

01;03;05;11

©1995 г.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ В НЕОДНОРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

С.А.Кукушкин, Д.А.Григорьев

Институт проблем машиноведения РАН,
199178, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 15 июня 1994 г.)

Исследуются эволюционные процессы, протекающие при затвердевании одно- и многокомпонентных расплавов в неоднородных системах. Получена и решена система уравнений, описывающая кинетику процесса кристаллизации при отводе тепла от его границы. В результате решения этой системы получены уравнение движения сплошной корки новой фазы, функция распределения ДЧ по размеру и составу в пространстве для каждой фазы, закон изменения среднего радиуса ДЧ в пространстве. Показано, что в процессе кристаллизации многофазного и многокомпонентного расплава в неоднородных условиях фазовый состав конечного образца может быть различен в различных его точках. Получены общие уравнения, определяющие область сосуществования фаз.

Введение

Кристаллизация расплавов, как известно, относится к фазовым переходам первого рода, в основе которых лежат процессы возникновения и последующей эволюции зародышей новой фазы. Весь процесс кристаллизации расплавов удобно разделить на ряд статей. На первой из них происходит флуктуационное образование зародышей новой фазы — дисперсных частиц (ДЧ). Этот процесс носит случайный характер и во многом определяется образованием ДЧ на примесях, находящихся в расплаве, т.е. гетерогенных центрах зарождения. Теория гомогенного образования зародышей новой фазы в расплавах еще далека от своего завершения и построена в основном только для однокомпонентных расплавов [1].

На следующей стадии наступает коалесценция, или, как еще называют этот процесс, освальдовское созревание. В цикле работ [2-7] была построена теория эволюции ансамбля ДЧ, растущих из одно- и многокомпонентных расплавов, находящихся на стадии коалесценции. На этой стадии образуются своеобразные обобщенные диффузионные и тепловые поля, через которые ДЧ взаимодействуют друг с другом.

При этом размер ДЧ увеличивается в результате расплавления мелких частиц и роста больших. Это обусловлено стремлением системы к релаксации избыточной поверхностной энергии. Частицы с радиусом, меньшим критического $R < R_k$, растворяются в обобщенном поле, а частицы с радиусом $R > R_k$ растут. При этом сам критический радиус R_k все время растет и, как показано в [2-7], формируется универсальная функция распределения ДЧ по размерам, зависящая только от механизмов роста ДЧ, интенсивности охлаждения расплава или подачи материала (для многокомпонентных расплавов). Средний размер ДЧ \bar{R} в ансамбле меняется во времени t как

$$\bar{R} \sim t^{1/p}, \quad (1)$$

где p может принимать значения 2, 3 и 2.5 (для перемешиваемых расплавов [7]).

Таким образом, как показано в [8], на стадии коалесценции в ансамблях реализуется более общий закон изменения размера ДЧ, чем закон $R^{1/2}$, реализующийся при росте одиночной частицы [9], или невзаимодействующих частиц [10]. Однако в работах [2-7] предполагалось, что ДЧ равномерно распределены по всему объему расплава и градиенты концентраций и температуры отсутствуют, причем источники (стоки) вещества и тепла равномерно подаются (отводятся) от каждой точки расплава. Такие положения заведомо нарушаются в реальных системах.

Действительно, поскольку, как правило, охлаждение расплавов начинается от границ системы, в которой находится расплав, то в такой системе возникают потоки вещества и тепла. При этом если вблизи от границы в некоторый момент времени расплав переохлаждается и в нем происходит фазовый переход с образованием зародышей новой фазы, то вдали от нее расплав может быть еще перегрет. В общем случае в слое, где произошло зарождение ДЧ, как и при отсутствии градиента температур и концентраций, может наступить стадия коалесценций. Однако при этом эта зона будет находиться в условиях, совершенно отличных от условий исследованных ранее [2-7], которые являются следствием неравномерного распределения потока тепла и вещества по пространству системы. Отметим, что исследование подобных систем представляет огромный интерес, так как подобные процессы широко встречаются на практике, например в металлургии (при затвердевании слитков). Именно в результате таких процессов образуются неравномерные (по длине) как по структуре, так и по составу материалы.

Исследованиями подобных задач занимаются давно [9-14], однако вследствие как сложности процессов, протекающих в таких системах, так и сложности возникающих при их описании нелинейных уравнений исследовать такие системы до сих пор не удавалось.

В настоящей работе проанализированы процессы массовой кристаллизации в одно- и многокомпонентных расплавах на стадии коалесценции при наличии распределения по пространству вещества и тепла.

