

08,11

Нелинейная динамика формирования периодической сверхструктуры примесных полос при быстрой направленной кристаллизации бинарных сплавов

© А.А. Чеврычкина, Н.М. Бессонов, А.Л. Корженевский

Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alekorzh@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 25 июня 2019 г.

Принята к публикации 2 июля 2019 г.

Предложено аналитическое описание нелинейной динамики формирования регулярных примесных сверхструктур при быстрой кристаллизации бинарных сплавов, дополненное численным модельным расчетом. Показано существование устойчивого предельного цикла и вычислены пространственные профили концентрации примеси в твердом продукте. Установлено, что учет конечности скорости скачков примесных атомов ведет к очень существенному уменьшению размеров циклов и изменению профилей примесных сверхструктур.

Ключевые слова: фазовые переходы, градиент температуры, подвижные примеси, капиллярно-волновая модель, формирование периодических примесных сверхструктур.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48417.528

1. Введение

Давно высказывалось предположение, что появление регулярных примесных сверхструктур (ПС) обусловлено неравномерностью движения межфазных границ (МФГ) при росте кристаллов из растворов и расплавов [1]. Зачастую удивительные своей правильной периодичностью, сверхструктуры („regular striations“, „solute bands“) наблюдались во множестве очень разных по структуре и составу материалов, причем на самых разных пространственных масштабах [2–6]. Сжатое, но достаточно полное описание имеющихся экспериментальных наблюдений ПС, а также соответствующие ссылки, были приведены в нашей предыдущей статье [7].

Теоретические работы, в которых предлагались различные физико-химические механизмы, объясняющие возникновение ПС, распадаются на две, практически не пересекающиеся друг с другом (совершенно разные журналы, взаимное отсутствие цитирования), группы публикаций. Авторы первой, существенно более многочисленной группы работ, преимущественно интересовались механизмами формирования ПС в природных минералах, а также проблемой борьбы с появлением ПС при обычных низких скоростях роста кристаллов из расплавов и растворов, см., например, [2–6,8–13]. Как правило, ассоциированные с такими ПС физико-химические процессы предполагаются медленными, скорости роста порядка $\mu\text{m/s}$, зачастую и на несколько порядков ниже. Исследования авторов второй группы работ сосредоточены на построении теории ПС, возникающих при быстрой направленной кристаллизации

(БНК) ряда сплавов [14–29], скорости роста порядка $1–10\text{ m/s}$. Поскольку статья посвящена расчету профилей примесных ПС при БНК, то ниже мы приводим краткий обзор результатов предшествующих заметных работ, относящихся лишь ко второй группе.

В рамках феноменологического подхода [15] нелинейная динамика МФГ была численно рассчитана для одномерной модели в [22], где было установлено, что динамика может принимать форму релаксационных колебаний. В работе [23] был развит математический подход, позволивший показать, что сильно нелинейный осциллирующий режим МФГ может быть обусловлен существованием предельного цикла. Однако этот результат был выведен в формальных математических пределах скоростей, много меньших или много больших максимальной скорости скачков атомов примеси, что резко снижает его физическую значимость для объяснения наблюдения ПС при реальных значениях скоростей БНК. Позже Конти провел численные расчеты БНК в разбавленных бинарных сплавах в рамках одномерной модели фазового поля и обнаружил, что при некоторых выбранных значениях параметров появляется устойчивый предельный цикл на плоскости температура — скорость фронта расплав–кристалл [17,18].

Сравнительно недавно в работе [27] была математически строго выведена из общей модели фазового поля [4] капиллярно-волновая модель (КВМ). В ее рамках возможность существования такого цикла при заданной постоянной скорости смещения изотерм была показана в [25,26] аналитически. Для случая, когда эта скорость имела осциллирующую добавку, в [28] было установлено, что при изменении параметров в динамике МФГ

могут появиться такие эффекты, как захват частоты, квазипериодичность и переход к хаосу.

