

01;05

## Влияние локальной неравновесности на высокоскоростное затвердевание бинарных сплавов

© С.Л. Соболев

Институт химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

(Поступило в Редакцию 22 апреля 1996 г.)

Рассмотрена локально неравновесная модель диффузии растворенного компонента при высокоскоростном затвердевании бинарных сплавов, включающая в себя два характерных параметра: диффузионную скорость через межфазную границу  $V_D$  и диффузионную скорость в объеме жидкой фазы  $V_D$ . Исследовано влияние локальной неравновесности на процесс разделения примеси, устойчивость межфазной границы и зависимость температуры межфазной границы от скорости фронта затвердевания. Проведено сравнение с экспериментом.

### Введение

В последнее время особый интерес вызывают процессы высокоскоростного затвердевания бинарных сплавов, инициированные глубоким переохлаждением поверхности фазового превращения [1–18]. Такое переохлаждение может быть достигнуто при затвердевании расплава, полученного в результате импульсного воздействия источника энергии высокой интенсивности (например, лазерного излучения) на поверхность твердого вещества, или при глубоком переохлаждении исходного расплава. В таких условиях процесс затвердевания протекает вдали от локального равновесия, что оказывает существенное влияние на формирование микро- и макроструктуры образующейся твердой фазы, ее физико-химические свойства, распределение примесей и возможных дефектов.

Существующие теории затвердевания бинарных сплавов (см. [1,2] и ссылки в них) принимают во внимание только отклонение от термодинамического равновесия на поверхности раздела фаз, вводя коэффициент межфазного разделения примеси  $K$ , зависящий от скорости движения межфазной границы  $V$ . Однако при этом предполагается, что в объеме обеих фаз существует локальное термодинамическое равновесие и процессы тепло-массопереноса в них могут быть описаны классическими, локально равновесными уравнениями переноса параболического типа. Такое приближение справедливо только при относительно низких скоростях движения межфазной границы  $V \ll V^*$ , где  $V^*$  — характерная скорость, физический смысл которой будет обсужден ниже. В противном случае, т.е. когда  $V \sim V^*$ , состояние системы заметно отклоняется от локального равновесия, что может оказать существенное влияние на процессы тепло-массопереноса вблизи границы раздела фаз [12,19,20].

Основным параметром, описывающим процесс релаксации системы к локальному равновесию, является характерное время  $\tau$ , необходимое для перехода системы из локально неравновесного в локально равновесное состояние, т.е. время релаксации. Для простых систем,

таких как смеси идеальных газов, характерное время диффузионной релаксации  $\tau_D$ , т.е. время установления локально равновесных значений концентрации диффундирующего компонента, совпадает с характерным временем тепловой релаксации  $\tau_T$ , т.е. временем установления локально равновесных значений температуры. Однако в системах с более сложной структурой [19], в частности в расплавах металлов [11,12],  $\tau_D \gg \tau_T$ . В таких системах сначала устанавливается тепловое равновесие и лишь затем диффузионное [19]. Каждой из этих стадий установления локального равновесия соответствует своя характерная скорость  $V^*$ : диффузионная скорость  $V_D = (D/\tau_D)^{1/2}$  и скорость тепловой волны  $V_T = (a/\tau_T)^{1/2}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии,  $a$  — коэффициент температуропроводности. Для расплавов  $V_D \sim 1-10$  м/с и  $V_T \sim 10^3-10^4$  м/с, т.е.  $V_D \ll V_T$  ( $V_T$  порядка скорости звука в жидкой фазе). Таким образом, в достаточно широком диапазоне изменения скорости фронта затвердевания  $V = 1-100$  м/с, представляющем практический интерес [1–10], процесс фазового превращения протекает при локально неравновесной диффузии растворенного в жидкой фазе компонента ( $V \sim V_D$ ) и локально равновесном теплопереносе ( $V \ll V_T$ ). Основной целью данной работы является дальнейшее развитие локально неравновесной модели затвердевания бинарных сплавов [12], основанной на общей теории бегущих волн в локально неравновесных условиях [19,20].

### 1. Модель

Согласно расширенной необратимой термодинамике [21–23], диффузионный поток  $\mathbf{J}$  в локально неравновесных условиях подчиняется закону Максвелла–Каттанео

$$\mathbf{J} + \tau_D \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = -D \nabla C \quad (1)$$

где  $\tau_D$  — время релаксации  $\mathbf{J}$  к локально равновесному значению,  $D$  — коэффициент диффузии в жидкой фазе,  $C$  — концентрация растворенного компонента.

Локально неравновесный закон Максвелла–Каттанео (1) отличается от классического, локально равно-

весного закона Фика наличием дополнительного члена в левой части (1), учитывающего релаксацию диффузионного поля к локальному равновесию. Принимая во внимание закон сохранения массы, соотношение (1) приводит к уравнению диффузии гиперболического типа

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau_D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = D \nabla^2 C. \quad (2)$$

Характеристики  $X \pm V_D t = \text{const}$ , гиперболического уравнения (2) описывающего локально неравновесную диффузию растворенного компонента, означают, что сильный разрыв, возникающий в среде вследствие скачка концентрации, распространяется с конечной скоростью  $V_D$ . Иными словами,  $V_D$  может рассматриваться как скорость распространения диффузионных возмущений, или максимальная скорость массопереноса.