Рассмотрим полубесконечную систему (сосуд) с бесконечно тонкими стенками.¹ Расплав в общем случае может быть однокомпонентным, бинарным и многокомпонентным.

Пусть система теплоизолирована с боков так, что отвод тепла осуществляется только с одного конца (рис. 1). Таким образом, мы будем рассматривать одномерную кристаллизацию расплава. Для удобства положим площадь поперечного сечения системы равной $S = 1$.

Рассмотрим теперь последовательно те процессы, которые происходят в однокомпонентных, бинарных и многокомпонентных расплавах.

Кристаллизация однокомпонентного расплава

а) **Постановка задачи и физическая сущность процесса.** Рассмотрим систему (рис. 1), в которой находится однокомпонентный² расплав. Будем считать, что первоначальное зарождение и слияние в тонком слое у поверхности системы уже произошло, т.е. образовалась сплошная корка материала.

Обозначим через x пространственную координату и направим ось координат от стенки в глубь образца.

При достаточно больших временах картина процесса затвердевания слитка должна выглядеть следующим образом. Будут существовать пять областей с достаточно резкими границами (рис. 1).

1. Перегретая область $x_4 < x < \infty$. В этой области находится только перегретая жидкость без зародышей.

2. Зона зарождения новой фазы и их рост непосредственно из переохлажденного расплава. Как показано в работе [6], если система выходит на стадию коалесценции, то формируется универсальная функция распределения ДЧ по размерам и мы можем не учитывать распределения ДЧ, образовавшихся к этому моменту. Процесс зародышеобразования является более быстрым по сравнению со стадией коалесценции.

3. Зона коалесценции. Эта зона значительно удалена от границы $x_2 < x < x_3$. В ней влияние границы не сказывается и переохлаждение определяется так же, как и для случая теплоотвода от всего объема расплава. Ширина зоны коалесценции (если принять, что время зарождения и роста ДЧ непосредственно из переохлажденного расплава значительно меньше времен, рассматриваемых нами) пропорционально расстоянию распространения переохлаждения, идущего от корки,

$$(x_3 - x_4) = \sqrt{\chi t}, \quad (2)$$

где χ — коэффициент температуропроводности расплава.

Ниже мы обсудим характер изменения этой величины во времени.

Отметим, что такое разбиение на области мы сделали для упрощения задачи. Строгая постановка задачи на стадии коалесценции

¹ Влиянием стенок на процесс зарождения новой фазы мы пренебрегаем.

² Под однокомпонентным расплавом, как и в [6], мы понимаем не обязательно истинный расплав, состоящий из одного компонента, а расплав, в котором не образуются растворы в твердой и жидкой фазах.

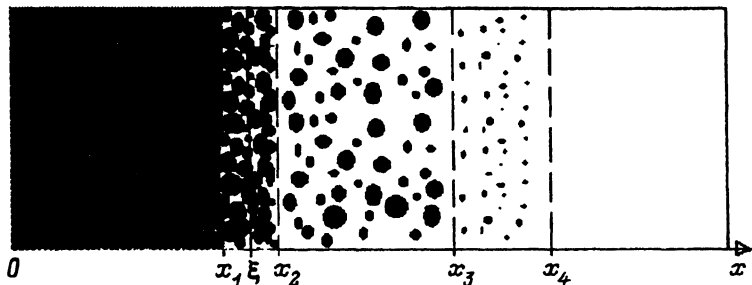


Рис. 1. Схема протекания процесса.

$0 < x < x_1$ — сплошная корка, $x_1 < x < x_2$ — зона срастания, $x_2 < x < x_3$ — зона коалесценции, $x_3 < x < x_4$ — зона зарождения, $x_4 < x < \infty$ — расплав без зародышей.

требует решения уравнения теплопроводности (записанного для переохлаждения ΔT), в которое входят источники тепла, выделяемого ДЧ в процессе их роста и стоки тепла из системы, т. е.

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} - \frac{dI}{dt} + g(x, t), \quad (3)$$

где dI/dt — мощность потока тепла, выделяемого растущими ДЧ новой фазы, $I = 3/4\pi L\rho_s \int_0^\infty f(R, t) R^3 dR$, где $f(R, x, t)$ — функция распределения ДЧ по размерам и по пространству, R — радиус ДЧ, L — скрытая теплота плавления, ρ_s — плотность ДЧ новой фазы, $g(x, t)$ — мощность стока тепла из системы.