В нашей предшествующей работе [7] общие необходимые условия формирования периодических ПС были сформулированы с помощью анализа линейной устойчивости для МФГ, движущейся с постоянной скоростью v_p в заданном градиенте температуры G , и результаты представлены в удобной аналитической форме. В частности, из нее ясно видно, что для разбавленных сплавов с типичными значениями наклонов линий ликвидуса и солидуса скорость, отвечающая пределу абсолютной устойчивости осцилляционной ветви, много больше, чем максимальная скорость области морфологической неустойчивости Маллинза и Секерки. Это позволяет использовать ниже для анализа высокоскоростной нелинейной динамики ПС одномерную модель.

Необходимо отметить, что во всех указанных выше работах примесный транспорт описывался классическим параболическим уравнением диффузии. Однако за последние годы был проведен ряд экспериментов по изотермической быстрой кристаллизации сплавов в условиях, когда не только на МФГ, но и в объеме материала отсутствовало состояние локального термодинамического равновесия [19,20,29–32]. Тем самым возникла необходимость учета конечности максимальной скорости перескоков примесных атомов, которая в таких экспериментах оказывалась сравнимой или даже меньшей, чем скорость кристаллизации. Метод теоретического описания наблюдающихся при постоянной скорости кристаллизации новых физических эффектов был предложен в [33,34]. В его простейшем варианте, в теории вместо параболического, появляется гиперболическое уравнение диффузии примеси [35]. Естественно, возникает вопрос, как изменится динамика МФГ и индуцированные ею пространственные профили периодических ПС при неизотермическом росте в условиях БНК.

В настоящей работе, выполненной в рамках соответствующим образом модифицированной КВМ, приведены аналитические и численные расчеты нелинейной динамики плоской МФГ в условиях быстрой направленной кристаллизации бинарных сплавов. В области значений заданных управляющих параметров, G и v_p , в которой движение МФГ с постоянной скоростью v_p становится неустойчивым, и согласно [7] возможно формирование периодических ПС, численно рассчитаны их пространственные профили.

Показано, что в определенной части области осцилляционной неустойчивости, прилегающей к ее высокоскоростной границе максимальных значений v_p , точное модельное интегро-дифференциальное уравнение движения МФГ может быть упрощено до обыкновенного дифференциального уравнения для нелинейного осциллятора. Оно имеет вид обобщенного уравнения Рэля и обладает устойчивым предельным циклом, эллипсоидальная форма которого по мере погружения вглубь области неустойчивости сильно искажается. Соответственно, движение МФГ в сопровождающей ее со

скоростью v_p системе координат приобретает характер релаксационных колебаний. Решение этого дифференциального уравнения позволяет не только определить пространственный период ПС, но и полностью рассчитать профиль концентрации примеси продукта.

2. Формулировка модели и исходных уравнений движения межфазной границы и примеси

Мы будем использовать КВМ, выведенную в работе [27] из общей модели фазового поля, наличие МФГ в которой обеспечивается стандартным наложением неоднородных граничных условий на бесконечности. Вместо фазового поля, определенного во всем объеме, для описания состояния системы в КВМ используется поле координаты локального положения МФГ, имеющей, однако, в отличие от классических макроскопических моделей, конечную ширину. Последнее обстоятельство позволяет адекватно учесть неравновесность состояния материала в движущейся МФГ и вычислить обусловленную ею диссипативную конфигурационную силу, действующую на границу. Включение этой эффективной „силы трения“ в общий баланс сил на МФГ становится особенно важным при сильной неравновесности, т. е. при высоких скоростях МФГ. Кроме того, запаздывающая реакция материала, окружающего область движущейся МФГ, при определенных условиях может приводить к тому, что эта сила трения падает со скоростью, так что оно оказывается „отрицательным“, а динамика движущейся с постоянной скоростью МФГ — неустойчивой.