Граничное условие, выражающее закон сохранения массы на поверхности раздела фаз, имеет вид [12]

$$(V + \tau_D \dot{V})(C_l - C_s) + \tau_D V \left( \frac{\partial C_l}{\partial t} - \frac{\partial C_s}{\partial t} \right) = -D \nabla C, \quad (3)$$

где  $C_l$  и  $C_s$  — концентрации примеси на поверхности раздела в жидкой и твердой фазах соответственно,  $\dot{V}$  — ускорение поверхности раздела фаз.

Следует заметить, что локально неравновесное граничное условие (3) существенно отличается от классического. Во-первых, оно содержит не только значения концентраций  $C_l$  и  $C_s$  на поверхности раздела фаз, но и их производные по времени. Во-вторых, в (3) помимо скорости движения межфазной границы  $V$  входит ее ускорение  $\dot{V}$ . Наличие этих дополнительных членов обусловлено процессом релаксации потока массы  $\mathbf{J}$  (см. (1)).

Таким образом, локально неравновесная диффузия растворенного компонента в жидкой фазе, наблюдаемая при высоких скоростях движения межфазной границы  $V \sim V_D$  (или начальных стадиях процесса затвердевания  $t \sim \tau_D$ ), описывается гиперболическим уравнением массопереноса (2) с граничным условием (3). При  $V \ll V_D$  (или  $t \gg \tau_D$ ) система уравнений (2) и (3) сводится к классическому, локально равновесному уравнению диффузии параболического типа с соответствующим граничным условием.

## 2. Стационарный режим

В стационарном режиме, т.е. при  $V = \text{const}$ , уравнения (2) и (3) принимают следующий вид:

$$D(1 - V^2/V_D^2) \frac{d^2 C}{dX^2} + V \frac{dC}{dX} = 0, \quad (4)$$

$$V(C_l - C_s) = -D(1 - V^2/V_D^2) \frac{dC}{dX}. \quad (5)$$

Решение уравнения (4) с учетом (5) дает распределение концентрации примеси  $C(X)$  в жидкой фазе  $X > 0$

$$C(X) = \begin{cases} (C_l - C_s) \times \exp(-VX/D(1 - V^2/V_D^2)) + C_\infty; & V < V_D, \\ C_\infty; & V > V_D, \end{cases} \quad (6)$$

где  $C_\infty$  — начальная ( $X \rightarrow \infty$ ) концентрация,  $C_l$  — концентрация примеси в жидкой фазе на границе раздела  $X = 0$ .

Распределению концентрации (6) соответствует характерная глубина диффузионного слоя  $d$

$$d = \begin{cases} D(1 - V^2/V_D^2)/V; & V < V_D, \\ 0; & V > V_D. \end{cases} \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует, что  $V_D$  является определяющим параметром, от которого зависит характер диффузии растворенного компонента в жидкой фазе. В локально равновесном пределе, когда  $V \ll V_D$ , распределение концентрации (6) совпадает с классическим и не зависит от  $V_D$ . При увеличении  $V$  глубина диффузионного слоя  $d$  уменьшается значительно быстрее, чем предсказывает классическая теория (см. (7)). Когда  $V$  проходит через критическую точку  $V = V_D$ , происходит качественное изменение характера диффузии. В этой точке диффузионный слой сокращается до нуля, и при  $V \geq V_D$  концентрация примеси в жидкой фазе тождественно равна начальной  $C(X) = C_\infty$ , т.е. при  $V \geq V_D$  диффузия перед фронтом затвердевания отсутствует. Этот эффект вполне понятен с физической точки зрения: возмущения от источника (в нашем случае это — межфазная граница),двигающегося в среде со скоростью, превышающей максимально возможную скорость распространения возмущений, не могут распространяться в направлении его движения (аналогичное явление в гидродинамике — сверхзвук). Таким образом, локально неравновесная модель предсказывает качественное изменение механизма затвердевания бинарного сплава при  $V = V_D$ . Если при  $V < V_D$  механизм затвердевания и его основные закономерности определяются главным образом диффузией растворенного компонента, то при  $V > V_D$  диффузия отсутствует и, следовательно, процесс затвердевания контролируется только тепловыми эффектами. Такой переход от диффузионного к тепловому механизму затвердевания при увеличении скорости фазовой границы наблюдался в экспериментах [1,3–5,7,8], причем в тех случаях, где удавалось оценить  $V_D$ , смена механизма затвердевания наблюдалась именно при  $V = V_D$  [1,3–5].

Вид локально неравновесной модели для стационарных режимов (4), (5) и поведение ее решения (6) позволяет ввести эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  [12]

$$D^* = \begin{cases} D(1 - V^2/V_D^2); & V < V_D, \\ 0; & V > V_D. \end{cases} \quad (8)$$

Эффективный коэффициент диффузии (8) учитывает уменьшение градиента концентрации примеси в жидкой фазе, вызванное отклонением от локального равновесия, пропорциональным отношению  $V/V_D$ . Используя (8), можно расширить границы применимости некоторых классических результатов локально равновесной теории бинарных сплавов, заменяя  $D$  на  $D^*$ .

### 3. Коэффициент распределения примеси

В приближении локального равновесия коэффициент распределения примеси, равный отношению ее концентрации в жидкой и твердой фазах на границе раздела, имеет вид [6]

$$K(V) = (K_E + V/V_{Di}) / (1 + V/V_{Di}), \quad (9)$$

где  $K_E$  — равновесный коэффициент распределения;  $V_{Di}$  — характерная скорость, представляющая собой отношение коэффициента диффузии примеси через поверхность раздела фаз  $D_i$  к межатомному расстоянию  $\lambda$ .

