

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ И РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НАЛИЧИИ СТОКОВ И ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА И ВЕЩЕСТВА

С. А. Кукушкин, В. В. Слезов

Исследуется влияние поступления и отвода вещества и тепла на процессы, происходящие при кристаллизации бинарных расплавов и распаде пересыщенных твердых растворов. Получена полная система уравнений, описывающая этот процесс. В результате асимптотического решения этой системы уравнений получены функции распределения выделений новой фазы по размерам. Найден закон изменения среднего радиуса и плотности выделений во времени. Доказано, что источники (стоки) вещества и тепла связаны друг с другом.

Рассматривается, как нагрев (охлаждение) системы и источники (стоки) вещества влияют на изменение распределения выделений новой фазы по размерам и на их состав. Показана возможность управления структурой распадающихся твердых растворов и кристаллизующихся бинарных расплавов. Данное рассмотрение может быть применено и при исследовании других дисперсных систем, находящихся на стадии коалесценции.

В работах [1, 2] была построена теория неизотермической коалесценции, на основе которой были рассмотрены процессы, происходящие при распаде пересыщенных твердых растворов и кристаллизации бинарных расплавов. В этих работах рассматривались только системы, к которым не подводится (отводится) тепло и вещество. Реальные системы открыты, т. е. к ним может подводиться (отводиться) вещество и тепло.

Рассмотрим кристаллизацию бинарного расплава [2], от которого (или к которому) отводится (подводится) тепло и вещество. Известно [3, 4], что в общем случае, на стадии коалесценции, которую мы здесь и рассматриваем, любые источники (стоки) вещества и тепла могут быть представлены в виде $g_b t^{n_1-1}$, $g_r t^{n_2-1}$. Здесь g_b , g_r — мощности источников (стоков) вещества и тепла; t — время; n_1 , n_2 — показатели степени, любые, не обязательно целые, числа; при $0 \leq n_1 < 1$, $0 \leq n_2 < 1$ источники (стоки) являются затухающими, а при $n_1 \geq 1$, $n_2 \geq 1$ незатухающими. Для удобства рассмотрения поставим мощности g_b и g_r под знак модуля, т. е. $|g_b|$ и $|g_r|$; при $g_b, g_r > 0$ — это будут источники вещества и стоки тепла, а при $g_b, g_r < 0$ — стоки вещества и источники тепла. Здесь отметим, что источники вещества могут подаваться в систему независимо от того, имеется ли вещество в системе или нет. Стоки вещества в данной системе существенно определяются самой системой, и их нельзя задавать независимо от системы. Стоки и источники вещества связаны с диффузионными процессами в самой системе, которые в свою очередь влияют на внешние источники и стоки тепла. Условия, накладываемые в общем случае на мощности источников и стоков вещества и тепла, рассмотрены в работах [3, 4]; там же и в работах [1, 2] рассмотрены условия, при которых протекает процесс коалесценции. Мы здесь на этом не будем останавливаться. Укажем лишь, что данное рассмотрение справедливо, когда время установления процесса коалесценции [3, 4] должно быть значительно меньше,

чем время срастания выделений друг с другом. Время срастания мы оценим ниже.

Выпишем теперь полную систему уравнений, описывающую кинетику кристаллизации бинарного расплава или распад пересыщенного твердого раствора при наличии источников (стоков) тепла и вещества. Для этого в систему уравнений, полученную в работе [2], в уравнения баланса массы и тепла добавим количество поступившего (или отводимого от системы) вещества и тепла. При этом система уравнений, полученная в работе [2], будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f(R, t) \frac{dR}{dt} \right) = 0, \quad (1)$$

$$Q_D^0 + \int_0^t |g_D| t^{n_1-1} dt = N_0 \Delta C + \frac{4}{3} \frac{\pi}{v_a} \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR, \quad (2)$$

$$Q_T^0 + \int_0^t |g_T| t^{n_2-1} dt = c_p \rho_L \Delta T + \frac{4}{3} \frac{\pi L}{v_a} \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR, \quad (3)$$

$$L \mathcal{J}_{D, R} = \mathcal{J}_{T, R}, \quad T_R = \varphi(C_{I, R}). \quad (4), (5)$$

