

01;05

## Об устойчивости межфазной границы при кристаллизации эвтектик

© А.П. Гуськов

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл.

*В окончательной редакции 9 января 2001 г.*

Исследуется устойчивость межфазной границы при направленной кристаллизации бинарного расплава с учетом внешнего температурного поля. Показано, что если состав расплава близок к эвтектическому, то при его затвердевании межфазная граница неустойчива. Найденная неустойчивость ведет к распределению компонент в объеме твердой фазы в виде периодической стержневой (или пластинчатой) структуры. Выводится зависимость периода структуры от скорости перемещения границы.

Периодические структуры, которые образуются при затвердевании эвтектических расплавов, до сих пор остаются загадочным явлением [1]. Наиболее популярной теорией, описывающей процесс кристаллизации эвтектических расплавов с образованием периодических структур, является теория Ханта и Джексона [2]. Однако она не объясняет причин формирования периодических структур и не дает удовлетворительного ответа на вопрос — почему в экспериментах получается характерная, в виде гиперболы, зависимость периода этой структуры от скорости перемещения межфазной границы.

В последнее время автор предлагаемой работы показал, что формирование периодической структуры при кристаллизации бинарного расплава вблизи точки эвтектики хорошо объясняется неустойчивостью межфазной границы [6,7]. Однако при достаточно малых значениях скорости перемещения межфазной границы стационарное решение модели становится физически бессмысленным [8]. Причем соответствующие значения скоростей могут применяться в экспериментах по росту кристаллов. Чтобы избавиться от этого недостатка, в предлагаемой работе в модель вводится внешнее температурное поле. Физически эта ситуация соответствует нагреванию тонкой пластины внешним источником тепла путем теплопередачи через внешнюю среду.

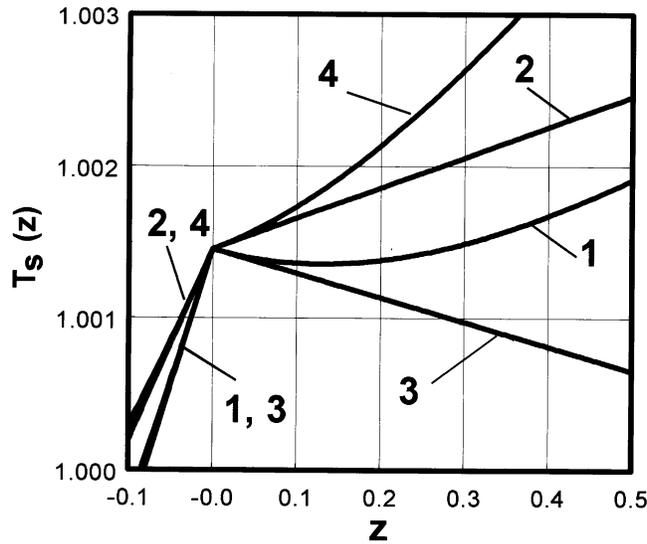
Обозначим  $T$  температуру, нормированную к температуре фазового перехода  $T_{e0}$  при начальной концентрации компоненты  $C_0$ ;  $C$  — концентрация компоненты, нормированная на начальную;  $y, z, \tau$  — безразмерные координаты и время:  $y = \alpha y_r, z = \alpha z_r, \tau = \alpha^2 \chi_0 \tau_r$ ;  $D$  — безразмерный коэффициент диффузии в жидкой фазе,  $D = D_r / \chi_0$ ;  $\chi = \chi_r / \chi_0$  — коэффициент теплопроводности,  $\varepsilon$  — теплота фазового перехода  $\varepsilon_r$ , нормированная на удельную теплоемкость и температуру фазового перехода,  $\phi_r$  — коэффициент теплопередачи, нормированный на удельную теплоемкость. Здесь  $y_r, z_r, \tau_r, D_r, \chi_r, \varepsilon_r$  — размерные величины,  $\chi_0 = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha = 10^2 \text{ m}^{-1}$ .

