B^{(a)}(x, t) = A_2 + B_2 \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(a)} t}} \right), \quad 0 < x < \infty, \\ n_B^{(b)}(x, t) = A_1' + B_1' \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(b)} t}} \right), \quad 0 < x < \infty, \\ n_A^{(b)}(x, t) = A_2' + B_2' \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(b)} t}} \right), \quad -\infty < x < 0, \end{array} \right. \quad (4.2)$$

где, A_i, B_i, A_i', B_i' ($i=1,2$) – произвольные постоянные, а функция $\Phi(x)$ – интеграл ошибок:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz.$$

Сформулируем теперь граничные условия, которым должны удовлетворять решения (4.2) системы уравнений (4.1).

Концентрация собственных атомов a в кристалле А и концентрация собственных атомов b в кристалле В при достаточном удалении от контактной плоскости $x = 0$, такие же, как до соприкосновения кристаллов:

$$n_A^{(a)}(-\infty, t) = n_A^0, \quad n_B^{(b)}(\infty, t) = n_B^0, \quad (4.3)$$

где n_A^0 и n_B^0 – объемные концентрации атомов в кристаллах А и В до приведения их в контакт.

Концентрации атомов a в кристалле В и атомов b в кристалле А стремятся к нулю при удалении от плоскости контакта:

$$n_B^{(a)}(\infty, t) = 0, \quad n_A^{(b)}(-\infty, t) = 0. \quad (4.4)$$

Кроме того, на границе контакта двух сред должны выполняться условия сопряжения – непрерывность концентрации и потоков атомов:

$$n_A^{(a)}(0, t) = n_B^{(a)}(0, t), \quad n_B^{(b)}(0, t) = n_A^{(b)}(0, t), \quad (4.5)$$

$$D_A^{(a)} \left. \frac{\partial n_A^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=0} = D_B^{(a)} \left. \frac{\partial n_B^{(a)}}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (4.6)$$

$$D_B^{(b)} \left. \frac{\partial n_B^{(b)}}{\partial x} \right|_{x=0} = D_A^{(b)} \left. \frac{\partial n_A^{(b)}}{\partial x} \right|_{x=0}.$$

Из граничных условий (4.3) и (4.4) автоматически следует выполнение начальных условий:

$$n_A^{(a)} \Big|_{t=0} = n_A^0, \quad n_B^{(b)} \Big|_{t=0} = n_B^0.$$

Принимая во внимание равенства $\Phi(0) = 0$, $\Phi(\infty) = 1$, из условий (4.3) получаем:

$$A_1 + B_1 = n_A^0, \quad A_1' + B_1' = n_B^0, \quad (4.7)$$

а из условий (4.4):

$$A_2 + B_2 = 0, \quad A_2' + B_2' = 0, \quad (4.8)$$

из условий (4.5) также имеем:

$$A_1 = A_2, \quad A_1' = A_2'. \quad (4.9)$$

Производная от интеграла ошибок по x равна:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right|_{x=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}.$$

При этом из равенств (4.6) получим:

$$-\sqrt{D_A^{(a)}} B_1 = \sqrt{D_B^{(a)}} B_2, \quad -\sqrt{D_B^{(b)}} B_1' = \sqrt{D_A^{(b)}} B_2'. \quad (4.10)$$

Далее после элементарных расчетов из первых соотношений равенств (3.24)–(3.27) находим:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= n_A^0 \left(1 - \frac{\sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}} \right), & B_1 &= \frac{n_A^0}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}, \\ A_2 &= \frac{n_A^0}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}, & B_2 &= -\frac{n_A^0}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Из вторых соотношений (4.7)–(4.10) имеем:

$$\left. \begin{aligned} A_1' &= n_B^0 \left(1 - \frac{\sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}} \right), & B_1' &= \frac{n_B^0}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}, \\ A_2' &= \frac{n_B^0}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}, & B_2' &= -\frac{n_B^0}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

Выражения (4.12) получаются из выражений (4.11) круговой перестановкой индексов.

Подставляя полученные коэффициенты в (4.2), приходим к следующим формулам:

$$n_A^{(a)}(x, t) = \frac{n_A^0}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}} \left[1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \Phi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(a)} t}} \right) \right], \quad -\infty < x < 0, \quad (4.13a)$$

$$n_B^{(a)}(x, t) = \frac{n_A^0}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}} \Phi^* \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(a)} t}} \right), \quad 0 < x < \infty,$$

$$n_B^{(b)}(x, t) = \frac{n_B^0}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}} \left[1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{(a)} t}} \right) \right], \quad 0 < x < \infty, \quad (4.13б)$$

$$n_A^{(b)}(x, t) = \frac{n_B^0}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(a)}}}} \Phi^* \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_A^{(b)} t}} \right), \quad -\infty < x < 0$$

где $\Phi^*(x) = 1 - \Phi(x)$.

Из этих формул следует, что на контактной границе $x = 0$ объемные концентрации атомов равны:

$$\begin{aligned} n_A^{(a)}(0, t) = n_B^{(a)}(0, t) &= \frac{n_A^0}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}, \\ n_B^{(b)}(0, t) = n_A^{(b)}(0, t) &= \frac{n_B^0}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Таким образом, важнейшей особенностью полученных решений (4.13а), (4.13б) задачи (4.1) и (4.3)–(4.6) является то, что объемные концентрации атомов на контактной плоскости все время сохраняются постоянными, оставаясь несколько ниже, чем первоначальные их концентрации до приведения кристаллов в контакт.

На рисунке 4.2 схематически показано распределение концентрации $n_A^{(a)}$ и $n_B^{(b)}$ на контактной плоскости $x=0$ в последовательные моменты времени $t_1 < t_2 < t_3$.

Из рисунка видно, что все линии, изображающие зависимость концентрации атомов от глубины x от поверхности раздела в различные моменты времени, исходят веером из одной и той же точки.

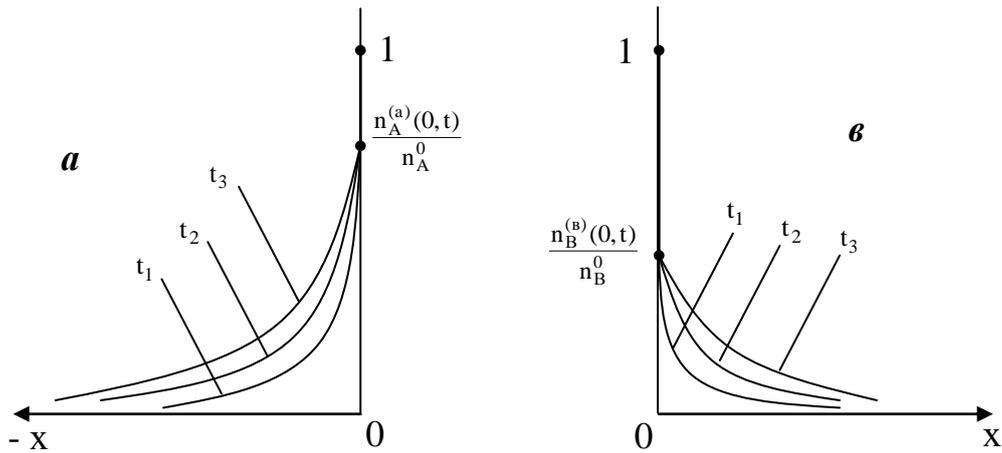


Рисунок 4.2 – Концентрационное распределение атомов a в кристалле А (a) и атомов b в кристалле В (b) в моменты времени $t_1 < t_2 < t_3$

Формулы (4.13) имеют место лишь до тех пор, пока на контактной поверхности не появится промежуточная фаза. Следовательно, для эвтектических пар, для которых имеет место ΔT -эффект, эти формулы справедливы лишь до тех пор, пока температура $T < T_3^M$. Появление жидкой прослойки в контакте между кристаллами меняет характер диффузионных процессов и постановку задачи.