Следует подчеркнуть, что  $D_i$  есть среднее значение коэффициента диффузии примеси через границу раздела фаз, которая в общем случае может рассматриваться как двухфазная зона, содержащая в себе как жидкую, так и твердую фазы. Следовательно, величина  $D_i$  должна находиться между коэффициентом диффузии в жидкой фазе  $D$  и коэффициентом диффузии в твердой фазе  $D_S \approx 0$ , т.е.  $D_i < D$ . Молекулярно-динамические расчеты показывают, что  $D_i$  может быть в 5–10 раз меньше, чем  $D$  [16]. Принимая во внимание, что  $\tau_D = \lambda/V_D$ , получим

$$V_D = D/\lambda.$$

Таким образом, диффузионная скорость  $V_D$ , представляющая собой скорость распространения диффузионных возмущений в объеме жидкой фазы, может в 5–10 раз превышать  $V_{Di}$ , которая является средней диффузионной скоростью через двухфазную зону, разделяющую жидкую и твердую фазы. При узкой зоне фазового превращения порядка одного атомного слоя естественно предположить, что  $V_{Di} = (V_D + V_S)/2$  и  $D_i = (D + D_S)/2$ , где  $V_S$  и  $D_S$  — диффузионная скорость и коэффициент диффузии в твердой фазе. Поскольку  $V_S \approx 0$  и  $D_S \approx 0$ , то  $V_{Di} \approx V_D/2$  и  $D_i \approx D/2$ . В случае диффузионной границы раздела, когда фазовый переход происходит на протяжении нескольких атомных слоев, значения  $V_{Di}$  и  $D_i$  будут еще меньше.

Подставляя эффективный коэффициент диффузии (8) в (9), получим локально неравновесный коэффициент распределения  $K^*$ , который зависит как от  $V_D$ , так и  $V_{Di}$ ,

$$K^* = \begin{cases} \frac{K_E(1 - V^2/V_D^2) + V/V_{Di}}{1 - V^2/V_D^2 + V/V_{Di}}; & V < V_D, \\ 1; & V > V_D. \end{cases} \quad (10)$$

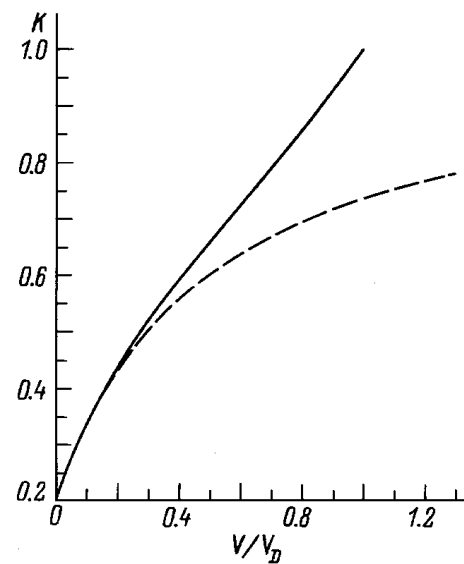


Рис. 1. Зависимости коэффициента распределения примеси от безразмерной скорости фронта затвердевания  $V/V_D$ . Сплошная кривая — локально неравновесная модель (10), пунктир — локально равновесная модель (9).

На рис. 1 показаны  $K$  (формула (9)) и  $K^*$  (формула (10)) в зависимости от безразмерной скорости  $V/V_D$  при  $V_{Di} = V_D/2$ . При относительно невысоких скоростях  $V \sim V_{Di} < V_D$ , когда локально неравновесными эффектами диффузии примеси в жидкой фазе можно пренебречь,  $K$  и  $K^*$  практически совпадают и лимитирующей стадией процесса разделения примеси является ее диффузия через границу раздела фаз с характерным параметром  $V_{Di}$  (см. (9)). Когда  $V \sim V_D$ , то локально неравновесные эффекты приводят к существенному уменьшению эффективного коэффициента диффузии (8). В этом случае лимитирующей стадией разделения примеси является ее диффузия в жидкой фазе и  $K^*$  заметно отличается от  $K$ . При  $V \geq V_D$  величина  $K^*$  не зависит от  $V$  и тождественно равна единице, а  $K$  монотонно увеличивается до  $K = 1$  при  $V \rightarrow \infty$ . Таким образом, локально неравновесная модель, описывающая диффузию растворенного компонента с учетом релаксации диффузионного потока, предсказывает переход к бездиффузионному ( $D^* = 0$ ) и безразделительному ( $K^* = 1$ ) затвердеванию при  $V \geq V_D$ . Следует заметить, что результат  $K^* = 1$  при  $V \geq V_D$  не зависит от механизма разделения примеси на границе раздела фаз, так как определяется чисто диффузионными эффектами. Поэтому он сохраняется и для других моделей разделения примеси, отличающихся от (9). К изменению величины  $K$  при  $V \sim V_D$  могут привести какие-либо другие механизмы, влияющие на распределение примеси в жидкой фазе и не учтенные в настоящей работе, например термодиффузия. Влияние термодиффузии на коэффициент разделения примеси при затвердевании бинарных сплавов планируется исследовать в последующих работах.