Учтем теплопроводность в жидкой и твердой фазах и диффузию компоненты в жидкой фазе. Для сокращения выкладок в уравнениях не будем записывать координату  $x$ . Величины, относящиеся к твердой фазе, обозначим штрихом. Внешнее температурное поле будем описывать функцией внутренних источников  $T_{ext}(z)$  в виде экспоненциальной функции

$$T_{ext} = \begin{cases} T'_{ext}(\infty) + (T_{ext}(\infty) + T_x - T'_{ext}(\infty)) \times \\ \quad \times \exp\left(\frac{\phi_0}{(T_{ext}(\infty) + T_x - T'_{ext}(\infty))} z\right); \\ T_{ext}(\infty) + T_x \cdot \exp\left(\frac{\phi_0}{T_x} z\right) \end{cases} \quad (1)$$

параметры функции (1) удовлетворяют следующим условиям: в бесконечно удаленных точках значения температуры равны заданным значениям  $T'_{ext}(-\infty)$  и  $T_{ext}(\infty)$ ; сшивание функции (1) производится в точке  $z = 0$ , в этой точке  $T'_{ext}(0) = T_{ext}(0)$  и температурный градиент в ней равен заданному значению  $\phi_0$ . Постоянная  $T_x$  находится из граничных условий.

Существенным является тот факт, что для задачи без учета внешнего температурного поля существует ограничение на величину температурного градиента на межфазной границе. Зададим значения теплофизических параметров, которые соответствуют затвердеванию расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ;  $\chi_r = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\varepsilon_r = 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $D_r = 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Значение коэффициента теплопередачи берем равным  $\phi_r = 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Значения параметров эксперимента берем соответствующими режиму роста кристаллов  $V_S = 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T'_{ext}(-\infty) = 1900 \text{ K}$ ,  $T_{ext}(\infty) = 2100 \text{ K}$ ,  $T_{e0} = 2000 \text{ K}$ . При этих параметрах будем задавать значение температурного градиента  $\phi_{0r}$  для задачи с внешним температурным полем.



**Рис. 1.** Зависимость стационарной температуры от пространственной координаты для задачи с учетом внешнего температурного поля — 1, 2 и без учета внешнего поля — 3, 4, для  $\phi_0 = 10^3 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  — 1, 3, и  $\phi_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  — 2, 4.

Будем считать, что решению с этим значением  $\phi_{0r}$  соответствует решение задачи без внешнего поля с температурным градиентом на межфазной границе в твердой фазе, равным температурному градиенту на межфазной границе в твердой фазе задачи, учитывающей внешнее температурное поле. Рассмотрим зависимость стационарной температуры в окрестности межфазной границы для двух значений градиента внешнего поля (рис. 1) (заметим, что  $T_x = -2.83 \text{ K}$  при  $\phi_{0r} = 10^3 \text{ K/m}$  и  $T_x = -3.56 \text{ K}$  при  $\phi_{0r} = 2 \cdot 10^3 \text{ K/m}$ ). В экспериментах по росту кристаллов температурный градиент внешнего поля в окрестности межфазной границы лежит обычно в диапазоне  $10^3 - 10^4 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ . Как видим, именно в этом диапазоне решение стационарной задачи, не учитывающей влияния внешнего температурного поля, теряет физический смысл — температура в жидкой фазе монотонно убывает от межфазной границы. Формально такое поведение понятно — в решении задачи имеется только одна экспонента, которая дает только монотонные зависимости.

В экспериментах рост эвтектической структуры сопровождается часто дендритным ростом [3]. В теоретических работах достижение температурного градиента перед фронтом кристаллизации некоторого малого критического значения связывается с началом дендритного роста [8]. Приведенные здесь расчеты объясняют совместный рост дендритов и эвтектической структуры: если градиент внешнего температурного поля в жидкой фазе перед межфазной границей достаточно мал, то в кристалле имеются условия для роста дендритов.

Введем внешнее температурное поле (1) в модель работы [6]. Краевая задача для малых возмущений в криволинейных координатах, жестко связанных с межфазной границей [6], имеет вид

$$\chi' \frac{\partial^2 T_m'}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T_m'}{\partial z} + (\chi' K^2 - \omega - \phi) T_m' = \frac{(\chi' K^2 - \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial T_S'}{\partial z}; -\infty < z \leq 0; \quad (2)$$

$$\chi \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T_m}{\partial z} + (\chi K^2 - \omega - \phi) T_m = \frac{(\chi K^2 - \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial T_S'}{\partial z}; 0 \leq z < \infty; \quad (3)$$

$$D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial C_m}{\partial z} + (DK^2 - \omega) C_m = \frac{(DK^2 - \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial C_S}{\partial z}; 0 \leq z < \infty; \quad (4)$$

$$\chi' \frac{\partial T_m'}{\partial z} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T_m}{\partial z} \Big|_{z=0+0} = \varepsilon V_m T_m' \Big|_{z=0-0} = T_m \Big|_{z=0+0} T_m \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0; \quad (5)$$

$$D \frac{\partial C_m}{\partial z} \Big|_{z=0+0} = (1 - k)(V_S C_m + C_S V_m) \quad C_m \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0; \quad (6)$$

$$V_m = \theta T_{m0} + \gamma C_{m0}; \quad \theta = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{T=T_S(0)}; \quad \gamma = \frac{\partial V}{\partial C} \Big|_{C=C_S(0)}, \quad (7)$$