4.3. Механизм возникновения промежуточной фазы

Введем следующие обозначения:

$$\varphi_A = \frac{n_A^{(B)}(0, t)}{n_A^{(A)}(0, t)}, \quad \varphi_B = \frac{n_B^{(A)}(0, t)}{n_B^{(B)}(0, t)}.$$

Воспользовавшись равенствами (4.14), отсюда получаем:

$$\varphi_A = \frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(A)}}{D_A^{(A)}}}}, \quad (4.15)$$

$$\varphi_B = \frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(A)}}{D_A^{(A)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}}}. \quad (4.16)$$

Здесь φ_A получается из φ_B круговой перестановкой индексов. Перемножая соотношения (4.15) и (4.16), будем иметь:

$$\varphi_A \cdot \varphi_B = 1. \quad (4.17)$$

В равенствах (4.15) и (4.16) коэффициенты диффузии и самодиффузии зависят от температуры T . Следовательно, φ_A и φ_B являются функциями температуры. Из этих формул следует, что, если φ_A возрастает с температурой, то в силу соотношения (4.17), функция φ_B убывает, и наоборот.

Соотношения (4.15) и (4.16) имеют место для любых пар металлов, приводящихся в контакт при любой температуре при условии, что в контактной прослойке между металлами не возникает жидкая фаза.

Если образцы металлов A и B образуют эвтектическую пару, то при температуре эвтектики T_E имеют место следующие равенства:

$$C_0 = \frac{n_A^{*(B)}}{n_A^{*(B)} + n_A^{*(a)}} = \frac{1}{1 + \frac{n_A^{*(a)}}{n_A^{*(B)}}}, \quad 1 - C_0 = \frac{n_B^{*(a)}}{n_B^{*(a)} + n_B^{*(B)}} = \frac{1}{1 + \frac{n_B^{*(B)}}{n_B^{*(a)}}},$$

где $n_A^{*(a)}$ и $n_A^{*(B)}$ – объемные концентрации атомов a и b в кристалле A ; $n_B^{*(a)}$ и $n_B^{*(B)}$ – объемные концентрации атомов a и b в кристалле B в эвтектической точке, C_0 – эвтектический состав.

Отсюда получаем:

$$\varphi_A^0 = \frac{n_A^{*(B)}}{n_A^{*(a)}} = \frac{C_0}{1 - C_0}, \quad \varphi_B^0 = \frac{n_B^{*(a)}}{n_B^{*(B)}} = \frac{1 - C_0}{C_0}, \quad (4.18)$$

причем $\varphi_A^0 \cdot \varphi_B^0 = 1$.

При приближении температуры контакта кристаллов T к температуре эвтектики $T_{\text{Э}}$ функции $\varphi_A(T)$ и $\varphi_B(T)$ приближаются к φ_A^0 и φ_B^0 , и в пределе получаем $\varphi_A(T_{\text{Э}}) = \varphi_A^0$, $\varphi_B(T_{\text{Э}}) = \varphi_B^0$. При этом, из двух равенств (4.15) и (4.16) следует одно соотношение:

$$\frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}}} = \frac{C_0}{1 - C_0}. \quad (4.19)$$

Полученное соотношение между коэффициентами диффузии и самодиффузии является характерной особенностью эвтектических систем: в эвтектической точке четыре коэффициента диффузии связаны одним соотношением, позволяющим по трем известным коэффициентам диффузии определять четвертый коэффициент диффузии. На рисунке 4.3 приводятся схематически возможные расположения кривых $\varphi_A(T)$ и $\varphi_B(T)$ при $\varphi_A^0 > \varphi_B^0$ $\left(\frac{C_0}{1 - C_0} > \frac{1 - C_0}{C_0} \right)$, из которого видно, что при возрастании функции $\varphi_A(T)$, функция $\varphi_B(T)$ убывает, и наоборот.

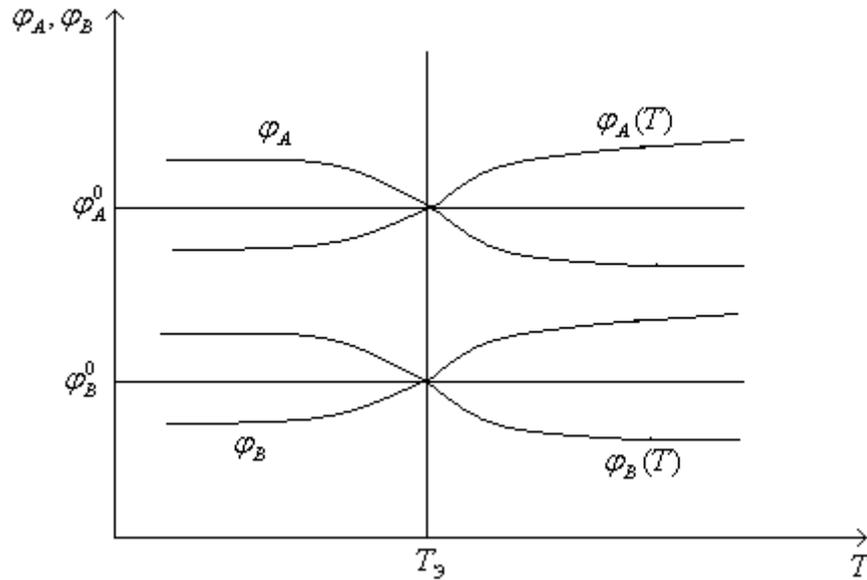


Рисунок 4.3 – Схематическое изображение возможных расположений кривых $\varphi_A(T)$ и $\varphi_B(T)$

Заметим, что функции $\varphi_A(T)$ и $\varphi_B(T)$ дают более наглядное представление о природе контактного плавления. Действительно, как было отмечено в первой главе, при проникании в кристаллическую решетку металла А одного атома кристалла В происходит ослабление внутримолекулярных связей вокруг этого атома. Проникание второго атома приводит еще к более сильному ослаблению этих связей. Продолжая этот процесс проникновения примесных атомов в структуру кристалла А, приходим к тому, что при некотором критическом соотношении между объемными концентрациями примесных атомов и собственных атомов, определяемом равенством $\varphi_A^0 = \frac{C_0}{1 - C_0}$, кристаллическая решетка металла А теряет устойчивость и разрушается, т.е. кристалл плавится.

То же самое происходит с металлом В: когда отношение концентраций φ_B достигает критического значения $\varphi_B = \varphi_B^0 = \frac{1 - C_0}{C_0}$, кристалл В начинает плавиться.

Таким образом, функции $\varphi_A(T)$ и $\varphi_B(T)$ характеризуют степень устойчивости кристаллических решеток металлов А и В при проникновении в их структуру примесных атомов.

Вернемся теперь к нашей основной задаче.

Сначала рассмотрим случай, когда образцы металлов А и В, образующих эвтектическую пару, приводятся в контакт при температуре $T < T_3$.

На рисунке 4.4 схематически изображена диаграмма состояния эвтектической системы А-В.

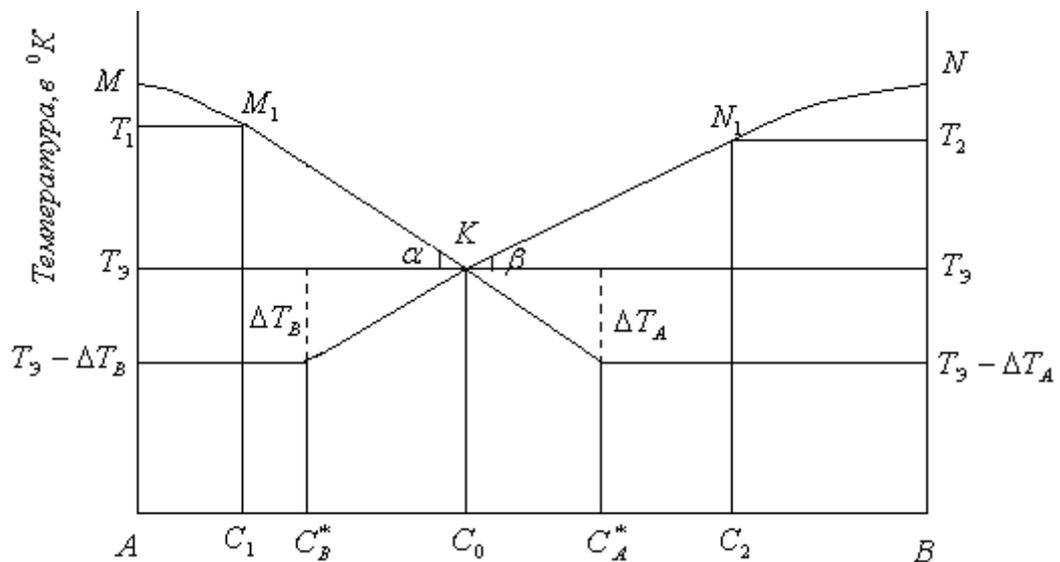


Рисунок 4.4 – Диаграмма состояния эвтектической системы А-В ($T < T_3$); пунктирные линии – продолжение линий ликвидуса в область твердого состояния