Эволюция функции распределения ДЧ описывается уравнением неразрывности в пространстве размеров.

$$\frac{\partial f(R, t, x)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f(R, t, x) \frac{dR}{dt} \right) = 0, \quad (4)$$

$$f(R, 0, x) = f_0,$$

где f_0 — начальное распределение ДЧ по размерам.

В уравнение (4) входит зависимость скорости роста ДЧ dR/dt , которая определяется согласно работе [6]. Естественно, что необходимо решать систему (4), (5), однако эта система является нелинейной и не может быть строго решена аналитически. Разделение всего объема расплава на области, введенное нами, позволяет упростить задачу без потери точности и строгости, а также выявить основные физические закономерности процесса кристаллизации.

4. Зона срастания $x_1 < x < x_2$. В этой зоне происходит срастание ДЧ в сплошную корку. Объем жидкости в этой зоне значительно меньше объема закристаллизовавшейся твердой фазы.

5. $0 < x < x_1$ — сплошная корка новой фазы.

Запишем теперь для каждой из областей уравнения баланса тепла. Будем считать для упрощения анализа, что ДЧ имеют форму сферы радиуса R . Предположим также, что коэффициент температуропроводности χ не зависит от температуры, как в действительности диапазон изменения температур в течение процесса коалесценции, как будет показано ниже, мал. Примем, что температуропроводности жидкого и твердого расплава близки, и это подтверждается данными [13].

1. В области $0 < x < x_1$ температура подчиняется уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Примем теперь, что от стенки сосуда отводится тепло так, что температура в точке $x = 0$ не меняется во времени (изотермическое граничное условие). Таким образом, можно записать

$$T|_{x=0} = T_{\Gamma}, \quad (6)$$

где $T_{\Gamma} < T_k$, где T_k — температура кристаллизации расплава, что соответствует созданию переохлаждения на левой границе.

2. В зоне, где $z_1 < x < x_2$, как уже указывалось выше, происходит процесс срастания ДЧ в сплошную корку.³ Ниже мы покажем, что относительная ширина зоны срастания $(x_2 - x_1)/x_2$ мала. Поэтому в первом приближении положим координату границы ξ равной

$$\xi = \frac{x_1 + x_2}{2}.$$

В дальнейшем мы заменим эту область соответствующим граничным условием. Цель исследования — определение положения границы корки ξ и ход температуры в корке при $0 < x < \xi$ (при $x > \xi$, т.е. за коркой температура определяется формулой (6)), мощности стока тепла из зоны коалесценции.

Для точки ($x = \xi$) нам необходимо ввести еще одно дополнительное условие, которое характеризует влияние зоны срастания и выражает факт того, что граница $\xi(t)$ — источник тепла мощностью $L\rho(d\xi/dt)$ (так как справа, т.е. в зоне коалесценции, переохлаждение стремится к нулю с течением времени согласно уравнению (8))

$$a \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=\xi} = L\rho \frac{d\xi}{dt}. \quad (7)$$

3. В области $x_2 < x < x_3$ на поздней стадии происходит процесс тепловой коалесценции ДЧ [6]. И поскольку она достаточно удалена от границ и имеет сравнительно малые размеры, в точке $x = \xi$ на движущейся границе ξ температура асимптотически приближается к температуре кристаллизации (за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации), т.е. переохлаждение ΔT уменьшается во времени аналогично [6]. Запишем это граничное условие в приближении больших времен, когда $R_{k0} \ll A_p t$

$$\Delta T|_{x=\xi} = \lambda t^{-1/p},$$

где

$$\lambda = \frac{2\sigma_{SL}T_k}{L'\rho_s A_p^{1/p}}, \quad (8)$$

³ Очевидно, что усадочная пористость отливки возникает за счет процессов в зоне срастания.

где $p = 2$ и $A_2 = (4\sigma_{SL}\beta T_k V)/(L\rho_s)$, если скорость роста ДЧ лимитируется скоростью встраивания, т.е. при $K_L \gg \beta RvL\rho_s$, и $p = 3$ и

$$A_3 = \frac{8}{9} \frac{K_L \sigma_{SL} T_k}{L^2 \rho_s^2},$$

если лимитирующая стадия роста — теплопроводность, т.е. $K_L \ll \ll \beta RvL\rho_s$, K_L — коэффициент теплопроводности, β — кинетический коэффициент, равный

$$\beta = \frac{n_{0s}\nu}{T_k} e^{-E_p/kT_k},$$

n_{0s} — плотность позиций для присоединения атома к поверхности ДЧ, $n_{0s} = 1/a^2$, a — параметр решетки ДЧ новой фазы, ν — частота колебаний атомов в решетке ДЧ, E_p — энергия отрыва атомов от поверхности ДЧ, k — постоянная Больцмана, v — объем атома.