где  $k = C_S(\infty)/C_S(0)$ ,  $C_S(z)$  — решение стационарной задачи. Коэффициент  $k$  входит в граничные условия (6) и (7). Из теории равновесных фазовых переходов известно, что равновесная термодинамика жестко связывает диапазон значений  $k$  с наклоном зависимости температуры фазового перехода от концентрации компоненты (эта зависимость входит в условие (7)). Расслоение расплава нарушает эту связь [7]. При этом становится понятным механизм неустойчивости межфазной границы. Если состав расплава близок к эвтектическому, то по определению его состав имеет минимальную (или, в рамках модели, близкую к минимальной) температуру фазового перехода. Если в какой-либо области вблизи межфазной границы произошло расслоение расплава,

то в этой области его температура фазового перехода увеличилась. Следовательно, он стал более переохлажденным. А это приводит к дальнейшему расслоению. Причем процесс может продолжаться до полного разделения фаз. Эти качественные рассуждения хорошо иллюстрируются экспериментами [1], где наблюдается практически полное разделение фаз. В граничные условия специфика эвтектической фазовой диаграммы не входит, поэтому результаты расчетов верны и для расплавов с другими зависимостями температуры фазового перехода от состава. В этом случае можно предположить, что структуру полученного здесь размера будет образовывать фаза с более высокой температурой плавления. Однако этот вопрос требует отдельного исследования.

Предполагается, что решения задачи имеют вид [5]:

$$T' = T'_S(z) + T'_m(z) \exp(\omega\tau + Ky); \quad T = T_S(z) + T_m(z) \exp(\omega\tau + Ky);$$

$$C = C_S(z) + C_m(z) \exp(\omega\tau + Ky);$$

$$\omega = \omega_1 + i\omega_2; \quad K = K_1 + iK_2;$$

$$T'_m(z) \ll T'_S(z); \quad T_m(z) \ll T_S(z); \quad C_m(z) \ll C_S(z),$$

где  $T'_S(z)$ ,  $T_S(z)$ ,  $C_S(z)$  — решения стационарной задачи.

Чтобы получить дисперсионное уравнение системы, находится решение задачи (2)–(7). На межфазной границе это решение дает линейную систему уравнений относительно коэффициентов  $T_{m0} = T_m(0)$  и  $C_{m0} = C_m(0)$ :

$$(S'_T - S_T)T_{m0} - \eta V_{m0} = 0, \quad (8)$$

$$[S + 2(1 - k)]C_{m0} - (k - 1)\xi V_{m0} = 0, \quad (9)$$

(8) — решение уравнения теплопроводности, (9) — решение уравнения диффузии. Заметим, что все характеристики внешнего температурного поля (1) вошли в параметр  $\eta$ . Здесь  $S'_T$ ,  $S_T$ ,  $S$  — корни характеристических уравнений для уравнений (2)–(4),  $\eta$  и  $\xi$  зависят от параметров системы, причем  $\xi \neq 0$  при  $k = 1$ . Подставляя разложение (7) в (8), (9), получаем дисперсионное уравнение в виде

$$[(S'_T - S_T) - \eta\theta] [S + 2(1 - k) + (1 - k)\xi\gamma] + (1 - k)\xi\eta\gamma\theta = 0. \quad (10)$$

Подробнее схема расчета дисперсионного уравнения системы приводится в работе [9].