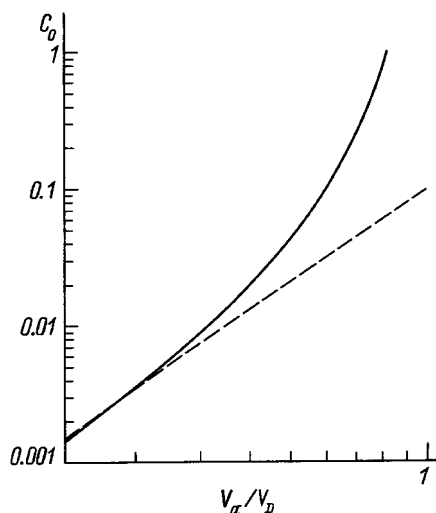
#### 4. Устойчивость межфазной границы

Согласно классической теории устойчивости [13], дестабилизирующее влияние диффузии примеси на поверхность раздела фаз компенсируется поверхностной энергией и критерий абсолютной устойчивости имеет вид

$$C_0 = \frac{KT_m\Gamma V_a}{mD(1-K)}, \quad (11)$$

где  $C_0$  — критическая концентрация растворенного компонента;  $T_m$  — температура плавления чистого вещества;  $m$  — наклон линии ликвидуса;  $\Gamma$  — коэффициент Гибса–Томсона;  $V_a$  — скорость, при которой достигается абсолютной устойчивости плоского фронта затвердевания.

Первоначально критерий устойчивости (11) был получен при равновесных значениях  $m$  и  $K$ . Однако оказалось, что этот критерий справедлив и при отсутствии равновесия на границе раздела фаз, когда  $K$  и  $m$  зависят от  $V$  [14,15]. Это дает возможность предположить, что критерий (11) справедлив и в локально неравновесных условиях, если только локально равновесные значения  $K(V)$  и  $D$  заменить на локально неравновесные  $K^*(V)$  и  $D^*(V)$ . Для простоты предполагаем, что  $m$  не зависит от  $V$ , так как  $m(V)$  является слабой функцией  $V$  по сравнению с  $K^*(V)$  и  $D^*(V)$ . На рис. 2 представлены зависимости  $C_0$  от  $V_a$ , рассчитанные по формуле (11) в локально равновесном случае с  $K(V)$  (формула (9)) и  $D = \text{const}$  и локально неравновесном с  $K^*(V)$  (формула (10)) и  $D^*(V)$  (формула (8)) для Si–Sn сплавов [15]. Как и следовало ожидать, эти зависимости существенно отличаются при  $V \sim V_D$ . Дело в том, что локально неравновесные эффекты при  $V \sim V_D$  приводят к заметному уменьшению эффективного коэффициента диффузии  $D^*(V)$ , что ослабляет дестабилизирующее влияние диффузии. Поэтому равновесие со стабилизирующим воздей-



**Рис. 2.** Зависимости критической концентрации  $C_0$  от безразмерной скорости абсолютной устойчивости  $V_a/V_D$  (формула (11)).  $K^*(V)$ ,  $D^*(V)$  — сплошная кривая;  $K(V)$ ,  $D = \text{const}$  — пунктир.

ствием поверхностной энергии наступает при значительно меньших скоростях фронта затвердевания, чем это предсказывает классическая теория, и, следовательно,  $V_a < V'_a$  при одном и том же значении  $C_0$ , где  $V'_a$  — локально равновесное значение скорости абсолютной устойчивости (рис. 2). Более того, если  $V \rightarrow V_D$ , то  $D^*(V) \rightarrow 0$  и  $C_0 \rightarrow \infty$ . Это означает, что устойчивость плоского фронта затвердевания достигается всегда при  $V_a < V_D$ . Из (11) следует, что  $V_a = V'_a(1 - V_a^2/V_D^2)$ , откуда нетрудно получить оценку для  $V_a$

$$V_a = V'_a(1 - (V'_a/2V_D)^2).$$

Таким образом, локально неравновесные эффекты оказывают стабилизирующее влияние на фронт затвердевания бинарного сплава и накладывают фундаментальное ограничение на величину  $V_a$ , которая всегда меньше  $V_D$ . Критерий (11) и все последующие рассуждения справедливы в случае направленного затвердевания. При затвердевании переохлажденных расплавов в точке  $V = V_D$  происходит переход к чисто тепловым режимам дендритного роста, для которых  $V_a$  порядка скорости звука [1].

#### 5. Температура плоской границы раздела фаз

При распространении плоской границы раздела фаз в бинарном сплаве ее температура  $T_i$  имеет следующий вид [2]:

$$T_i = T_S + \left( \frac{m(V)}{K(V)} - \frac{m}{K_E} \right) C_\infty - V/\mu, \quad (12)$$

где  $T_S$  — равновесная температура солидуса,  $m$  — равновесный наклон линии ликвидуса,  $m(V)$  — наклон линии ликвидуса в неравновесных условиях,  $\mu$  — кинетический коэффициент.