Необходимо также подчеркнуть, что, согласно [6], важное значение для формирования конечной структуры материала (таких, например, как распределение частиц по размерам) имеет мощность стока тепла из системы (в нашем случае из зоны коалесценции). Ниже мы получим выражение для этого параметра.

Возможность применения граничного условия (8) обусловлена тем, что поверхность сплошной корки не является идеально плоской, а имеет бугристую структуру, возникшую при срастании ДЧ. Причем очевидно, что радиус кривизны бугров должен быть пропорционален радиусу ДЧ в зоне коалесценции. Укажем, что зависимость (8) имеет место, как показано в [6], только для случая, когда в системе, т.е. в зоне $x_2 < x < x_3$ либо нет стоков тепла, либо стоки тепла асимптотически затухают во времени. В случае нарастающих стоков тепла эта зависимость будет иметь несколько иной вид [6]. Ниже будет показано, что в рассматриваемом нами случае стоки тепла будут затухающими.

б) А н а л и з и р е ш е н и е с и с т е м ы у р а в н е н и й. Выпишем еще раз уравнение теплопроводности со всеми граничными и начальными условиями, записанное для переохлаждения $\Delta T = T - T_k$

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2}, \quad (9)$$

$$\Delta T|_{x=0} = \Delta T_0; \quad \Delta T|_{x=\xi} = \lambda t^{-1/p}, \quad \chi \left. \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \right|_{x=\xi} = L\rho \frac{d\xi}{dt}. \quad (10)$$

Сравнивая уравнения (9), (10) с уравнениями, полученными в работе [8], описывающими процесс диффузионного спекания материалов, можно увидеть их формальное сходство. Поэтому перейдем к вспомогательной переменной $\Delta' = \Delta T_0 - \Delta T$, будем искать решение в виде $\Delta' = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n(t) x^n$ (с учетом того, что граничным условием при $x = 0$ для уравнения (9) в новой переменной будет $\Delta'_{x=0} = 0$). Из (9) получим

$$\Delta' = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1/a(d\alpha_1(t))/dt}{2n+1} x^{2n+1}. \quad (11)$$

Так как величина $\alpha_1(t)$ представляет собой поток на границе $x = 0$,

$$\alpha_1(t) = a \left. \frac{\partial \Delta'}{\partial x} \right|_{x=0},$$

то она асимптотически убывает во времени, как и поток. Поэтому мы будем искать асимптотическое значение α_1 в виде $\alpha_1 B/t^s$, где $s > 0$, и получим

$$\Delta' = B \frac{x}{t^s} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{x^2}{dt} \right)^n \frac{s(s+1)\dots(s+n)}{(2n+1)!}. \quad (12)$$

Ниже будет показано, что $\xi^2(t)/t \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, т.е. $\xi^2(t)$ асимптотически меняется медленнее, чем t . Отсюда следует, что основную роль на больших временах играет член с $n = 0$, т.е.

$$\Delta' = \frac{Bx}{t^s} \equiv \alpha_1 x. \quad (13)$$

Подставив (13) в (9), можно получить, что

$$\alpha_1 \xi = \lambda t^{-1/p}, \quad (14)$$

$$\alpha_1 = \frac{L\rho}{a} \frac{d\xi}{dt}. \quad (15)$$

Выразив α_1 из (14) и подставив его в (15), получим уравнение, решением которого будет

$$\xi = \sqrt{\frac{2\lambda\chi}{L\rho(1-1/p)}} t^{\frac{p-1}{2p}}, \quad (16)$$

где p зависит от лимитирующей стадии процесса образования новой фазы (см, выше) и принимает значение $p = 2$ или 3 .

Зная ξ , можно получить значение Δ' из (12) и (15). Переходя к старым переменным, выпишем сразу значение температуры в корке (т.е. при $0 < x < \xi$)

$$T = T_0 + \frac{p-1}{2p} \sqrt{\frac{2L\rho\lambda}{a(1-1/p)}} t^{-\frac{p+1}{2p}} x. \quad (17)$$

Из сравнения формул (2) и (16) видно, что граница корки ξ движется медленнее, чем волна переохлаждения, и, следовательно, зона коалесценции расширяется с течением времени. Таким образом, можно предположить, что в процессе роста корки она будет захватывать области пространства, в которых процесс коалесценции проходил в течение все большего времени. Время прихода корки в данную точку x можно получить из формулы (16). Таким образом, можно получить зависимость распределения частиц по размерам, среднего радиуса ДЧ, их числа на единицу объема от пространственных координат.