При небольших отклонениях температуры T от эвтектической температуры T_3 можно провести, как это сделано в [95], экстраполяцию линий ликвидуса A_1C и B_1C в области твердого состояния (пунктирные линии). Точкам C_A^* и C_B^* на диаграмме состояния соответствуют φ_A^* и φ_B^* , определяемые равенствами:

$$\varphi_A^* = \frac{C_B^*}{1 - C_A^*}, \quad \varphi_B^* = \frac{1 - C_B^*}{C_B^*}. \quad (4.20)$$

Пусть участки KM_1 и KN_1 линий ликвидуса приблизительно можно считать прямолинейными. Тогда, как следует из рисунка 4.4, имеют место следующие соотношения:

$$\frac{\Delta T_A}{T_1 - T_{\text{Э}}} = \frac{C_A^* - C_0}{C_0 - C_1}, \quad \frac{\Delta T_B}{T_2 - T_{\text{Э}}} = \frac{C_0 - C_B^*}{C_2 - C_0},$$

где ΔT_A и ΔT_B – предполагаемые отклонения температур равновесия кристаллов в твердых фазах от эвтектической температуры, C_1, C_2 – ликвидусные концентрации, соответствующие температурам T_1 и T_2 , которые берутся из диаграммы состояния.

Отсюда получаем:

$$C_A^* = C_0 + k_1 \Delta T_A, \quad C_B^* = C_0 - k_2 \Delta T_B,$$

где

$$k_1 = \frac{C_0 - C_1}{T_1 - T_{\text{Э}}}, \quad k_2 = \frac{C_2 - C_0}{T_2 - T_{\text{Э}}}.$$

Подставляя значения C_A^* и C_B^* в (4.20), получим:

$$\varphi_A^* = \frac{C_0 + k_1 \Delta T_A}{1 - C_0 - k_1 \Delta T_A}, \quad \varphi_B^* = \frac{1 - C_0 + k_2 \Delta T_B}{C_0 - k_2 \Delta T_B}. \quad (4.21)$$

Здесь значения φ_A^* и φ_B^* соответствуют равновесию твердых сплавов при температуре $T < T_{\text{Э}}$, а функции $\varphi_A(T)$ и $\varphi_B(T)$, определяемые равенствами (4.15) и (4.16) – реальные неравновесные значения, возникающие при приведении в контакт образцов кристалла А и кристалла В. Если окажется, что разность:

$$\varphi_A(T) - \varphi_A^*(T) > 0, \quad (4.22)$$

то в зоне контакта возникает состояние пересыщения сплава А; при этом, как следует из рисунка 4.4, $\varphi_B(T) - \varphi_B^*(T) < 0$, т.е. сплав В остается недосыщенным. Таким образом, условие (4.22) является необходимым для возникновения метастабильного состояния в зоне контакта и образования жидкой фазы металла А. При этом, теоретически возможны два механизма образования жидкой фазы.

Первый из них состоит в том, что в момент соприкосновения кристаллов атомы кристалла В интенсивно диффундируют в поверхностный слой кристалла А, и создается тонкий слой пересыщенного твердого раствора; в дальнейшем в

результате разрушения состояния пресыщения в этом слое зарождается жидкая фаза в виде мельчайших капелек сверхкритического размера.

Второй возможный механизм состоит в том, что в момент соприкосновения между собой кристалла А и кристалла В концентрация атомов ν , внедрившихся в поверхностный слой кристалла А, не достигает значения, определяемого равенством (4.16), а за счет контактного плавления кристалла А остается на уровне, соответствующем состоянию равновесия. Иначе говоря, в начальной стадии контакта внедрение атомов ν во внутренние слои кристалла А сопровождается образованием тонкой прослойки жидкости, образованной в результате плавления кристалла А.

Второй механизм нам представляется более реальным.

Принимая во внимание (4.15) и (4.21), неравенство (4.22) можно записать в виде:

$$\frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}} - \frac{C_0 + k_1 \Delta T_A}{1 - C_0 - k_1 \Delta T_A} \geq 0. \quad (4.23)$$

При $\varphi_B(T) - \varphi_B^*(T) > 0$ аналогично получаем:

$$\frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}} - \frac{1 - C_0 + k_2 \Delta T_B}{C_0 - k_2 \Delta T_B} \geq 0. \quad (4.24)$$

Условие существования ΔT -эффекта сводится, таким образом, к тому, чтобы одна из величин ΔT_A или ΔT_B , определяемых из неравенств (4.23) и (4.24), была бы положительной. При этом знак равенства соответствует состоянию равновесия $\varphi_A^* = \varphi_A^0 = \varphi_B^* = \varphi_B^0$.

В соотношениях (4.23) и (4.24) коэффициенты диффузии берутся при температуре $T_0 - \Delta T$. При этом зависимость коэффициента диффузии от температуры дается формулой:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где D_0 – частотный фактор, а Q – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Отсюда имеем:

$$D(T_3 - \Delta T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_3\left(1 - \frac{\Delta T}{T_3}\right)}\right).$$

Принимая во внимание, что отношение $\frac{\Delta T}{T_3} \ll 1$, отсюда имеем

$$\sqrt{D(T_3 - \Delta T)} \approx \sqrt{D(T_3)} \left(1 - \frac{Q\Delta T}{2RT_3^2}\right).$$

Для двух коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , соответствующих температурам T_1 и T_2 , будем иметь:

$$\sqrt{\frac{D_1(T_3 - \Delta T)}{D_2(T_3 - \Delta T)}} \approx \sqrt{\frac{D_1(T_3)}{D_2(T_3)}} \left[1 + \frac{(Q_2 - Q_1)\Delta T}{2RT_3^2}\right]. \quad (4.25)$$

Воспользовавшись формулой (4.25), соотношения (4.23) и (4.22) можно записать в виде:

$$\frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_3^2} \Delta T_A}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \frac{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}}{2RT_3^2} \Delta T_A} \geq \frac{C_0 + k_1 \Delta T_A}{1 - C_0 - k_1 \Delta T_A}, \quad (4.26)$$

$$\frac{n_A^0}{n_B^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \frac{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}}{2RT_3^2} \Delta T_A}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_3^2} \Delta T_A} \geq \frac{1 - C_0 + k_2 \Delta T_B}{C_0 - k_2 \Delta T_B}. \quad (4.27)$$

Здесь $Q_A^{(a)}$ и $Q_B^{(b)}$ и т.д. – соответствующие энергии активации диффузии, а значения коэффициентов диффузии берутся при температуре эвтектики $T_{\text{Э}}$.