Эффективный наклон линии ликвидуса определяется степенью разделения примеси [2]

$$m(V) = m \left( \frac{1 - K(V) + K(V) \ln(K(V)/K_E)}{1 - K_E} \right). \quad (13)$$

В равновесных условиях  $T_i = T_S$ , однако при отклонении от равновесия, т.е. при увеличении  $V$ ,  $T_i$  увеличивается вследствие увеличения эффективной температуры солидуса  $T_S^*$ , равной сумме первых двух членов в правой части (12). Если  $V = V_D$ , то  $T_S^*$  достигает своего максимального значения  $T_{S^* \max}$

$$T_{S^* \max} = T_S + \left( \frac{K_E - 1 - K_E \ln K_E}{K_E(1 - K_E)} \right) m C_\infty. \quad (14)$$

При  $V > V_D$  эффективный наклон линии ликвидуса (13) больше не меняется и  $T_S^* \equiv T_{S^* \max}$ . В этом случае линии ликвидуса и солидуса совпадают и температура

поверхности, согласно термодинамическим представлениям, определяется равенством свободных энергий жидкой и твердой фаз при одном и том же значении  $C(T_0)$ , т.е. при  $V \geq V_D$ ,  $T_{S^*}^{\max} = T_0$ . Заметим, что реальная температура поверхности  $T_i$  меньше  $T_0$  на величину кинетической поправки  $V/\mu$  (см. (12)).

Если  $V \geq V_D$ , то из (12)–(14) следует, что

$$T_i = T_{S^*}^{\max} - V/\mu. \quad (15)$$

Таким образом, в точке перехода от диффузионного к тепловому режиму затвердевания, т.е. при  $V = V_D$ , происходит также и смена вида зависимости  $T_i(V)$ . Если при  $V < V_D$  температура поверхности раздела фаз  $T_i$  увеличивалась вследствие увеличения эффективной температуры солидуса  $T_S^*$ , то при  $V > V_D$  она линейно уменьшается с  $V$  благодаря кинетическому переохлаждению (последний член в (12) и (15)).

### 6. Температура поверхности раздела фаз в случае дендритного роста

Согласно теории дендритного роста [2], переохлаждение поверхности раздела фаз  $\Delta T(V)$  имеет вид

$$\Delta T(V) = \Delta T_i(V) + \Delta T_S(V) + \Delta T_R(V) + \Delta T_K(V) + \Delta T_{ne}(V),$$

где  $\Delta T_i$ ,  $\Delta T_S$ ,  $\Delta T_K$  — тепловое, концентрационное (диффузионное) и кинетическое переохлаждения;  $\Delta T_R$  — переохлаждение, связанное с кривизной поверхности.

Последний член

$$\Delta T_{ne} = (m - m(V))C_\infty \quad (16)$$

возникает вследствие разницы в наклонах равновесной  $m$  и неравновесной  $m(V)$  линий ликвидуса. Заменяя  $D$  в выражении для  $\Delta T_S(V)$  на  $D^*$ , получим локально неравновесное диффузионное переохлаждение  $\Delta T_S^*(V)$

$$\Delta T_S^* = m(V)C_\infty \left[ 1 - \frac{1}{1 - (1 - K^*(V))I_V(P_C^*)} \right], \quad (17)$$

где  $I_V$  — функция Иванцова, выраженная через локально неравновесное число Пекле  $P_C^* = VR/2D^*$ , где  $R$  — радиус дендрита.

Если  $V \rightarrow V_D$ , то  $D^* \rightarrow 0$ ,  $K^* \rightarrow 1$ ,  $P_C^* \rightarrow \infty$  и  $I_V \rightarrow 1$ . Это означает, что диффузионное переохлаждение  $\Delta T_S^* \equiv 0$  при  $V \geq V_D$  (см. (17)). При этом  $\Delta T_{ne}$  достигает своего максимального значения

$$\Delta T_{ne}^{\max} = mC_\infty \left( \frac{1 - K_E + \ln K_E}{1 - K_E} \right) \quad (18)$$

и остается постоянным  $\Delta T_{ne} = \Delta T_{ne}^{\max}$  при  $V > V_D$ . Таким образом, так же как и в случае плоского фронта затвердевания, характер  $\Delta T(V)$  зависимости качественно изменяется при  $V = V_D$ . При  $V < V_D$  зависимость  $\Delta T$  от  $T$  определяется в основном диффузионными

членами  $\Delta T_S^*$  и  $\Delta T_{ne}$ , так как они существенно зависят от  $K^*(V)$  и  $m(V)$ . Если  $V > V_D$ , то  $\Delta T_S^* = 0$  и  $\Delta T_{ne} = \Delta T_{ne}^{\max} = \text{const}$ . В этом случае суммарное переохлаждение не зависит от диффузии примеси и затвердевание происходит в чисто тепловом режиме с  $D^* = 0$  и  $K^* = 1$ . При  $V \geq V_D$  суммарное переохлаждение имеет вид

$$\Delta T(V) = \Delta T_i(V) + \Delta T_R(V) + \Delta T_K(V) + \Delta T_{ne}^{\max}. \quad (19)$$

Радиус дендрита  $R$  также может быть рассчитан путем замены  $D$  в классической теории [2] на  $D^*$ . Следует ожидать, что при переходе через критическую точку  $V = V_D$  значение  $R$  будет резко возрастать и при  $V > V_D$  определяться только эффектами теплопроводности ("тепловой дендрит").

Заметим, что результаты, полученные в данном разделе, основаны на предположении о сохранении формы дендрита и функциональных зависимостей  $\Delta T(V)$  при отклонении от локального равновесия. Строго говоря, изменение характера диффузии примеси при высоких скоростях распространения межфазной поверхности приведет к искажению формы дендрита. Более того, значение  $K(V)$  будет изменяться вдоль поверхности дендрита, так как нормальная скорость, а именно она и определяет величину  $K(V)$ , уменьшается при удалении от вершины дендрита. Таким образом, точная постановка задачи о формировании и распространении дендритной поверхности затвердевания бинарного сплава требует совместного решения локального неравновесного (гиперболического) уравнения диффузии и классического (параболического) уравнения теплопроводности с учетом изменения граничных условий на фазовой поверхности вследствие переменного угла между нормалью и вектором скорости.