Вначале определим мощность стока тепла $g(t)$ из зоны коалесценции. Этот сток, как показано в [6], на стадии коалесценции можно представить в виде $g_0 t^{n-1}$, где g_0 — мощность стока тепла, n — показатель степени. Из (10) видно, что

$$g(t) = \frac{p-1}{2p} \sqrt{\frac{2\sigma_{SL} T_k K_L}{L\rho_s A_p^{1/p} (1-1/p)}} t^{-\frac{p+1}{2p}}. \quad (18)$$

Приводя (18) к виду $g_0 t^{n-1}$, можно видеть, что

$$g_0 = \frac{p-1}{2p} \sqrt{\frac{2\sigma_{SL} T_k K_L}{L\rho_s A_p^{1/p} (1-1/p)}}, \quad n = \frac{n-1}{2p}. \quad (19)$$

Теперь, зная зависимость (16) и (19), получим по аналогии с [6] зависимость числа ДЧ от координаты x — $N(x)$

$$N(x) = \frac{2p}{7-p} \frac{C_p^n}{A_p^{\frac{7-p}{2p}}} \left(\frac{L\rho_s(1-1/p)}{2\lambda\chi} \right)^{\frac{7-p}{2(p-1)}} x^{-\frac{7-p}{p-1}}, \quad (20)$$

где C_p^n — коэффициент пропорциональности.

Проведя расчеты по формуле (20) для чистого железа (принимая $C_p^n \approx 1.2$ [6]), имеем $N(x) \sim 10^{19} x^{-2}$ [1/м³]. Выпишем теперь сразу, не приводя промежуточных выкладок, значения функции распределения ДЧ по размерам в зависимости от координаты x , $f_p(x)$ и среднего ра-

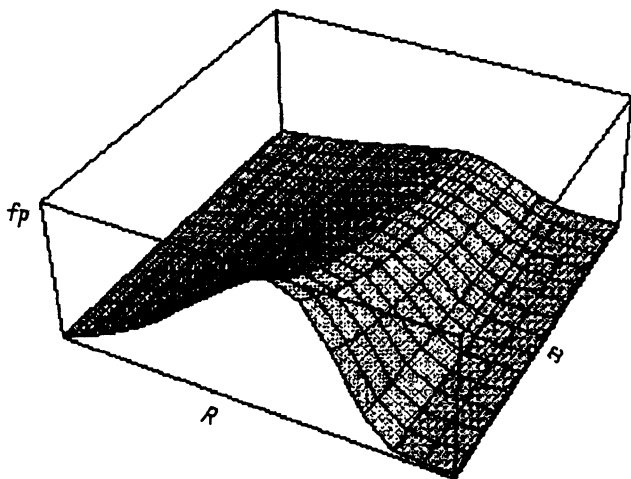


Рис. 2. Зависимость функции распределения ДЧ $f_p(R, x)$ от радиуса R и координаты x .

диуса ДЧ R (при $R_{k0} \ll A_p x$)

$$f_p(R, x) = \frac{2pC_p^n}{(7-p)A_p^{\frac{9-p}{2p}}} \left(\frac{L\rho_s(1-1/p)}{2\lambda\chi} \right)^{\frac{5-p}{2(p-1)}} x^{-\frac{11-p}{2(p-1)}} P_p \left(\frac{C_p^n R}{R} \right), \quad (21)$$

где C_p^n и $P_p(R/R_k)$ определяются согласно [6],

$$\bar{R} = C_p^n A_p^{1/p} \left(\frac{L\rho_s(1-1/p)}{2\lambda\chi} \right)^{\frac{1}{p-1}} x^{\frac{2}{p-1}}. \quad (22)$$

При этом $P_p(u)$ вычисляется согласно [6]. Вид функции распределения $f_p(R, x)$ при различных значениях x приведен на рис. 2. Проведя вычисления на примере железа, получим, что в конечном образце средний размер ДЧ зависит от x как $\bar{R}^{Fe} \sim 10^{-5} x$ [м].