Из условия (4.26) получаем:

$$a\Delta T_A^2 + b\Delta T_A + c \geq 0, \quad (4.28)$$

где

$$a = \left(\frac{n_B^0}{n_A^0} \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_{\text{Э}}^2} + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \frac{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}}{2RT_{\text{Э}}^2} \right) k_1,$$

$$b = \frac{n_B^0}{n_A^0} \left(1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} \right) k_1 + \left(1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \right) k_1 -$$

$$- \frac{n_B^0}{n_A^0} \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} (1 - C_0) \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_{\text{Э}}^2} + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} C_0 \frac{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}}{2RT_{\text{Э}}^2},$$

$$c = (1 - C_0) \left(1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \right) \left(\frac{C_0}{1 - C_0} - \frac{n_B^0}{n_A^0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}} \right).$$

В силу равенства (4.19), коэффициент c обращается в нуль: $c = 0$. Кроме того, как следует из (4.19), имеет место равенство:

$$\frac{n_B^0}{n_A^0} \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}} = \frac{C_0}{1 - C_0} \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \right)}.$$

При этом коэффициенты a и b с учетом этого равенства принимают вид:

$$a = \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}} \frac{C_0}{1 - C_0} \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{D_B^{(b)}}{D_A^{(b)}}} \right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{D_B^{(b)}}{D_A^{(b)}}} \right)} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_{\text{Э}}^2} + \frac{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}}{2RT_{\text{Э}}^2} k_1, \quad (4.29)$$

$$b = \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}} \left[\frac{k_1 C_0 \left(1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}} \right)}{1 - C_0 \left(1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}} \right)} - C_0 \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_3^2} - \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_3^2} \right) \right]. \quad (4.30)$$

Неравенство (4.27) имеет два решения:

$$\Delta T_A \geq 0 \quad \text{и} \quad \Delta T_A \geq -\frac{b}{a},$$

или

$$\Delta T_A \leq 0 \quad \text{и} \quad \Delta T_A \leq \frac{b}{a},$$

следовательно, величина ΔT_A удовлетворяет условию:

$$0 \leq \Delta T_A \leq \frac{b}{a}.$$

Обозначим через $T_{\text{пл}}^M$ минимальное значение температуры, при которой в сплаве А начинает возникать состояние пересыщения. Тогда в температурном интервале $T_{\text{пл}}^M < T < T_3$, где $T_{\text{пл}}^M = T_3 - \frac{b}{a}$, имеет место ΔT -эффект.

На рисунке 4.5 изображены кривые зависимости разности $\varphi_A - \varphi_A^*$ от температуры; как следует из рисунка, максимальное пересыщение достигается при температуре $T = \frac{T_B}{2\Gamma_A} = \frac{\Delta T_{\text{пл}}^M}{2}$.

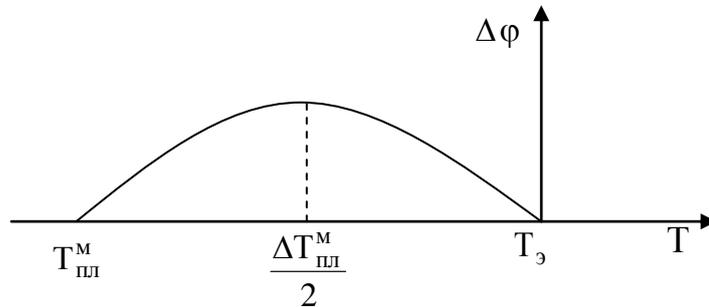


Рисунок 4.5 – Кривая зависимости $\Delta\varphi = \varphi_A - \varphi_A^*$ от температуры; $\Delta T_A > 0$

Принимая во внимание (4.29) и (4.30), решение неравенства (4.28) можно записать в виде

$$0 \leq \Delta T_A \leq \frac{A}{B}, \quad (4.31)$$

где

$$A = 1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}} - (1 - C_0) \left[\frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\vartheta} - \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\vartheta} \right] \frac{T_1 - T_\vartheta}{T_\vartheta} (C_0 - C_1),$$

$$B = \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\vartheta^2} - \frac{1 - C_0}{C_0} \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\vartheta^2}.$$

Заменяя в этих выражениях C_0 на $1 - C_0$, $1 - C_0$ на C_0 и совершая круговую перестановку индексов, получим второе соотношение:

$$0 \leq \Delta T_B \leq \frac{A_1}{B_1}, \quad (4.32)$$

где

$$A_1 = 1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}} - C_0 \left[\frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}} \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\vartheta} - \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\vartheta} \right] \frac{T_2 - T_\vartheta}{T_\vartheta} (C_2 - C_0),$$

$$B_1 = \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}}} \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\vartheta^2} - \frac{C_0}{1 - C_0} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\vartheta^2}.$$

Заметим, что величины B и B_1 в (4.31) и (4.32) всегда имеют одинаковые знаки. Кроме того, оценки показывают, что выражения в квадратных скобках в A и A_1 значительно меньше единицы, следовательно, A и A_1 всегда являются

положительными. В силу этого условия $\Delta T_A > 0$ или $\Delta T_B > 0$ равносильны следующим неравенствам:

$$\frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}} > \frac{1 - C_0}{C_0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(b)}}{D_A^{(b)}}}}, \quad (4.33)$$

или

$$\frac{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}}{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}} > \frac{C_0}{1 - C_0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}}. \quad (4.34)$$

Поскольку правые части неравенств (4.33) и (4.34) всегда положительны, то необходимым условием существования ΔT -эффекта в системе А-В является выполнение неравенства

$$\frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}} > 0. \quad (4.35)$$

Ниже условие (4.35) применяется для установления возможности существования ΔT -эффекта в ряде эвтектических систем, для которых известны диаграммы состояния; параметры диффузии во всех случаях взяты из [74].

1. Система Ag-Cu [84]:

$$C_0 = 0.4, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 1,$$

$$T_0 = 779^\circ \text{C}, \quad T_1 = 960.8^\circ \text{C}, \quad T_2 = 1083.4^\circ \text{C},$$

$$Q_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = 197.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad Q_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = 189.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$Q_{\text{Ag}}^{\text{Cu}} = 197.4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad Q_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} = 195.4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$D_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = 0.47 \times 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}; \quad D_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = 0.38 \times 10^{-5} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

$$D_{Ag}^{Cu} = 0.33 \times 10^{-5} \frac{M^2}{c}; \quad D_{Cu}^{Ag} = 0.2 \times 10^{-5} \frac{M^2}{c}.$$

Условие (4.35) не выполняется; ΔT -эффект – отсутствует.

2. Система Cd-Zn [106]:

$$C_0 = 0.48, C_1 = 0, C_2 = 1,$$

$$T_0 = 280 \text{ }^\circ\text{C}, \quad T_1 = 320.9 \text{ }^\circ\text{C}, \quad T_2 = 419.5 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$Q_{Cd}^{Cd} = 78.2 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}, \quad Q_{Zn}^{Zn} = 92 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}},$$

$$Q_{Zn}^{Cd} = 86.3 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}, \quad Q_{Cd}^{Zn} = 75.73 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}},$$

$$D_{Cd}^{Cd} = 0.68 \times 10^{-4} \frac{M^2}{c}; \quad D_{Zn}^{Zn} = 0.4 \times 10^{-5} \frac{M^2}{c};$$

$$D_{Cd}^{Zn} = 0.13 \times 10^{-3} \frac{M^2}{c}; \quad D_{Zn}^{Cd} = 0.114 \times 10^{-4} \frac{M^2}{c}.$$

Условие (4.35) не выполняется, ΔT -эффект – отсутствует.

3. Система Cu-Au [107]:

$$C_0 = 0.74, C_1 = 0, C_2 = 1,$$

$$T_0 = 884 \text{ }^\circ\text{C}, \quad T_1 = 1083 \text{ }^\circ\text{C}, \quad T_2 = 1063 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$Q_{Cu}^{Cu} = 197.8 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}, \quad Q_{Au}^{Au} = 175.14 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}},$$

$$Q_{Au}^{Cu} = 170.73 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}, \quad Q_{Cu}^{Au} = 208.74 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}},$$

$$D_{Cu}^{Cu} = 0.3 \times 10^{-5} \frac{M^2}{c}; \quad D_{Au}^{Au} = 0.16 \times 10^{-4} \frac{M^2}{c};$$

$$D_{Au}^{Cu} = 0.3 \times 10^{-4} \frac{M^2}{c}; \quad D_{Cu}^{Au} = 0.4 \times 10^{-5} \frac{M^2}{c};$$

Условие (4.34) не выполняется, ΔT -эффект – отсутствует.

Таким образом, во всех трех рассмотренных выше системах не может существовать ΔT -эффект.

К сожалению, мы не располагаем параметрами диффузии эвтектических систем Cd-Sb, Bi-Te, Al-Te, Cu-Te, для которых впервые был обнаружен ΔT -эффект.