### 7. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

Локально неравновесная модель диффузии растворенного компонента предсказывает, что в критической точке  $V = V_D$  происходит смена механизма затвердевания бинарного сплава от диффузионного при  $V < V_D$  к чисто тепловому при  $V > V_D$ . Такой переход, а также и другие проявления локальной неравновесности могут быть описаны эффективным коэффициентом диффузии  $D^*$ , величина которого зависит от степени отклонения от локального равновесия, пропорциональной отношению  $V/V_D$ . В точке  $V = V_D$  достигается также безраздельное затвердевание с  $K^* = 1$ , а температура поверхности раздела фаз с учетом кинетической поправки соответствует  $T_0$  температуре. Переход от диффузионного к тепловому механизму затвердевания наблюдался в Ag–Cu сплавах [7] и Ti–Ni сплавах [8], когда температура поверхности раздела фаз опускалась ниже  $T_0$ . Кроме того, такой переход наблюдался и при затвердевании Cu–Ni [3] и Ni–B [4] сплавов, причем было показано, что критическим параметром, вызывающим резкую смену механизма

затвердевания, является не переохлаждение поверхности раздела фаз, а ее скорость, которая приблизительно равна  $V_D$ . Таким образом, результаты экспериментов [3-5,7,8] находятся в соответствии с предсказаниями локально неравновесной модели, которая рассматривает диффузионную скорость  $V_D$  как критический параметр, описывающий переход к чисто тепловым режимам затвердевания с нулевым эффективным коэффициентом диффузии (т.е. бездиффузионному затвердеванию).

Кроме того, локально неравновесная модель предсказывает, что безраздельное затвердевание с  $K^* = 1$  достигается также при  $V = V_D$ , а не при  $V \rightarrow \infty$ , как это следует из классической теории (9). Этот результат находится в соответствии с экспериментами по лазерному плавлению Si с B, P, As примесями [18], где  $K = 1$  наблюдался при  $V = 2.7-4.5$  м/с. Молекулярно-динамические расчеты [16] показали, что  $K = 1$  при стационарной скорости движения границы раздела фаз  $V = 4$  м/с. Авторы этой работы отмечают также, что этот результат, т.е. безразделительное затвердевание, не может быть объяснен в рамках существующих теорий, приводящих к выражениям для  $K$  типа (9).

Граница раздела фаз в общем случае может рассматриваться как двухфазная зона, состоящая как из твердой, так и жидкой фазы. Отсюда следует, что средние значения коэффициента диффузии  $D_i$  и диффузионной скорости  $V_{Di}$  в этой двухфазной зоне должны подчиняться неравенствам  $D_S < D_i < D$ ,  $V_{DS} < V_{Di} < V_D$ , где  $V_{DS}$  — диффузионная скорость в твердой фазе. Как уже отмечалось выше в случае резкой межфазной границы, состоящей из одного атомного слоя, можно предположить, что  $D_i = (D + D_S)/2$  и  $V_{Di} = (V_D + V_{DS})/2$ . Если использовать это предположение для анализа диффузионной границы раздела, состоящей из  $n$  атомных слоев, и считать, что коэффициент диффузии  $D_k$  в слое  $k$  равен среднему арифметическому значений коэффициентов диффузии в соседних слоях  $k-1$  и  $k+1$ , т.е.  $D_k = (D_{k+1} + D_{k-1})/2$ , то среднее значение коэффициента диффузии в двухфазной зоне примет вид  $D_i = g(n)D$ , где  $g$  — коэффициент, значения которого представлены в таблице. При  $n > 6$  можно приближенно считать, что  $g(n) = 1/n$ . Аналогично получаем среднюю диффузионную скорость через границу раздела фаз  $V_{Di} = g(n)V_D$ . Таким образом,  $V_{Di}$  может быть представлена в виде  $V_{Di} = D_i/\lambda = D/L$ , где  $L = \lambda/g(n)$  — эффективная ширина межфазной зоны. Точное определение диффузионных скоростей в жидкой фазе  $V_D$  и в двухфазной зоне  $V_{Di}$  необходимо для сравнения теоретического значения  $K^*$  с экспериментальными данными.