Бинарные расплавы

Расширим постановку задачи, сделанную нами выше на случай кристаллизации бинарных расплавы. Не теряя общности, рассмотрим бинарные расплавы диаграммы, состояния которых представлены на рис. 3. Диаграмма состояния расплавы, представленная на рис. 3,а, описывает кристаллизацию веществ, абсолютно нерастворимых друг в друге в твердом состоянии, а диаграмма состояния, представленная на рис. 3,б — веществ, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Рассмотрим вначале случай нерастворимых друг в друге компонентов. Процесс коалесценции такого расплава, в случае стока тепла от всего объема расплава, описан в [4,5].

Итак, предположим, что в условиях, описанных нами выше, находится бинарный расплав. Пусть концентрация одного из компонентов, значительно меньше концентрации другого, т.е. процесс проходит вдали от эвтектической точки. Пусть вначале выделяется компонент B .

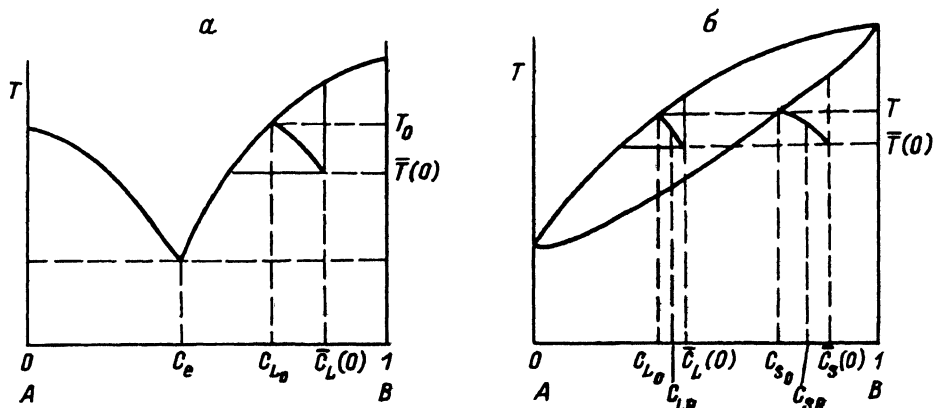


Рис. 3. Диаграммы состояния бинарной системы с полной несмешиваемостью в твердой фазе (а) и с полной растворимостью в твердой фазе (б).

C_{S0}, C_{L0} — соответственно равновесные концентрации в твердой и жидкой фазах; C_L — средняя концентрация в расплаве в процессе роста частиц; C_e — эвтектическая точка.

Как показано в работе [4], при протекании процесса неизотермической коалесценции бинарного расплава переохладение ΔT асимптотически меняется во времени аналогично случаю кристаллизации однокомпонентного расплава

$$\Delta T|_{x=\xi} = \lambda t^{-1/p}, \quad \lambda = \frac{2\sigma_{SL}T_0}{L\rho_s A_p^{1/p}}, \quad (23)$$

где T_0 — равновесная температура плавления определяется совместным решением асимптотического вида уравнений баланса тепла, массы и уравнения, описывающего фазовую диаграмму [4,5].

Вид зависимости T_0 можно увидеть в [5]

Остальные граничные условия для уравнения (9) такие, как и в случае однокомпонентного расплава. Из сравнения выражений (8) и (23) видно, что они одинаковы с точностью до постоянной T_0 . Ход решения уравнения (8) в данном случае такой же, как и для однокомпонентного расплава, поэтому уравнения движения границы корки может быть определено по формуле (16) с изменениями в λ . Получим теперь мощность стока тепла. Эта функция будет иметь вид, аналогичный (18). Как показано в [5], при наличии стока тепла из системы, в которой протекает процесс коалесценции, в ней возникнет источник вещества с мощностью $g_D = g_0/L$ и тем же показателем степени n .

Функция распределения ДЧ по размерам, их число и средний радиус определяются из выражений (20)–(22) соответственно с заменой входящей в них температуры кристаллизации T_k на T_0 [5]. Очевидно, что в ходе процесса коалесценции и дальнейшего слияния ДЧ компонента B компонент A будет оттесняться в глубь расплава. Таким образом, при движении корки концентрация компонента A в жидкости будет возрастать, стремясь к эвтектической. Это приведет к возникновению явления концентрационного переохладения [14]. В случае ограниченного сосуда область обогащенного компонентом A (т.е. фактически примесью) расплава будет находиться в центре и там может происходить кристаллизация по эвтектическому механизму [3]. Этот факт подтверждается экспериментальными исследованиями [11].