Рассмотрим теперь случай, когда контакт между металлическими образцами осуществляется при температуре $T > T_3$ (рисунок 4.6).

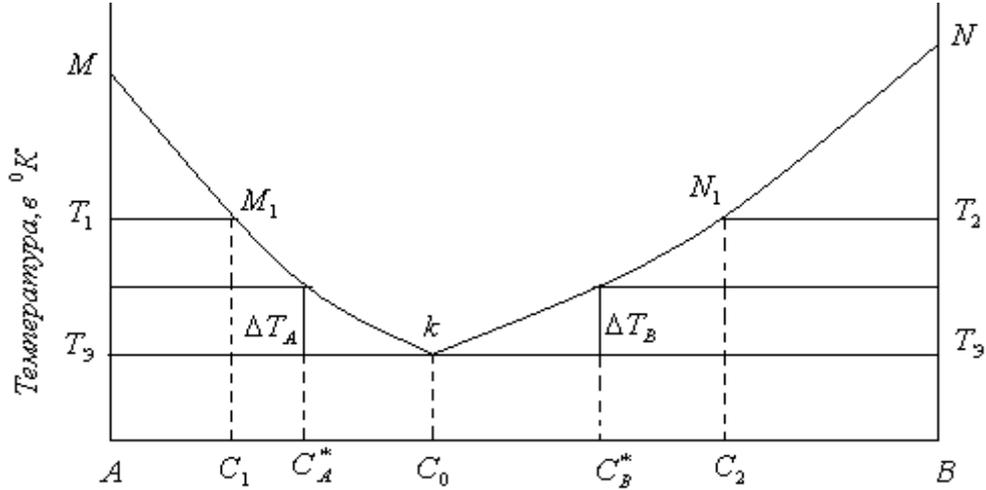


Рисунок 4.6 – Диаграмма состояния системы А-В ($T > T_3$)

Как видно из рисунка,

$$C_A^* = C_0 - k_1' \Delta T_A, \quad C_B^* = 1 - C_0 - k_2' \Delta T_B,$$

где

$$k_1' = \frac{C_0 - C_1}{T_1 - T_3}, \quad k_2' = \frac{C_2 - C_0}{T_2 - T_3}.$$

Отсюда получаем:

$$\varphi_A^* = \frac{C_A^*}{1 - C_A^*} = \frac{C_0 - k_1' \Delta T_A}{1 - C_0 + k_1' \Delta T_A}, \quad \varphi_B^* = \frac{C_B^*}{1 - C_B^*} = \frac{1 - C_0 - k_2' \Delta T_B}{C_0 + k_2' \Delta T_B}.$$

Условия возникновения жидкой фазы кристалла А и кристалла В записываются в виде: $\varphi_A > \varphi_A^*$, $\varphi_B > \varphi_B^*$, или

$$\varphi_A - \frac{C_0 - k_1' \Delta T_A}{1 - C_0 + k_1' \Delta T_A} \geq 0, \quad \varphi_B - \frac{1 - C_0 - k_2' \Delta T_B}{C_0 + k_2' \Delta T_B} \geq 0. \quad (4.36)$$

Таким образом, неравенства (4.36) получаются из неравенства (4.23) и (4.24) переменной знаков у ΔT_A и ΔT_B , и заменой параметров k_1 и k_2 на k_1' и k_2' . При этом, из (4.31) и (4.32) получаем:

$$\Delta T_A \leq \frac{A_2}{B_2}, \quad (4.37)$$

где

$$A_2 = 1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}} - (1 - C_0) \left[\frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\Theta} - \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\Theta} \right] \frac{T_1 - T_\Theta}{T_\Theta} (C_0 - C_1),$$

$$B_2 = - \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\Theta^2} + \frac{1 - C_0}{C_0} \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\Theta^2},$$

$$\Delta T_B \leq \frac{A_3}{B_3}, \quad (4.38)$$

$$A_3 = 1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}} - C_0 \left[\frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(B)}}{D_A^{(B)}}}} \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\Theta} - \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\Theta} \right] \frac{T_2 - T_\Theta}{T_\Theta} (C_2 - C_0),$$

$$B_3 = - \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(B)}}{D_B^{(B)}}}} \frac{Q_B^{(B)} - Q_A^{(B)}}{2RT_\Theta^2} + \frac{C_0}{1 - C_0} \frac{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}}{2RT_\Theta^2},$$

где ΔT_A и ΔT_B должны быть положительными.

Если для металла А условие (4.37) выполняется, то автоматически отпадает условие (4.38), и наоборот.

Таким образом, при приведении в контакт разнородных металлических образцов А и В в зоне контакта сначала появляется жидкая фаза того металла, для которого выполняется условие (4.37) или условие (4.38), после чего начинается процесс контактного плавления, при котором оба металла плавятся одновременно.

Как и выше, принимая во внимание, что величины A_2 и A_3 (4.37) и (4.38) всегда являются положительными, условие возникновения промежуточной фазы между металлами А и В можно записать в виде:

$$\frac{Q_B^{(a)} - Q_A^{(a)}}{Q_B^{(b)} - Q_A^{(b)}} > \frac{1 - C_0}{C_0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(a)}}{D_A^{(a)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_B^{(b)}}{D_A^{(b)}}}}, \quad (4.39)$$

или в виде

$$\frac{Q_A^{(b)} - Q_B^{(b)}}{Q_A^{(a)} - Q_B^{(a)}} > \frac{C_0}{1 - C_0} \frac{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(b)}}{D_B^{(b)}}}}{1 + \sqrt{\frac{D_A^{(a)}}{D_B^{(a)}}}}. \quad (4.40)$$

Условия (4.39) и (4.40) проверялись для эвтектических систем, рассмотренных выше.

Как следует из расчетов, в системе Ag – Cu в температурном интервале от $T_Э$ до $T_Э + 12,9^\circ\text{C}$ контактного плавлению предшествует образование в зоне контакта тонкого слоя жидкого серебра; в системе Cd – Zn жидкий кадмий появляется в температурном интервале от $T_Э$ до $T_Э + 1,58^\circ\text{C}$: в системе Cu – Au промежуточная жидкая фаза одного из компонентов отдельно не возникает, а начинается одновременное плавление обоих компонентов.

Отсюда можно сделать заключения о том, что при приведении в контакт двух разнородных металлов, образующих эвтектические пары, при температурах, превышающих эвтектическую, в некоторых системах контактного плавлению предшествует появление в зоне контакта тонкого слоя жидкой фазы менее тугоплавкого металла, а в некоторых же системах одновременно начинается

процесс контактного плавления без образования промежуточной фазы одного из компонентов.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Показано, что эффект контактного плавления при пониженной температуре (ΔT -эффект) связан с превышением реальных концентраций атомов в металлах в зоне контакта над равновесными значениями концентраций, определяемыми по кривым, полученным интерполяцией линий ликвидуса в область твердых сплавов.
2. Получены соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ, при выполнении которых в системе возможен ΔT -эффект; установлены минимальные значения температур систем, при которых этот эффект реализуется.
3. Выведены условия, при которых контактному плавлению при температурах, превышающих температуру эвтектики в данной системе, предшествует образование жидкой фазы более легкоплавкого металла. Показано, что этот эффект имеет место не во всех эвтектических системах, а только в некоторых; установлены температурные интервалы, при которых указанный эффект реализуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые сформулированы в замкнутом виде и решены задачи о контактном плавлении в бинарных эвтектических системах в стационарном диффузионном режиме с учетом механического выдавливания расплава из зоны КП, и в нестационарном диффузионном режиме с учетом эффекта Киркендалла.

2. Разработан новый метод определения параметров диффузии в контактной прослойке методом контактного плавления, который позволит получать более надежные значения коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах.

3. Разработана упрощенная схема решения нестационарных задач контактного плавления и определена задача перемещения границ фазового превращения на основе первого квазистационарного метода Лейбензона. Оценен вклад эффекта Киркендалла в процессы контактного плавления.