При концентрации компонент, близкой к эвтектической,  $k$  близок к 1. При достаточно малом значении  $1 - k$  уравнение (10) принимает вид

$$[(S'_T - S_T) - \eta\theta]S = 0. \quad (11)$$

Это уравнение распадается на систему двух действительных уравнений, соответствующих мнимой и действительной части уравнения (11):

$$\begin{cases} \operatorname{Re}((S'_T - S_T) - \eta\theta) \operatorname{Re} S - \operatorname{Im}[(S'_T - S_T) - \eta\theta] \operatorname{Im} S = 0 \\ \operatorname{Re}((S'_T - S_T) - \eta\theta) \operatorname{Im} S - \operatorname{Im}[(S'_T - S_T) - \eta\theta] \operatorname{Re} S = 0, \end{cases} \quad (12)$$

мнимая часть  $S$  имеет вид

$$\operatorname{Im}(S) = -0.5\sqrt{2\sqrt{(1+Y+\delta)^2 + \Omega^2} - 2(1+Y+\delta)}. \quad (13)$$

Для дальнейших упрощений понадобятся результаты численных расчетов. Для этого зададим значения коэффициента распределения  $k = 1.03$  и наклон линии ликвидуса  $m = -0.05$  такими же, как в работе [6], где значение  $k$  моделировало явление расслоения расплава на межфазной границе, температурный градиент внешнего поля положим равным  $\phi_{0r} = 10^4 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ . Для численного расчета используем, как в работе [5], модель роста с посредством винтовых дислокаций. Кинетический параметр  $\theta$  считаем управляющим параметром, значение которого находится из сравнения результатов расчета с экспериментом. Решение представим в виде поверхности  $\delta(\Omega, Y)$  (рис. 2), где

$$\delta = \frac{4D\omega_1}{V_S^2}; \quad \Omega = \frac{4D\omega_2}{V_S^2}; \quad Y = \frac{4D^2K_2^2}{V_S^2}$$

— инкремент роста, частота временных пульсаций и частота пространственных искажений соответственно. На этой поверхности построены траектории  $\theta = \text{const}$ , на каждой траектории цифрой указан логарифм значения его абсолютной величины. Для выбора конкретного значения  $\theta$  возьмем результаты тех же экспериментов, по которым проводились расчеты работы [6], т.е. при заданной здесь скорости перемещения межфазной границы период стержневой структуры равен  $1 \mu\text{m}$ . При этих значениях межфазная граница имеет пространственную моду с частотой  $\log(Y) \approx 8.5$ . Ей соответствует значение  $\log(|\theta|) \approx 5$ . Согласно гипотезе отбора, временных пульсаций на межфазной границе

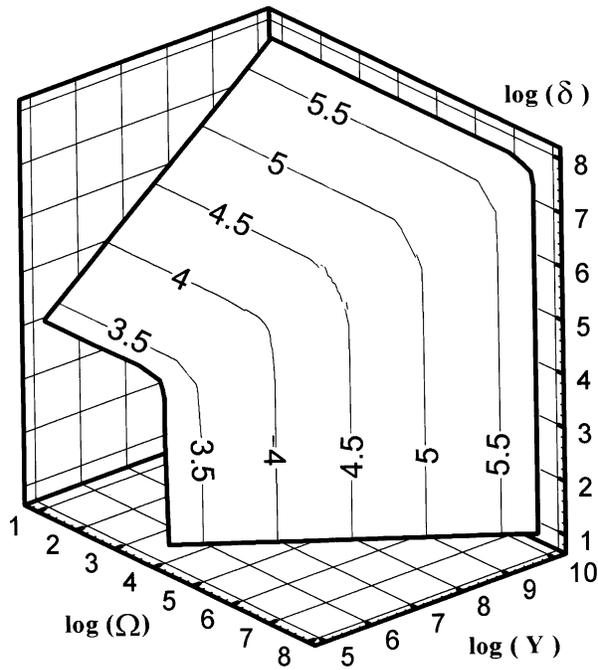


Рис. 2. Траектории  $\theta = \text{const}$  на поверхности  $\delta(\Omega, Y)$ .

не будет, так как эта траектория монотонно возрастает при  $\Omega \rightarrow 0$ . Следовательно, в точке максимума инкремента роста  $\Omega = 0$  и выражение (13) принимает вид

$$\text{Im}(S) = -0.5 \sqrt{2 \sqrt{(1+Y+\delta)^2 - 2(1+Y+\delta)}} \equiv 0.$$

Аналогично легко показать, что выражения  $\text{Im} S'_T$  и  $\text{Im} S_T$  также обращаются в ноль. Следовательно, в системе (12) в точке максимума инкремента роста остается только одно уравнение, из которого получаем