Рассмотрим теперь кристаллизацию расплавов, состоящих из компонентов, образующих в твердом состоянии непрерывный ряд твердых растворов. Диаграмма состояния такого расплава показана на рис. 3,б. Отметим, что, согласно [4,5], все выводы, сделанные нами выше для эвтектических расплавов, годятся и для данного случая с тем только отличием, что состав частиц новой фазы будет зависеть от радиуса самих частиц [4] и, следовательно, меняется по координате x . Приведем без вывода формулу для состава ДЧ радиуса R

$$C_{sr} = \frac{v\sigma_{SL}C_\infty}{u\bar{R}(x)K_B T_0} + C_\infty + \psi \left(\frac{v\sigma_{SL}C_\infty}{u\bar{R}(x)K_B T_0} + C_\infty \right), \quad (24)$$

где C_∞ — равновесная концентрация компонента; $\psi(C)$ — формула, описывающая диаграмму состояния; $u = R/\bar{R}$.

Таким образом, согласно формуле (24), мы, пользуясь функций распределения (21), можем в любой точке пространства найти соответствующий состав для ДЧ радиуса R .

Рассмотрим теперь процесс неизотермической коалесценции многокомпонентных и многофазных расплавов при их кристаллизации в неоднородных системах. Эта задача была составлена и решена для случая отвода тепла от всего объема расплава в работах [2,3]. Приведем кратко постановку задачи для нашего случая.

Итак, пусть расплав является N -компонентным, содержит K выпадающих фаз и находится в описанных выше условиях. При этом образуются выделения различных фаз (химических соединений). В процессе коалесценции будет происходить поглощение более крупными и устойчивыми частицами новой фазы менее крупных и менее устойчивых с выделением теплоты химических реакций. Этот процесс повышает температуру системы и соответственно равновесные концентрации компонентов, при этом некоторые из фаз становятся неустойчивыми и в определенные моменты времени распадаются [2], что приводит к изменению фазового состава во времени.

В зоне коалесценции мы можем рассматривать процесс коалесценции аналогично [2,3], т. е. не учитывая градиент температуры. В этом случае на асимптотике по времени, как показано в [2], переохлаждение для каждой фазы s будет определяться по формуле, аналогичной приведенной нами выше для случая однокомпонентного и бинарного расплава,

$$\Delta T^s|_{x=\xi} = \lambda^s \tau^{-1/p}, \quad \lambda = \frac{2\sigma_{SL}^s V_m^s T_0^s}{L^s (A_p^s)^{1/p}}. \quad (25)$$

Коэффициент A_p^s определяется согласно [2].

Таким образом, для каждой фазы s можно записать формально точно такое же уравнение теплопроводности, как и (9). В результате его решения можно получить уравнение движения корки каждой фазы s , $\xi^s(t)$, которое в общем виде совпадает с (16), однако отличается коэффициентами

$$\xi^s = \sqrt{\frac{2\lambda^s \alpha^s}{L^s \rho^s (1-1/p)}} t^{\frac{p-1}{2p}}. \quad (26)$$

Определим источник тепла на фазу $s-g^s(t)$ для каждой из s фаз. Имеем

$$g^s(t) = \frac{p-1}{2p} \sqrt{\frac{2\sigma_{SL} T_k K_L}{L \rho_s (A_p^s)^{1/p} (1-1/p)}} t^{\frac{p-1}{2p}}. \quad (27)$$

Суммарная мощность стока тепла из зоны коалесценции естественно равна

$$g_T(t) = \sum_{s=1}^K g^s(t). \quad (28)$$

Согласно работе [3], в случае, если из системы, находящейся на стадии коалесценции, есть стоки тепла, возникают источники вещества с тем же показателем n (в нашем случае $n = (p-1)/2p$ и мощность источника вещества $g_D = g_T/(N_0 L^s)$, N_0 — полное число ДЧ всех фаз). В [2,3] показано, что в системе, находящейся на стадии коалесценции, можно записать выражения для распределения ДЧ фазы s по размерам, их плотности, среднего размера в зависимости от пространственной координаты x подобно (20)–(22).

Следует отметить, что, несмотря на формальное сходство полученных нами зависимостей с аналогичными для однокомпонентных систем, между ними есть принципиальная разница. Она состоит в том, что величины T_0^s, J^s, C_{∞}^i , входящие в эти уравнения, являются неизвестными и определяют область сосуществования фаз.