4. Оценен вклад теплоты фазовых превращений на процессы контактного плавления и предложен метод определения закона перемещения границ фазового превращения с учетом этого вклада. Показано, что понижение температуры контактного плавления за счет поглощения теплоты фазового превращения для различных эвтектических пар составляет примерно $1-2^{\circ}\text{C}$ и более.

5. Получено аналитическое решение гидродинамической задачи о стационарном движении жидкости, выдавливаемой из зоны контактного плавления внешним сдавливающим усилием. Установлена связь между толщиной жидкой прослойки между контактирующими образцами и сдавливающим усилием в процессе контактного плавления. Получены соотношения для нахождения коэффициентов диффузии и толщины жидкой прослойки в эвтектическом расплаве между контактирующими кристаллами.

6. Получены соотношения между параметрами диффузии контактирующих веществ для установления возможности существования ΔT -эффекта для ряда эвтектических систем.

7. Сформулированы и проверены условия возникновения промежуточной фазы между металлами можно, с помощью которых можно определить состав жидкости, образующейся в начальной стадии контактного плавления. Проведенные расчеты показали, что в системе Ag-Cu контактному плавлению предшествует образование в зоне контакта тонкого слоя жидкого серебра; в системе Cd-Zn появляется жидкий кадмий; в системе Cu-Au промежуточная жидкая фаза одного из компонентов отдельно не возникает, а начинается одновременное плавление обоих компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саратовкин, Д. Д. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару / Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев // Доклады Акад. наук СССР. – Москва, 1941. – Т. 33. – № 4. – С. 303–304.
2. Савинцев, П. А. О природе и линейной скорости контактного плавления / П. А. Савинцев, В. Е. Аверичева, В. Я. Зленко, А. В. Вяткина // Изв. Томск. политех. ин-та. – 1960. – Т.105. – С.222–226.
3. Вайдеров, Г. Ф. Об образовании легкоплавкой прослойки, обеспечивающей начало контактного плавления щелочно-галлоидных кристаллов / Г. Ф. Вайдеров, В. Я. Зленко // Изв.вузов, Физика. – 1966.–№1. – С.149–153.
4. Добровольский, И. П. О природе и механизме контактного плавления / И. П. Добровольский, Б. А. Карташкин, А. И. Поляков, М. Х. Шоршоров // Физика и хим.обработки мат-ов. – 1972. – №2. – С. 36–39.
5. Шебзухов, А. А. О природе и некоторых закономерностях контактного плавления: дис. ... канд.ф.-м. наук 01.04.07 / А. А. Шебзухов. – Нальчик, 1971. – 192 с.
6. Савинцев, С. П. Кинетика роста жидкой фазы при контактном плавлении бинарных систем: дис. ...канд.ф.-м. наук 01.04.07 / С. П. Савинцев. – Нальчик, 1986. – 177с.
7. Залкин, В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления./ В. М. Залкин. – М.:Металлургия,1987. – 152 с.
8. Заселян, Б. Н. О механизме плавления эвтектики / Б. Н. Заселян // Мат-лы II Всесоюзной научной конференции «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». – Днепропетровск, 1982. – С. 142–143.
9. Выродов, И. П. О физической сущности контактного плавления и формирования межфазного слоя / И. П. Выродов // Журн. физич.химии. – Москва,

1978. – №1102-78.–10с.

10. Фомичев, О. И. О контактном плавлении металлов / О. И. Фомичев, С. П. Юдин // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – 327 с.

11. Фабер, В. М. Диффузионные процессы на зонной стадии распада пересыщенных твердых растворов / В. М. Фабер, Н. В. Гущина // Физ.металлов и металловед. – 1996. – Т.82. – Вып.1. – С. 123–127.

12. Кучеренко, Е. С. Двухфазная зона и переход к безызбирательному плавлению / Е. С. Кучеренко // Изв.АН СССР, Металлы. – 1986. – №5. – С.92-93.

13. Кучеренко, Е. С. О двухфазной зоне при плавлении сплавов Al-Mg / Е. С. Кучеренко, С. Л. Фильштейн // Изв.АН СССР, Металлы. – 1989. – №6. – С. 37–42.

14. Белоусов, О. К. О механизме плавления металлов / О. К. Белоусов // Металлы. – 1996. – №5. – С. 51–53.

15. Ахкубеков, А. А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе: Монография / А. А. Ахкубеков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев. – М.: Физматлит, 2008. – 152 с.

16. Ахкубеков, А. А. Фазовые переходы в наноматериалах: Учебное пособие / А. А. Ахкубеков, Б. С. Карамурзов, В. А. Созаев. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2008. – 206 с.

17. Савинцев, П. А. Поликомпонентные легкоплавкие сплавы / П. А. Савинцев, А. В. Вяткина // Известия ВУЗов. Физика. – 1958. – № 4. – С. 120–122.

18. Лашко, Н. Ф. Контактно реактивная пайка и ее возможности / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко, Г. А. Осиновская // Газотермическая резка, сварка, наплавка, управление газами. – 1968. – Вып. 15. – С. 99–106.

19. Громов, Д. Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении систем / Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – Вып. 10. – С. 2012–2021.

20. Гладких, Н. Т. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа / Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, Р. В. Сухов // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – Вып. 3. – С. 585–592.

21. Ахкубеков, А. А. Контактное плавление как основа металлизации керамик методом жидкофазного натирания / А. А. Ахкубеков, Т. Х. Тамаев, А. М. Багов // 1-й Международный, междисциплинарный симпозиум: Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов (TDM&PM). – Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2009. – С. 42–47.

22. Темукуев, И. М. Влияние внешних воздействий на закономерности контактного плавления в металлических системах: дис. ... д-ра ф.-м. наук 01.04.07 / И. М. Темукуев. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2004. – 308 с

23. Хоконов, Х. Л. Кинетические и термодинамические характеристики межфазных границ раздела, образующихся при контактном плавлении: Автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук 01.04.07 / Х. Л. Хоконов. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1999. – 18 с.

24. Рогов, В. И. Исследование контактного плавления металлических систем в диффузионном режиме: дис. ... канд. ф.-м. наук 01.04.07 / В. И. Рогов. – Нальчик, 1969. – 179 с.

25. Ахкубеков, А. А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении: дис. ... д-ра ф.-м. наук 01.04.07 / А. А. Ахкубеков. – Нальчик, 2001. – 312 с.

26. Гаврилов, Н. И. Парциальные коэффициенты диффузии в эвтектических системах / Н. И. Гаврилов, В. И. Рогов, П. А. Савинцев // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т. 37. – № 3. – С. 638–640.

27. Ахкубеков, А. А. О смещении инертных меток при контактном плавлении бинарных металлических систем при наличии электропереноса / А. А. Ахкубеков, А. М. Багов // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 961–963.

28. Михайлюк, А. Г. Кинетика контактного плавления металлов в нестационарно-диффузионном режиме: дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / А. Г. Михайлюк. – Нальчик, 1971. – 109 с.

29. Кармоков, А. М. Контактное плавление в эвтектических композициях и сложных системах: Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук 01.04.14 / А. М. Кармоков. – Томск, 1978. – 19 с.

30. Хайрулаев, М. Р. Контактное плавление в бинарных системах с химическим взаимодействием компонентов: дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / М. Р. Хайрулаев. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1975. – 150 с.

31. Айтукаев, А. Д. Исследование метастабильных состояний при контактном плавлении: дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / А. Д. Айтукаев. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. – 138 с.

32. Байсултанов, М. М. О влиянии примесей на контактное плавление в металлических системах / М. М. Байсултанов, А. А. Ахкубеков, П. А. Савинцев // Сборник трудов Кабардино-Балкарского госуниверситета «Физика межфазных явлений». – Нальчик, 1985. – С. 125–136.

33. Берзина, И. Г. Исследование структуры металлов вблизи границы раздела при контактном плавлении / И. Г. Берзина, Т. К. Савицкая, П. А. Савинцев // Известия ВУЗов. Физика. – 1962. – № 3. – С. 60–163.

34. Савицкая, Л. К. Исследование поверхностных явлений при контактном плавлении металлов / Л. К. Савицкая, П. А. Савинцев // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: Наукова Думка, 1963. – С. 273–280.

