

И. П. ДОБРОВОЛЬСКИЙ, Б. А. КАРТАШКИН, С. Ф. МАМЕДОВ, М. Х. ШОРШОРОВ

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалинным 5 IV 1971)

1°. Рассмотрим твердый полубесконечный стержень из металла А, который в начальный момент времени приводится в контакт со столбом жидкого металла В. В дальнейшем происходит изотермический процесс растворения А в В. Направим ось ox в глубь жидкости, поместив начало координат на границе раздела фаз для начального момента. Пусть диаграмма состояния AB имеет вид, показанный на рис. 1.

Предположим, что в процессе растворения диффузии жидкости в твердое тело не происходит. Растворение протекает обычно интенсивнее диффузии в твердом теле, и скорость перемещения границы раздела фаз превышает скорость проникновения атомов В в решетку А при диффузии. Эксперименты подтверждают справедливость выказанного предположения. Однако при приближении процесса к насыщению, когда скорость движения границы становится весьма малой, по-видимому, придется принимать во внимание и диффузию В в А. Подобное обобщение на базе излагаемой теории сделать нетрудно.

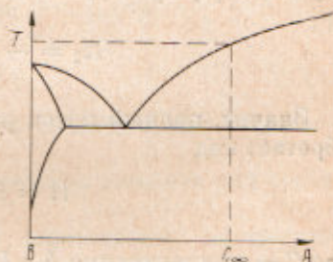


Рис. 1

Как видно из диаграммы состояния (рис. 1), существует предельная концентрация C_{∞} , соответствующая насыщенному раствору А в В. Очевидно, C_{∞} зависит от температуры.

Обозначим через $C(x, t)$ объемную концентрацию А в В, t — время, D — коэффициент диффузии А в В, $v_0(t)$ — скорость движения границы раздела фаз, $x_2(t)$ — координату границы раздела, ρ — плотность твердого вещества А. Площадь поперечного сечения стержня и столба жидкости примем равной единице.

Поскольку в рассматриваемом процессе твердое тело по существу не меняет своего состояния, то изучение растворения сводится к изучению диффузии в жидкой фазе при определенных начальных и граничных условиях. Именно граничные условия, т. е. условия на границе раздела фаз, описывают закономерности процесса собственно растворения.

Рассмотрим процессы, происходящие в жидкости на межфазной границе. В слое жидкости, непосредственно прилегающей к твердому телу, по признаку наличия или отсутствия растворенных атомов можно выделить лишь две области. Первая из них площадью F_1 , характеризуется тем, что в ее пределах нет растворенных атомов твердого тела; вторая — площадью F_2 , — наоборот, занята растворенными атомами. Качественное различие этих областей естественно приведет к принципиально разным законам растворения в этих областях.

Прежде всего, запишем некоторые очевидные соотношения. Если F_0 — общая площадь межфазной границы, то

$$F_1/F_0 + F_2/F_0 = 1.$$

Поскольку вторая область занята атомами твердого тела, то ее площадь пропорциональна концентрации атомов A на межфазной границе, т. е.

$$F_2/F_0 = C/C_\infty, \quad F_1/F_0 = 1 - F_2/F_0 = 1 - C/C_\infty. \quad (1)$$

Перейдем к определению потока массы из A в B через межфазную границу.

Все элементы области 1 находятся в одинаковых, не изменяющихся во времени условиях; изменяется лишь площадь этой области. Следовательно, поток в пределах этой области пропорционален некоторой константе (возьмем ее в виде KC_∞) и относительной площади области. Принимая во внимание (1), получим

$$\Pi_1 = KC_\infty F_1/F_0 = K(C_\infty - C). \quad (2)$$

В области 2 образуется насыщенный раствор A в B , и каждый новый атом A может перейти в раствор лишь после того, как уже растворившийся атом освободит ему место, переместившись в глубь жидкости вследствие диффузии. Таким образом, вторая часть потока растворения равна диффузионному потоку и пропорциональна относительной площади области 2. С учетом (1) приходим к выражению

$$\Pi_2 = -D \frac{F_2}{F_0} \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{C}{C_\infty} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3)$$

Значит, полный поток растворения, равный сумме обоих потоков, приобретает вид

$$\Pi = K(C_\infty - C) - D \frac{C}{C_\infty} \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4)$$

где C — концентрация A в B на межфазной границе.

Поскольку поток Π_1 не связан с диффузией растворенных атомов, то его целесообразно назвать кинетическим потоком растворения. В свою очередь, поток Π_2 , обусловленный наличием диффузии, может быть назван диффузионным потоком растворения. В общем случае, полный поток растворения всегда состоит из двух составляющих, но в зависимости от условий растворения их вклад различен.

Следует заметить, что кинетический поток в форме (2) был найден Нернстом экспериментально.

Выведем два граничных условия, необходимых для определения двух неизвестных функций: концентрации $C(x, t)$ и закона движения границы раздела фаз $x_0(t)$. Оба эти условия получаются из закона сохранения массы.