n	g(n)
1	0.5
2	0.37
3	0.33
4	0.29
5	0.26

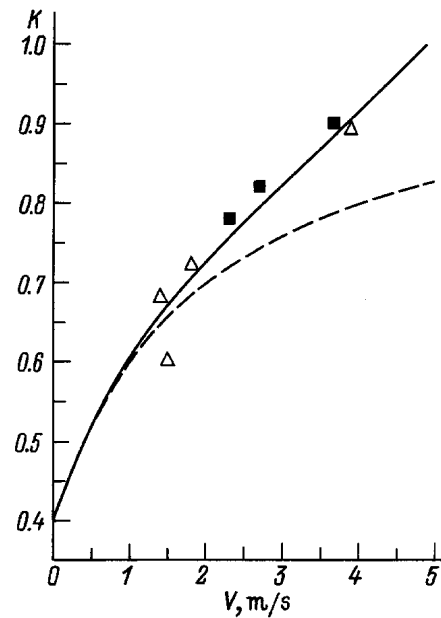
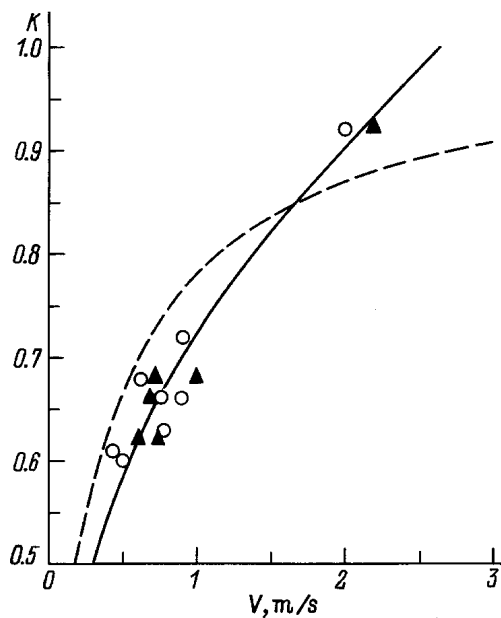


Рис. 3. Зависимости коэффициента распределения примеси от скорости фронта затвердевания  $V$  для Ge-Si сплавов.  $\Delta$ ,  $\blacksquare$  — эксперимент [10], сплошная кривая и пунктир — то же, что и на рис. 1.

На рис. 3 представлено сравнение расчета коэффициента разделения примеси по формулам (9) и (10) с результатами эксперимента по лазерному плавлению Ge-Si сплавов [10]. При относительно низких скоростях затвердевания  $V$  локально равновесная модель (9) хорошо описывает экспериментальные результаты при  $K_E = 0.4$  и  $V_{Di} = 2$  м/с [10]. Локально неравновесная модель (10) дает лучшее согласие во всем диапазоне изменения  $V$  при тех же значениях  $K_E$ ,  $V_{Di}$  и  $V_D = 4.9$  м/с. Это значение практически совпадает с величиной  $V_D = 5$  м/с, полученной в работе [17] делением коэффициента диффузии в жидкой фазе на межатомное расстояние. Подчеркнем, что это именно диффузионная скорость в жидкости, т.е.  $V_D$ , а не диффузионная скорость на границе раздела фаз  $V_{Di}$ .

На рис. 4 представлены графики зависимостей  $K(V)$  и  $K^*(V)$  совместно с экспериментальными данными, полученными при затвердевании Si-As сплавов [9]. Локально равновесная модель (9) дает наилучшее согласие с экспериментом при  $V_{Di} = 0.46$  м/с [9]. Однако в этом случае она предсказывает завышенные значения  $K$  при низких  $V$  и заниженные при высоких  $V$  (рис. 4). Локально неравновесная модель дает лучшее согласие с экспериментом во всем диапазоне изменения  $V$  при  $V_{Di} = 0.75$  м/с и  $V_D = 2.6$  м/с.

Заметим, что для Ge-Si сплавов  $V_{Di}/V_D = 0.4$ , а для Si-As сплавов  $V_{Di}/V_D = 0.28$ , т.е.  $V_{Di} < V_D$ , что находится в согласии с концепцией двухфазной зоны, имеющей значения  $D_i$  и  $V_{Di}$  меньшие, чем  $D$  и  $V_D$  соответственно. Соотношение между  $V_{Di}$  и  $V_D$  для Ge-Si



**Рис. 4.** Зависимости коэффициента распределения примеси  $K$  от скорости фронта затвердевания  $V$  для Si-As сплавов.  $\circ$ ,  $\blacktriangle$  — эксперимент [9], сплошная кривая и пунктир — то же, что и на рис. 1.

сплавов соответствует двухфазной зоне, состоящей из  $n = 2$  атомных слоев (см. таблицу), что близко к оценке  $n = 3$ , полученной на основе молекулярно-динамических расчетов [17].

Измерение  $V(\Delta T)$  кривой для Ag-Cu и Ti-Ni сплавов показали резкий рост скорости движения фронта затвердевания  $V$ , когда температура межфазной поверхности соответствовала  $T_0$  [7,8]. Для объяснения такого поведения  $V(\Delta T)$  зависимости авторы [7] ввели дополнительный член в кинетическое переохлаждение, обеспечивающий приближение линий ликвидуса и солидуса к  $T_0$  кривой при  $V \rightarrow \infty$ . В [8] этот дополнительный член был модифицирован с использованием эффективного коэффициента диффузии (8), зависящего от скорости движения фронта затвердевания  $V$  [12], что обеспечило лучшее согласие теоретической кривой  $V(\Delta T)$  с экспериментальными результатами.

Заметим, что эмпирический член в кинетическом переохлаждении, введенный Валдером и Райдером [7,8], соответствует  $\Delta T_{ne}$  (формула (16)). Это переохлаждение, учитывающее изменение наклона линии ликвидуса со скоростью  $V$ , также обеспечивает ее совмещение с  $T_0$  кривой при  $V \rightarrow V_D$  (см. также раздел 5). Таким образом, соотношения (12), (14), (15) для плоской поверхности и (16)–(18) для дендритного роста могут быть использованы для детального расчета  $V(\Delta T)$  кривой с учетом локально неравновесной диффузии примеси, выражающейся в появлении зависимости эффективного коэффициента диффузии (8) от скорости движения фронта затвердевания  $V$ .