Здесь (1) — уравнение непрерывности для функции распределения выделений новой фазы по размерам $f(R, t)$; (2) — уравнение баланса массы; (3) — уравнение баланса тепла; (4) — уравнение связи потока тепла и вещества на границе выделения новой фазы; (5) — уравнение связи температуры и концентрации на границе выделения новой фазы; Q_D^0, Q_T^0 — начальные количества вещества и тепла в системе; R — радиус выделения новой фазы; $\Delta C, \Delta T$ — пересыщение и переохлаждение расплава в момент времени t ; L — теплота кристаллизации на атом выпавшей фазы; c_p и ρ_L — теплоемкость и плотность расплава; $\mathcal{J}_{D, R}$ и $\mathcal{J}_{T, R}$ — потоки вещества и тепла на границе выделения; $\varphi(C_{I, R})$ определяется видом конкретной диаграммы состояния; v_a — объем на атом в выделениях новой фазы; N_0 — полное число молекул в расплаве.

Рассмотрим уравнения (2) и (3). Проинтегрируем значения потоков по времени, выразим значение интеграла $\int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR$ из уравнения (3) и подставим его в уравнение (2). Получим

$$Q_D^0 + \frac{|g_D| t^{n_1}}{n_1} = \Delta C N_0 + \frac{Q_T^0}{L} + \frac{|g_T| t^{n_2}}{n_2 L} - \frac{\Delta T c_p \rho_L}{L}. \quad (6)$$

В работе [2] показано, что при $t \rightarrow \infty$ ΔC и ΔT стремятся к нулю, причем по одному и тому же закону. Из этого следует, что при $t \rightarrow \infty$ значениями Q_D^0 и Q_T^0 можно пренебречь по сравнению с $|g_D| t^{n_1}/n_1$ и $|g_T| t^{n_2}/n_2$. Тогда из уравнения (6) получим

$$|g_D| t^{n_1}/n_1 = |g_T| t^{n_2}/n_2 L. \quad (7)$$

Отсюда следует, что на стадии коалесценции $|g_D| = |g_T|/L$ и $n_1 = n_2$, т. е. мощности источников (стоков) вещества и тепла связаны друг с другом и изменяться во времени они должны по одному и тому же закону. В противном случае процесс коалесценции нарушается.

Это приводит к следующим выводам.

1. Если в систему, которая находится на стадии коалесценции поступает вещество с мощностью $g_D > 0$, а внешние стоки тепла отсутствуют $|g_T| = 0$, то в самой системе возникнут источники тепла с мощностью, равной $g_T = -g_D L$, и с тем же показателем n . Эти источники тепла возникнут из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации [1, 2]. Выделяющееся

тепло будет повышать температуру системы, при этом равновесная концентрация в расплаве [2] будет повышаться таким образом, что внешние источники вещества будут подавлены. В противоположном случае, когда $g_p < 0$, возникнут стоки тепла с мощностью $g_T = g_p L$ и компенсируют сток вещества. Аналогичная ситуация возникнет, если $g_T > 0$, а $|g_p| = 0$. Таким образом, коалесценция при наличии стоков (источников) возможна только в случае одновременного поступления вещества и отвода тепла, и наоборот.

2. Если температура системы, в которой идет процесс коалесценции, остается постоянной, то от системы должно отводиться тепло. Из уравнения (6) следует, что тепло должно доводиться по закону

$$g_T t^n = \Delta C N_0 n L + g_p t^n L. \quad (8)$$

При этом процесс коалесценции будет протекать в изотермических условиях [3]. Это приведет к тому, что все поступающее в систему вещество будет выпадать в виде новой фазы.