35. Хоконов, Х. Б. Исследование поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях: Автореф. дис. ... д-ра ф.-м. наук 01.04.07 / Х. Б. Хоконов. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1975.

36. Жданов, В. В. Влияние легирования на скорость контактного плавления в стационарном режиме / В. В. Жданов, А. П. Савицкий // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова Думка, 1976. – С. 184–187.

37. Савицкий, А. П. Особенности контактного плавления двухкомпонентных сплавов / А. П. Савицкий, В. З. Жданов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка, 1979. – Вып.4. – С. 75–78.

38. Савицкий, А. П. О механизме высокотемпературной ползучести и разрушения кадмия / А. П. Савицкий, И. С. Чухланцева // Известия АН СССР. Металлы. – 1983. – № 4. – С. 129–133.

39. Тэви, С. Л. Роль границ зерен в явлениях предплавления / С. Л. Тэви, Г. М. Бартнев, А. А. Ремизова // Сборник: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск: Наука и техника, 1969. – С. 106–109.

40. Ивлев, В. И. Плавление границ зерен и соотношение между поверхностными энергиями / В. И. Ивлев // Структура и свойства границ зерен: Тезисы I Всесоюзной научной конференции. – Уфа: Башкирский госуниверситет, 1983. – С. 112.

41. Чувильдев, В. Н. Микромеханизм зернограницной самодиффузии в кристаллах II. Модель самодиффузии в границах / В. Н. Чувильдев // ФММ. – 1996. – Т. 81(4). – С. 52–61.

42. Фрадков, В. Е. Термодинамика границ зерен / В. Е. Фрадков, Л. С. Швиндлерман // Поверхность, физика, химия, механика. – 1982. – № 9. – С. 1–14.

43. Покровский, Н. Л. Изучение пластических свойств олова, легированного примесями / Н. Л. Покровский // Контактные свойства расплавов. – Киев.: Наукова Думка, 1982. – С. 12–22.

44. Набережных, В. П. Влияние упругого взаимодействия точечных дефектов на их сегрегации в межзеренных границах / В. П. Набережных, Э. П. Фельдман, В. М. Юрченко // ФТТ. – 1982. – Т. 24. – Вып. 7. – С. 2057–2063.

45. Кукса, Л. В. Особенности температурного хода внутренней адсорбции в сплаве Cu-Sb / Л. В. Кукса, В. И. Крысов, С. Д. Вангенгейм // Известия АН СССР. Металлы. – 1978. – № 6. – С. 144–148.

46. Архаров, З. Я. К вопросу о термодинамической трактовке внутренней адсорбции в твердых телах / З. Я. Архаров // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т. 12. – Вып. 1. – С. 151–153.

47. Архаров, В. И. О внутренней адсорбции в расплавах / В. И. Архаров, И.А. Новохатский // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 185. – № 5. – С. 1069–1071.

48. Губенко, А. Я. О природе влияния малых добавок на объемные свойства расплавов / А. Я. Губенко // Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1983. – Ч. 2. – С. 308–310.

49. Батырмурзаев, Ш. Д. О межфазных явлениях, протекающих в системе сурьма-теллур и висмут-теллур / Ш. Д. Батырмурзаев, А. Ш. Дажаев, Л. С. Пацхверова, П. А. Савинцев // Контактные свойства расплавов. – Киев: Наукова Думка, 1982. – С. 68–72.

50. Байсултанов, М. М. О влиянии примеси третьего компонента на некоторые термодинамические параметры при контактном плавлении бинарных металлических систем / М. М. Байсултанов, А. А. Ахкубеков, П. А. Савинцев // Тезисы научных сообщений I Уральской конференции: Поверхность и новые материалы. – Свердловск, 1984. – Ч. 1. – С. 76–78.

51. Бордаков, П. А. Методика и аппаратура для исследования диффузионных процессов в зоне контакта при сварке давлением / П. А. Бордаков, И. В. Зуев, Н. Б. Демкин, В. И. Любимов // Сварочное производство. – 1980. – С. 38–39.

52. Михайлюк, А. Г. Контактное плавление в сложной эвтектической системе висмут-таллий / А. Г. Михайлюк, П. А. Савинцев // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова Думка, 1972. – С. 92–95.

53. Кармоков, А. М. Исследование контактного плавления в металлических системах с химическим взаимодействием / А. М. Кармоков, З. М. Кириллов // Известия ВУЗов. Физика. – 1976. – № 1. – С. 94–96.

54. Хайрулаев, М. Р. Исследование межфазных явлений при контактном плавлении InBi / М. Р. Хайрулаев, А. Н. Гусейнов, С.Г. Гаджиев // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 267–272.

55. Хайрулаев, М. Р. Современное состояние вопроса о контактном плавлении в системах с химическим взаимодействием компонент / М. Р. Хайрулаев, А. Н. Гусейнов // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 259–267.

56. Дадаев, Д. Х. Обзор исследований контактного плавления индий-висмут / Д. Х. Дадаев, М. П. Хайрулаев // Сборник научных работ преподавателей и научных сотрудников физического факультета ДГПУ. – Махачкала, 2004. – С. 49–50.

57. Кучеренко, Е. С. Метастабильное контактное плавление / Е. С. Кучеренко // Металлофизика. – 1975. – Вып. 59. – С. 92–96.

58. Tino, Y. Behaviors of Eutectic Crystals below Their Eutectic Points / Y. Tino, N. Asahi // Japan, J. Appl. Phys. – 1968. – V. 7. – № 9. – P. 1005–1011.

59. Tino, Y. Behaviors of Eutectic Crystals below Their Eutectic Points (II) / Y. Tino, N. Asahi // Japan, J. Appl. Phys. – 1971. – V. 10. – № 9. – P. 1156–1162.

60. Asahi, N. On Dendritic Structures Caused by Contact between Iron and Silicon below Their Eutectic Temperatures / N. Asahi // Japan, J. Appl. Phys. – 1974. – V. 13. – № 3. – P. 534–538.

61. Asahi, N. Dendritic Growth Occurring as the Result of Contact between Iron and Silicon below Their Eutectic Temperatures / N. Asahi // Japan, J. Appl. Phys. – 1974. – V. 13. – № 4. – P. 721–722.

62. Нилова, Н. Н. Исследование контактного плавления в системе висмут – свинец. / Н. Н. Нилова, Г. М. Бартенев, В. Т. Борисов, Ю. Е. Матвеев // Материалы конференции по физике. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1972. – С. 13–21.

63. Савинцев, П. А. Контактное плавление металлов: Учебное пособие по плану Минвуза РСФСР / П. А. Савинцев, В. И. Рогов. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1983. – 92с.

64. Пименев, В. Н. Особенности анализа взаимной диффузии при нормальном росте фаз / В. Н. Пименев, К. П. Гуров, К. А. Аккушкарова // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 651–653.

65. Гусак, А. И. Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии / А. И. Гусак, К. П. Гуров // Общая теория. ФИИ. – 1982. – Т. 53. – Вып. 5. – С. 842–847.

66. Ландау, Л. Д. / Курс общей физики. Механика и молекулярная физика / Л. Д. Ландау, А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц. – М.: «Наука», 1965. – 405 с.

67. Гетажеев, К. Л. Процесс контактного плавления в нестационарном режиме / К. Л. Гетажеев, М. К. Жекамухов, П. А. Савинцев // Труды IV Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям в расплавах. – Киев, 1968.

68. Михайлюк, А. Г. Кинетика контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме / А. Г. Михайлюк, А. А. Шебзухов, П. А. Савинцев // Изв. вузов. Физика. – 1970. – №12. – С. 13–17.

69. Вершиков, Б. А. Расчет нестационарной кинетики контактного плавления / Б. А. Вершиков, В. С. Новосодов // Физика и химия обработки материалов. – 1974. – №2. – С. 61–65.

70. Савинцев, С. П. Контактное плавление двойных систем в нестационарно-диффузионном режиме / С. П. Савинцев // Металлы. – 1998. – №4. – С. 36–40.