## 8. Заключение

Характерные скорости процесса затвердевания бинарных сплавов, а именно диффузионная скорость на границе раздела фаз  $V_{Di}$ , диффузионная скорость в объеме жидкой фазы  $V_D$  и скорость тепловой волны  $V_T$ , позволяют установить иерархическую последовательность отклонений состояния системы от равновесия, соответствующую возрастанию скорости затвердевания  $V$  ( $V_{Di} < V_D < V_T$ ).

1.  $V = 0$ . Полное равновесие.

2.  $V < V_{Di}$ . Система в целом неравновесна, но существует локальное равновесие как на границе раздела фаз, так и в их объеме.  $K = K_E = \text{const}$ .

3.  $V \sim V_{Di}$ . Отклонение от локального равновесия на границе раздела фаз. Лимитирующей стадией разделения примеси является ее диффузия через границу раздела, причем  $K$  зависит от  $V$  с характерным параметром  $V_{Di}$  (см. (9)).

4.  $V \sim V_D$ . Отклонение процесса диффузии примеси в жидкой фазе от локального равновесия. Распределение концентрации примеси подчиняется локально неравновесному уравнению диффузии гиперболического типа (2). В стационарных режимах затвердевания отклонения от локального равновесия могут быть описаны эффективным коэффициентом диффузии  $D^*$ , зависящим от скорости фронта затвердевания  $V$  (см. (8)). Лимитирующей стадией разделения примеси является ее диффузия в объеме жидкой фазы, причем  $K^*$  зависит как от  $V_{Di}$ , так и  $V_D$ . Если  $V \rightarrow V_D$ , то  $D^* \rightarrow 0$ , что оказывает стабилизирующее действие на межфазную границу, приводя к уменьшению предельной скорости абсолютной устойчивости  $V_a$ , которая ограничена сверху  $V_D$ . Зависимость  $V(\Delta T)$  определяется как диффузионными, так и тепловыми эффектами.

5.  $V > V_D$ . В этом случае  $D^* = 0$  и  $K^* = 1$ , что означает бездиффузионный режим затвердевания и отсутствие разделения примеси на межфазной границе. При этом диффузионное переохлаждение равно нулю, а эффективные линии ликвидуса и солидуса совпадают с  $T_0$  кривой. Функция  $V(\Delta T)$  определяется только тепловыми эффектами.

6.  $V \sim V_T$ . При таких высоких скоростях затвердевания как процесс диффузии, так и процесс теплопроводности протекает в локально неравновесных условиях. В этом случае распределение температуры в системе также описывается уравнением гиперболического типа [19–22].

## Список литературы

- [1] *Herlach D.M.* // Mater. Sci. Eng. 1994. Vol. R12. N 4–5. P. 177–272.
- [2] *Trivedi R., Kurz W.* // Int. Mat. Rev. 1994. Vol. 39. N 2. P. 49–74.
- [3] *Willnecker R., Herlach D.M., Feuerbacher B.* // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. N 23. P. 2707–2710 // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. N 4. P. 324–326.

- [4] *Eckler K., Cochrane R.F., Herlach D.M., Feuerbacher B.* // Phys. Rev. 1992. Vol. B45. N 9. P. 5019–5022.
- [5] *Eckler K., Herlach D.M., Aziz M.J.* // Acta Metall. Mater. 1994. Vol. 42. N 3. P. 975–979.
- [6] *Aziz M.J., Kaplan T.* // Acta Metall. 1988. Vol. 36. N 8. P. 2335–2347.
- [7] *Walder S., Ryder P.L.* // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 10. P. 6100–6106. Acta Metall Mater. 1995. Vol. 43. N 11. P. 4007–4013.
- [8] *Walder S.* // J. Appl. Phys. (принято к публикации).
- [9] *Kittl J.A., Aziz M.J., Brunco D.P., Thompson M.O.* // J. Cryst. Growth. 1995. Vol. 148. N 2. P. 172–179.
- [10] *Brunco D.P., Thompson M.O., Høglund D.E.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. N 3. P. 1575–1582.
- [11] *Галенко П.К.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 110–119.
- [12] *Sobolev S.L.* // Phys. Lett. 1995. Vol. A199. N 3/4. P. 383–386.
- [13] *Mullins W.W., Sekerka R.F.* // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35. N 2. P. 444–451.
- [14] *Merchant G.J., Davis S.H.* // Acta Metall. Mater. 1990. Vol. 38. N 12. P. 2683–2693.
- [15] *Høglund D.E., Aziz M.J.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1992. Vol. 205. P. 325–329.
- [16] *Cook S.J., Clancy P.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. N 3. P. 2175–2191.
- [17] *Yu Q., Clancy P.* // J. Crystal Growth. 1995. Vol. 149. N 1. P. 45–58.
- [18] *White C.W.* // Laser and Electron-Beam Interactions with Solid / Ed. by B.R. Appleton, G.K. Celler. North-Holland, 1982. P. 109–120.
- [19] *Соболев С.Л.* // УФН. 1991. Т. 161. № 3. С. 5–29. (Sov. Phys. Usp. 1991. Vol. 34. N 3. P. 217–229.)
- [20] *Соболев С.Л.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 170–171. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 16–21.
- [21] *Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G.* // Rep. Prog. Phys. 1988. Vol. 51. N 8. P. 1105–1179.
- [22] *Nettleton R.E., Sobolev S.L.* // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1995. Vol. 20. N 3. P. 205–229.
- [23] *Jou D., Camacho J., Grmela M.* // Macromolecules. 1991. Vol. 24. N 12. P. 3597–3602.