3. Если потребовать, чтобы коалесценция протекала в изоконцентрационных условиях, то необходимо, чтобы в систему поступали источники вещества мощностью $g_p t^n$, где $n = 3/(p-1)$ [4], а тепло не отводилось. При этом процесс коалесценции будет протекать только за счет снижения переохлаждения. В работе [2] показано, что ΔT и ΔC изменяются во времени как

$$\Delta C = \frac{2\sigma v_a C_{10}}{k T_0} (\bar{R}_0^n + \bar{R}_0^n A_p t)^{-1/p}, \quad \Delta T = \frac{2\sigma v_a T_0}{L} (\bar{R}_0^n + \bar{R}_0^n A_p t)^{-1/p}. \quad (9a), (9b)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение выделений новой фазы; C_{10} , T_0 — равновесная концентрация и равновесная температура; k — константа Больцмана; \bar{R}_0 — средний начальный радиус выделений новой фазы; p — показатель степени, зависит от механизма массопереноса; если $p=2$, то основной лимитирующей стадией процесса является скорость присоединения или отрыва молекул от поверхности новой фазы; если $p=3$, то лимитирует скорость роста выделений диффузия или теплопроводность [2]; $A_2 = 4\beta \sigma v_a^3 N_0 C_{10} / (N_0 C_{10} v_a L + k T_0) \bar{R}_0^2$; $A_3 = 8/9 \cdot D_L N_0 C_{10} K_L T_0 \sigma v_a^2 / (D_L N_0 C_{10} L^2 + K_L k T_0^2) \bar{R}_0^3 N_0$ — полное число молекул в расплаве; D_L — коэффициент диффузии растворенного компонента; K_L — теплопроводность расплава; β — удельный граничный поток, характеризующий скорость отрыва или присоединения атомов от поверхности выделения β ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); v_a — объем на атом в выделении новой фазы.

Таким образом, если $g_p = 0$, то n в уравнении (8) должно быть равным $n = -1/p$.

4. Для создания источников вещества заданной мощности $g_p t^n$ можно не только подводить в систему вещество, но и отводить от системы тепло по закону $g_T t^n / L > g_p t^n$. Здесь следует отметить, что отвод тепла может быть только таким, который не приведет к понижению температуры системы. В противном случае процесс коалесценции нарушится (пересыщение и переохлаждение не будут уменьшаться [3, 4]). Это связано с тем, что сток тепла будет приводить к добавочному росту новой фазы.

5. Если необходимо, чтобы коалесценция в системе проходила в неизотермических условиях, нужно нагревать систему (без источников вещества) по закону

$$T(t) = T_0 + \frac{2\sigma v_a T_0}{L} (\bar{R}_0^n + \bar{R}_0^n A_p t)^{-1/p}. \quad (10)$$

В заключение отметим, что уравнения (9a) и (9b) описывают изменение переохлаждения и пересыщения только в случае затухающих источников; при незатухающих источниках вид функций ΔT и ΔC останется таким, как в работах [3, 4], а константы A_p должны быть заменены на обобщенные

¹ В работе [2] в значении коэффициента A_2 допущена опечатка. Здесь мы приводим правильное значение коэффициента A_2 .

константы A_p , найденные в работе [2] и приведенные нами выше. Отсюда следует, что даже при постоянной температуре кинетика роста выделений новой фазы может определяться не диффузионными процессами, а процессами теплопроводности, например, при $C_{10} > K_L k T_0^2 / D_L N_0 L^2$, если скорость присоединения молекул к выделению не лимитирует процесс. Мы не приводим здесь вид функции распределения выделений новой фазы по размерам, изменения плотности выделений во времени и другие параметры и функции процесса коалесценции, так как они подробно приведены в работах [1-4].