71. Саввин, В. С. Кинетика контактного плавления в нестационарно-диффузионном режиме / В. С. Саввин, О. В. Михайлева, А. Н. Повзнер // Расплавы. – 2001. – №2. – С. 42–50.

72. Жекамухов, М. К. Кинетика контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме. I. Концентрационное распределение атомов в твердых сплавах и расплаве при контактном плавлении / М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // Расплавы. – 2015. – № 5. – С. 54–65.

73. Жекамухов, М. К. Кинетика контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме. II. Определение закона перемещения границ фазовых превращений и парциальных коэффициентов

диффузии в расплав/ М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // Расплавы. – 2016. – № 1. – С. 1–9.

74. Смитлз, К. Дж. Металлы: Справочное издание / К. Дж. Смитлз. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.

75. Тихонов, А. Н. Уравнения математической физики (5-е издание) / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 735 с.

76. Савинцев, П. А. Исследование контактного плавления для определения коэффициентов взаимодиффузии в расплавах бинарных систем / П. А. Савинцев, А. А. Ахкубеков // Заводская лаборатория. – 1981. – №3. – С. 30–33.

77. Гаврилов, Н. И. Определение парциальных коэффициентов диффузии при контактном плавлении / Н. И. Гаврилов, К. И. Гаврилов, М. Р. Хайрулаев // Адгезия и пайка материалов. – 1985. – Вып. 12. – С. 62–64.

78. Саввин, В. С. Определение коэффициентов взаимной диффузии в расплавах по данным о контактном плавлении / В. С. Саввин // Изв. вузов. Физика. – 1986. – №10. – С. 54–58.

79. Френкель, Я. И. Введение в теорию металлов: Монография / Я. И. Френкель; 4-е издание под ред. С.В. Вонсовского. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1972. – 424 с.

80. Гетажеев, К. А. К вопросу о контактном плавлении кристаллов в стационарном режиме / К.А. Гетажеев, А. Е. Оганов, П. А. Савинцев // Электронная техника. Сер. "Технология и орг. производства". – 1970. – № 1(33). – С. 20–25.

81. Тёмкин, Д. Е. Кинетика процесса контактного плавления в стационарном режиме / Д. Е. Тёмкин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – № 3. – С. 219–225.

82. Жекамухов, М. К. Решение нестационарных задач контактного плавления в бинарных эвтектических системах без взаимной растворимости в твердом состоянии / М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // ИФЖ. – 2012. – Т.85. – № 5. – С. 1037–1043.

Версии: Zhekamukhov, M. K. Solution of nonstationary problems of contact melting in binary eutectic systems without mutual solubility in the solid state / M. K. Zhekamukhov, F. B. Zholaeva // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – Т. 85. – № 5. – С. 1127–1134.

83. Жолаева, Ф. Б. О квазистационарном методе в теории контактного плавления бинарных эвтектических систем / Ф. Б. Жолаева // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2015». – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2015. – С. 148–152.

84. Уэрт, Ч. Физика твердого тела. Второе издание / Ч. Уэрт, Р. Томсон; перев. с англ. А. С. Пахомова и Б. Д. Сумма под. ред С. В. Тябликова. – М: Мир, 1969. – 280 с.

85. Жолаева, Ф. Б. Контактное плавление кристалла сферической формы в расплаве другого кристалла / Ф. Б. Жолаева // Наука и устойчивое развитие. Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. – С.43–44.

86. Жекамухов, М. К. Кинетика контактного плавления в бинарных эвтектических системах в нестационарном режиме. III. Влияние теплоты фазовых превращений на скорость контактного плавления / М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // Расплавы. – 2016. – № 1. – С. 54–62.

87. Жолаева, Ф. Б. Эффект Киркендалла, возникающий при контактном плавлении в бинарных эвтектических системах / Ф. Б. Жолаева // Наука и устойчивое развитие. Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. – С.43–44.

88. Жекамухов, М. К. Теоретическое моделирование процессов контактного плавления в бинарных эвтектических системах в стационарном режиме / М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // Расплавы. – 2011. – № 5. – С. 74–82.

89. Жекамухов, М. К. Зависимость между толщиной жидкой прослойки и сдавливающим усилием при контактном плавлении тел в стационарном режиме / М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // Расплавы. – 2013. – № 1. – С.79–86.

90. Кочин, Н.Е. Теоретическая гидродинамика (4-е издание) / Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе; под. ред. И. А. Кибеля. – М.: Физматгизд., 1963.
91. Дажаев, П. Ш. Контактное плавление в системе кадмий-сурьма / П. Ш. Дажаев, П. А. Савинцев, Л. С. Пацхверова, М. Р. Хайрулаев // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 262–272.
92. Михайлюк, А. Г. Кинетика контактного плавления / А. Г. Михайлюк, П. А. Савинцев // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1972. – С. 115–117.
93. Савинцев, П. А. Образование жидкой фазы в контакте разнородных кристаллов при температуре ниже эвтектической / П. А. Савинцев, А. М. Кармоков, В. М. Кириллов // Адгезия металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1977. – С.70–73.
94. Хайрулаев, М. Р. Исследование контактного плавления в бинарных системах, образующих химическое соединение / М. Р. Хайрулаев, П. А. Савинцев, А. Н. Гусейнов // Физика межфазных явлений. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1980. – С. 182–187.
95. Кучеренко, Е. С. Метастабильное контактное плавление / Е. С. Кучеренко // Металлофизика. – Киев: Наукова думка, 1975. – Вып.59. – С. 92–96.
96. Хайрулаев, М. Р. Исследование контактного плавления в системе медь-теллур / М. Р. Хайрулаев, А. Н. Гусейнов, П. А. Савинцев // Физика и химия обработки материалов. – 1981. – №2. – С.77–78.
97. Ахкубеков, А. А. О механизме и кинетической начальной стадии контактного плавления / А. А. Ахкубеков, М. М. Байсултанов, С. Н. Ахкубекова // Расплавы. – 2001. – №1. – С. 45–53.
98. Залкин, В. М. Контактное плавление веществ, образующих эвтектические системы с промежуточной фазой / В. М. Залкин // ЖФХ. – 1983. – №2. – С. 499–506.
99. Залкин, В. М. О двух теориях начальной стадии контактного плавления / В. М. Залкин // Расплавы. – 2004. – №2. – С. 93–95.

100. Хайрулаев, М. Р. Диффузионный механизм контактного плавления / М. Р. Хайрулаев // Расплавы. – 2009. – №2. – С. 68–74.

101. Гуфан, А. Ю. Теория начальной стадии контактного плавления и ΔT -эффекта / А. Ю. Гуфан, М. В. Зубхаджиев, З. М. Кумыков // Тезисы докладов Всероссийской конференции ОМА. – 2004. – С.367–369.

102. Ахкубеков, А. А. Термодинамическая теория контактного плавления и ΔT -эффекта / А. А. Ахкубеков, А. Ю. Гуфан, М. В. Зубхаджиев, З. М. Кумыков // Изв. РАН, сер. физ. – 2005. – №4. – С. 540–544.

103. Гуфан, А. Ю. Адгезионная теория контактного плавления / А. Ю. Гуфан, А. А. Ахкубеков, М. В. Зубхаджиев, З. М. Кумыков // Изв. РАН, сер. физ. – 2005. – №4. – С.553–557.

104. Жекамухов, М. К. К теории возникновения промежуточной фазы в начальной стадии контактного плавления / М. К. Жекамухов, Ф. Б. Жолаева // Расплавы. – 2011. – № 6. – С.80–94.

105. Жолаева, Ф. Б. Особенности возникновения промежуточных фаз в некоторых эвтектических системах / Ф. Б. Жолаева // Наука и устойчивое развитие. Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2015. – С.60–62.

106. Диаграммы состояния металлических систем / под ред. Л. А. Петровой. «Металловедение и термическая обработка», РЖ «Металлургия». – М: ВИНТИ, 1984. – Вып. XXIX. – 39 с.

107. Вайнгард, У. Введение в физику кристаллизации металлов / У. Вайнгард; пер. с англ. О. В. Абрамова под ред. Я. С. Уманского. – М: Мир, 1967. – 170 с.