Если за время dt граница переместится на расстояние dx_0 ($dx_0 < 0$), то растворится некоторое количество вещества A , равное ρdx_0 , которое может перейти в раствор только посредством потока Π , т. е.

$$-\rho dx_0 = \Pi dt.$$

Подставляя в это равенство выражения для Π из (4), получаем первое граничное условие в виде

$$K(C_\infty - C) - D \frac{C}{C_\infty} \frac{\partial C}{\partial x} = -\rho v_0 \quad \text{при } x = x_0(t). \quad (5)$$

С другой стороны, растворившаяся масса ρdx_0 частично продиффундирует в глубь жидкости, а частично останется в слое dx_0 , создав в нем концентрацию $C(x_0, t)$, т. е.

$$-\rho dx_0 = C dx_0 - D \frac{\partial C}{\partial x} dt,$$

откуда получаем второе граничное условие

$$(\rho - C)v_0 = D \partial c / \partial x \quad \text{при } x = x_0(t), \quad (6)$$

найденное ранее Лыковым и др.

Уравнение диффузии

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2, \quad (7)$$

граничные условия (5) и (6) и начальные условия

$$C(x, 0) = C_0(x), \quad x_0(0) = 0 \quad (8)$$

образуют полную систему для определения неизвестных функций $C(x, t)$ и $x_0(t)$.

Вводя безразмерные величины

$$u = \frac{C}{C_\infty}, \quad \tau = \frac{K^2}{D} t, \quad \xi = \frac{K}{D} x, \quad \alpha = \frac{\rho}{C_\infty}, \quad (9)$$

получаем систему уравнений, которая при нулевом начальном условии $C_0 = 0$ записывается в виде

$$\partial^2 u / \partial \xi^2 = \partial u / \partial \tau; \quad (10)$$

$$(\alpha - u)\omega = \partial u / \partial \xi, \quad \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \quad \text{при } \xi = \xi_0(\tau); \quad (11)$$

$$1 - u - u \partial u / \partial \xi = -\alpha \omega, \quad \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \quad \text{при } \xi = \xi_0(\tau); \quad (12)$$

$$u(\xi, 0) = 0, \quad \xi_0(0) = 0, \quad (13)$$

где $\omega(\tau) = d\xi_0/d\tau$ — скорость движения границы раздела фаз в безразмерных переменных.

Несложный анализ системы (10) — (13) позволяет выявить ряд особенностей.

1. Процесс растворения в безразмерных переменных описывается только одним параметром $\alpha > 1$. Это значительно упрощает решение задачи на ЭВМ и использование численного решения.

2. Из условия (12) в начальный момент, когда $u = 0$, следует

$$\omega(0) = -1/\alpha, \quad (14)$$

т. е. сразу определяется начальная скорость движения границы.

3. Учитывая (14), из (11) при $u = 0$ получается

$$\partial u / \partial \xi|_{\xi=0} = -1.$$

Дифференцируя (12) по τ с использованием соотношения $\partial u / \partial \xi = -1$, обнаруживаем, что в начальный момент времени

$$d\omega/d\tau = 0,$$

т. е. в начале процесса скорость движения границы изменяется мало.

Равенство (14) может служить основой для экспериментального определения константы растворения K . Возвращаясь в (14) к размерным переменным, получаем

$$K = -\frac{\rho}{C_\infty} v_0. \quad (15)$$

Таким образом, K определяется скоростью движения границы раздела фаз в начальный момент. Вывод, сделанный выше, позволяет находить эту скорость на относительно большом перемещении границы, что повышает скорость определения K .

2°. Если считать границу раздела фаз неподвижной, то граничное условие сведется к равенству полного потока растворения потоку диффузии, протекающих через геометрическую плоскость раздела фаз, т. е.

$$\Pi = -D \partial C / \partial x,$$

или в развернутом виде

$$(C_{\infty} - C) (D \partial C / \partial x + KC_{\infty}) = 0 \quad \text{при } x = 0, \quad (16)$$

что равносильно кусочному условию вида

$$D \partial C / \partial x + KC_{\infty} = 0 \quad \text{при } t < t^*, \\ C(0, t) = C_{\infty} \quad \text{при } t \geq t^*,$$

где t^* определяет момент достижения на границе предельной концентрации C_{∞} .

В безразмерных переменных (9) задача о неподвижной границе сводится к системе уравнений (при нулевом начальном условии)

$$\partial^2 u / \partial \xi^2 = \partial u / \partial \tau, \quad (u - 1) (\partial u / \partial \xi + 1) = 0 \quad \text{при } \xi = 0, \quad u(\xi, 0) = 0.$$

С помощью преобразования Лапласа по τ несложно получить решение этой задачи

$$u(\xi, \tau) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \int_0^{\tau} \frac{\xi}{(\tau - \eta)^{3/2}} \exp[-\xi^2/(4(\tau - \eta))] \sqrt{\eta} d\eta & \text{при } \tau < \frac{\pi}{4}, \\ \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/4} \frac{\xi}{(\tau - \eta)^{3/2}} \exp[-\xi^2/(4(\tau - \eta))] \sqrt{\eta} d\eta + \\ + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{\pi/4}^{\tau} \frac{\xi}{(\tau - \eta)^{3/2}} \exp[-\xi^2/(4(\tau - \eta))] d\eta & \text{при } \tau \geq \frac{\pi}{4}; \end{cases} \quad (17)$$

$$u(0, \tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau}. \quad (18)$$

Предельная концентрация на границе достигается в момент $\tau^* = \pi/4$ ($t^* = \pi D / (4K^2)$) и в дальнейшем остается неизменной. Таким образом, в этой постановке четко различаются кинетическая область с возрастающей концентрацией на границе (при $t < \pi D / (4K^2)$) и диффузионная область с постоянной предельной концентрацией (при $t \geq \pi D / (4K^2)$).

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 III 1971