Как и в работе [2], из предельного вида уравнений (2), (3), (5) можно найти значения C_{10} , T_0 ,

$$\mathcal{J} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi}{v_a} \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR,$$

которые входят в зависимости изменения среднего радиуса и плотности выделений новой фазы \bar{R} во времени. Заменим в уравнении (5) $\varphi(C_{10})$ линейной функцией $T_0 = T_{\text{ч}} - \xi(1 - C_{10})$, где $T_{\text{ч}}$ — температура плавления чистого компонента, образующего выделение; ξ — коэффициент пропорциональности. Решая систему уравнений (2), (3), (5) при $t \rightarrow \infty$, как это сделано в работе [2], получим, учитывая все вышесказанное относительно $|g_D| t^n$ и $|g_T| t^n$, уравнения, определяющие величины C_{10} , T_0 , \mathcal{J} .

$$\mathcal{J} = \frac{Q_T^0 + c_p \rho_L ((Q_D^0 / N_0) \xi - \xi - T_{\text{ч}})}{(L + \xi c_p \rho_L / N_0)} + |g_D| t^n, \quad (11)$$

$$C_{10} = \frac{LQ_D^0 - Q_T^0 + c_p \rho_L (\xi - T_{\text{ч}})}{(LN_0 + c_p \rho_L \xi)}, \quad (12)$$

$$T_0 = T_{\text{ч}} - \xi \left(1 - \frac{LQ_D^0 - Q_T^0 + c_p \rho_L (\xi - T_{\text{ч}})}{(LN_0 + c_p \rho_L \xi)} \right). \quad (13)$$

Уравнение, определяющее кинетическую диаграмму состояния при наличии стоков (источников) тепла и вещества, будет выглядеть, как и в работе [2]

$$\varphi(C_l, n) = (LN(t) \bar{R}^3(t) / 0.22 v_a - Q_T^0) / c_p \rho_L, \quad (14)$$

$N(t)$ — плотность выделений новой фазы, $\bar{R}(t)$ — средний радиус выделений.

Все рассмотренные в данной работе процессы справедливы при условии, что время начала процесса коалесценции значительно меньше времени полного срастания выделений друг с другом, т. е. $t_k \ll \tau_{\text{ср}}$. Здесь t_k — время начала чистой коалесценции, оценено в работах [3, 4], поэтому мы здесь его не приводим; $\tau_{\text{ср}}$ — время срастания. Время срастания $\tau_{\text{ср}}$ может быть найдено из уравнения баланса массы (2) и условия, что при $\tau_{\text{ср}}$ объем всех выделений равен единице, т. е. вся матрица покрыта выделениями. При этом для $\tau_{\text{ср}}$ имеем

$$\tau_{\text{ср}} = (1 - Q_D^0 v_a) / g_0 v_a)^{1/(1+n)}, \quad (15)$$

v_a — объем на атом в выделении новой фазы; Q_D^0 — начальное количество вещества в матрице, где происходит распад твердого раствора.

Процессы, рассмотренные нами, могут быть использованы и при исследовании роста пор из пересыщенного вакансиями раствора. При этом источники вакансий могут возникать, например, под действием облучения кристалла нейтронами [3] и т. п.

Важно отметить, что для получения того или иного вида распределения выделений новой фазы по размерам [1-4], кроме управления источниками вещества можно управлять тепловыми потоками и тем самым менять структуру и состав выделений новой фазы, а значит, управлять конечной структурой твердого тела.

Л и т е р а т у р а

- [1] Слезов В. В., Кукушкин С. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1812—1818.
- [2] Кукушкин С. А., Слезов В. В. ФТТ, 1987, т. 29, № 12, с. 3657—3666.
- [3] Слезов В. В., Шикин В. Б. ФТТ, т. 6, № 1, с. 7—15.
- [4] Кукушкин С. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 10, с. 2987—2991.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета
Ленинград

Поступила в Редакцию
3 мая 1988 г.