Определим эти области сосуществования. В [2,3] было показано, что в процессе коалесценции многофазного многокомпонентного расплава области сосуществования фаз при наличии стока тепла зависят от времени t . Как нами показано выше, в связи с тем, что зона коалесценции расширяется в пространстве, корка захватывает области пространства, в которых процесс коалесценции шел различное время, т.е. области сосуществования фаз [3] будут смещаться в пространстве. Таким образом, в различных областях пространства может существовать различный фазовый состав материала. Этот факт подтверждается в экспериментальных исследованиях [11].

Приведем теперь систему алгебраических уравнений для определения параметра T_0 , равновесных концентраций C_{∞}^i и количества вещества в ДЧ фазы s — J^s и соответственно области сосуществования фаз в пространстве концентраций температуры и координаты x

$$Q_{in}(t) = C_{i\infty} + \sum_{s^i} \nu_i^s J^s, \quad (29)$$

$$\prod_{i=1}^{n^s} (C_{i\infty})^{\nu_i} = K_{\infty}^s (T_0^s), \quad (30)$$

$$N_0 \sum_{s=1}^K L^s J^s = c_p \rho_T (T_0 - \bar{T}^0) + \frac{(p-1)g_T}{2p} \left(\frac{L^s \rho (1-1/p)}{2\lambda^s \chi^s} \right)^{1/2} x, \quad (31)$$

$$K_{\infty}^s = \varphi^s(T_0), \quad (32)$$

где

$$Q_{iD}(t) = Q_0 + \frac{g_T}{nN_0 L^s} \left(\frac{L^s \rho^s (1-1/p)}{2\lambda^s \chi^s} \right)^{1/2} x,$$

$$Q_{iT}(t) = T^0 + \frac{g_T}{nN_0 L^s} \left(\frac{L^s \rho^s (1-1/p)}{2\lambda^s \chi^s} \right)^{1/2} x.$$

В данной системе (29) — это уравнение баланса массы при $t \rightarrow \infty$, $C_{i\infty}$ — равновесная концентрация i -го компонента,

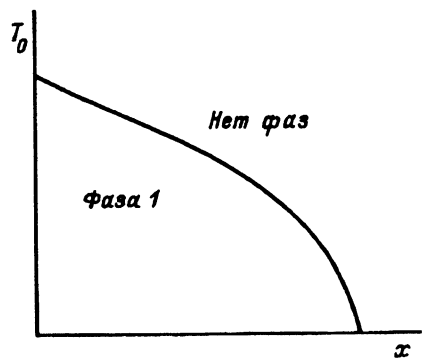


Рис. 4. Схема фазовой диаграммы эволюции многокомпонентной дисперсной системы в проекции на плоскость T_0 и x .

ν_i^s — стехиометрический коэффициент. Уравнение (30) — закон действующих масс, n^s — число компонентов, входящих в фазу s , $K_\infty^s(T_0)$ — константа химической реакции, зависящая от равновесной температуры существования фаз (мы учли, что при $t \rightarrow \infty$ равновесные температуры всех фаз T_0^s равны); J^s — относительное количество молекул фазы s в единице объема

$$J^s = \frac{1}{V_m^s N_0} \frac{4}{3} \pi \int_0^\infty f^s(R, x) R^3 dR,$$

Q_{in} — полное количество компонента в выделениях и расплаве, N_0 — полное число атомов в расплаве.

Уравнение (32) описывает зависимость константы химической реакции от температуры. Система уравнений (29)–(32) может быть легко решена численными методами. В результате можно получить зависимость областей сосуществования фаз от пространственной координаты. На рис. 4 приведена область существования фазы 1 в двухфазной трехкомпонентной системе, аналогичной рассмотренной в [3].

В заключение авторы выражают глубокую признательность В.В.Слезову за обсуждение и интерес к нашей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-03-5351).

Список литературы

- [1] Осипов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 367. Вып. 5. В печати.
- [2] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // Хим. физ. 1990. Т. 9. № 4. С. 563.
- [3] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // Хим. физ. 1993. Т. 12. № 1.
- [4] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 12. С. 3657.
- [5] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 11. С. 3231.
- [6] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 10. С. 2987–2991.
- [7] Кукушкин С.А., Сакало Т.В. // Расплавы. 1991. № 6. С. 32.
- [8] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Вып. 2(8). С. 479–492.
- [9] Додиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
- [10] Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 255 с.
- [11] Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969. 415 с.
- [12] Довженко А.Ю., Журков П.В. // ФММ. 1993. Т. 76. № 3. С. 119.
- [13] Раддл Р.У. Затвердевание отливок. М.: Машгиз, 1960. 357 с.