$$\text{Re}(S'_T) - \text{Re}(S_T) - \theta \text{Re}(\eta) = 0. \quad (14)$$

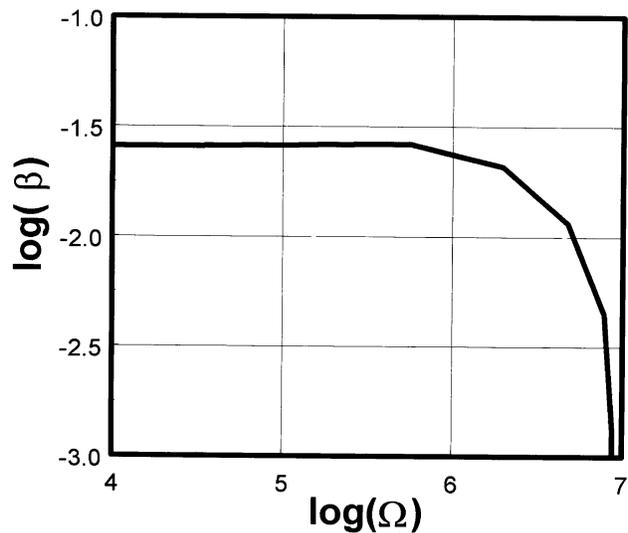


Рис. 3. Зависимость  $\beta(\Omega)$ .

Рассмотрим выражение  $\text{Re}(S_T)$ :

$$\text{Re } S_T = -1 + 0.5 \sqrt{2 \sqrt{\left(1 + \frac{4\chi\phi}{V_S^2} + \frac{\chi^2 Y}{D^2} + \frac{\chi\delta}{D}\right)^2} + 2 \left(1 + \frac{4\chi\phi}{V_S^2} + \frac{\chi^2 Y}{D^2} + \frac{\chi\delta}{D}\right)}.$$

Подстановка сюда численных значений приводит к соотношениям

$$1 \ll \frac{4\chi\phi}{V_S^2} \ll \frac{\chi\delta}{D} \ll \frac{\chi^2 Y}{D^2},$$

аналогичные соотношения получаются и для выражения  $\text{Re}(S'_T)$ . Выражение  $\text{Re}(\eta)$  можно представить в виде

$$\text{Re}(\eta) = \frac{2\varepsilon}{V_S} (1 + \beta).$$

Значения параметра  $\beta$  вдоль траектории  $\delta(\Omega, Y)$  показаны на рис. 3. Из расчетов следует, что  $\beta \ll 1$ . Пренебрегая в  $\text{Re}(S_T)$ ,  $\text{Re}(S'_T)$  и  $\text{Re}(\eta)$

малыми величинами и подставляя их в (14), приходим к уравнению

$$|\chi_1 \pm \chi| \sqrt{Y} - \frac{2\varepsilon D \theta}{V_S} = 0. \quad (15)$$

Вместе с параметром  $\beta$  из уравнения ушли все характеристики внешнего температурного поля. Из (15) для периода пространственных искажений  $\lambda$  получаем выражение

$$\lambda = \frac{2\pi |\chi_1 \pm \chi|}{\varepsilon |\theta|},$$

которое совпадает с решением задачи без учета внешнего температурного поля и для модели роста посредством винтовых дислокаций дает зависимость  $\lambda(V_S)$ , совпадающую с экспериментальными [7]. Учитывая в модели кристаллизации внешнее температурное поле, мы объяснили еще один нетривиальный экспериментальный факт — при параметрах температурного поля, близких к параметрам экспериментов по росту кристаллов, температурное поле не влияет на период эвтектической структуры.

Автор благодарит с.н.с. М.Ю. Старостина за полезные обсуждения результатов расчетов.

## Список литературы

- [1] *Borodin V.A., Starostin M.Yu., Yalovets T.N.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 143.
- [2] *Jackson K.A., Hunt J.D.* // Trans. Metal. Soc. 1966. V. 236. P. 1129.
- [3] *Элиот Р.* Управление эвтектическим затвердеванием. М.: Металлургия, 1987. 352 с.
- [4] *Plapp M., Karma A.* // Phys. Rev. 1999. V. 60. P. 6865.
- [5] *Hunt J.D., Lu S.-Z.* Handbook of Crystal Growth. Ch. 17. V. 2. Part B. North-Holland, 1994.
- [6] *Гуськов А.П.* // ДАН. 1999. Т. 366. С. 486.
- [7] *Gus'kov A.* Computational Materials Science. 2000. V. 17. P. 555.
- [8] *Авдонин Н.А.* Рост кристаллов. Т. XI. Ереван, 1975. 268 с.
- [9] *Гуськов А.П.* // ДАН. 1996. Т. 349. С. 468.