Для анализа динамики плоской МФГ при быстрой направленной кристаллизации разбавленного бинарного сплава КВМ была впервые применена в [25,26]. В настоящей работе при записи уравнений движения КВМ дополнительно учитывается, однако, важное физическое обстоятельство: максимальная скорость перескока примесного атома в соседнюю позицию, v_d , ограничена и имеет характерные численные значения 1–10 м/с [29]. Таким образом, при быстрой направленной кристаллизации эта скорость может оказаться ниже как заданной средней скорости v_p , так и мгновенной скорости МФГ. Простейший вариант учета этого эффекта состоит в замене обычного параболического уравнения диффузии примеси на гиперболическое [35]. В результате модифицированные уравнения движения капиллярно-волновой модели записываются в виде

$$H = \frac{\sigma}{2} \int d^2x (\partial Z)^2 + \frac{\kappa(T)}{2} \int d^3r [C - C_e(z - Z)]^2, \\ \partial_t Z = \Lambda \left(F - \frac{\delta H}{\delta Z} \right), \\ \tau_0 \partial_t C_{tt} + \partial_t C = \nabla \left(\frac{D}{k} \right) \nabla \frac{\delta H}{\delta C}, \quad (1)$$

где $Z(x)$ — координата границы, Λ — кинетический коэффициент, σ — коэффициент поверхностного натя-

жения, τ_0 — время скачка атома примеси в соседнюю позицию, функция $C_e(z-Z)$ описывает равновесное распределение примеси в присутствии границы. В случае разбавленного бинарного сплава функция $k(T)$ имеет вид:

$$k(T) = - \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)^{-1} \frac{L}{T_c} \frac{1}{\Delta C(T)}, \quad (2)$$

где L , T_c и $\Delta C(T)$ обозначают теплоту превращения, температуру перехода и ширину области концентрационного гистерезиса соответственно. Движущая сила F , действующая на границу, определяется как $F = L(T_c - T)/T_c$. Значение локальной температуры T определяется заданной средней скоростью границы v_p и фиксированным градиентом температуры G

$$T = T_c + G(z - v_p t). \quad (3)$$

В нашей модели, обладающей МФГ конечной ширины ξ , естественно выбрать значение времени перескока атома $\tau_0 = \xi^2/D$, согласовав его со значением максимальной скорости диффузии $v_d = D/\xi$. Отметим, что $v_d \sim (1-10)$ м/с, что много меньше скорости кристаллизации $v_c = \Lambda \xi \sim 10^3$ м/с чистых металлов.

Удобно ввести безразмерные переменные

$$\frac{r}{\xi} \rightarrow r, \quad \frac{Dt}{\xi^2} \rightarrow t, \quad \frac{2(C - C_0)}{\Delta C} \rightarrow C \quad (4)$$

и независимые безразмерные параметры:

$$\gamma = \left(\frac{\Delta C}{2} \right)^2 \frac{\kappa \xi}{\sigma}, \quad p = \frac{V_c}{V_d}, \quad g = \frac{\xi^2 L}{\sigma T_c} G. \quad (5)$$

При этом безразмерная скорость v будет измеряться в единицах диффузионной скорости v_d : $v = V/v_d$.

В введенных безразмерных переменных уравнения движения плоской границы приобретают вид:

$$\frac{1}{p} \partial_t Z = F(Z) - \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dz C'_e(z - Z(t)) \times [C(z, t) - C_e(z - Z(t))], \quad (6)$$

$$\partial_{tt} C + \partial_t C = \partial_{zz} [C - C_e(z - Z(t))]. \quad (7)$$

Отметим, что здесь хорошо видны преимущества анализа динамики межфазных границ в рамках КВМ по сравнению с исходной моделью фазового поля. В КВМ анализ распадается на две части: сначала в условиях термодинамического равновесия вычисляются или измеряются профиль сегрегации примеси, величина поверхностного натяжения, ширина границы и коэффициент диффузии. При этом расчеты могут быть выполнены для атомистических моделей (из первых принципов, молекулярной динамики и т.п.), а измерения прове-

дены на наномасштабе, т.е. с высокой точностью и без феноменологических предположений, присущих как моделям фазового поля [36], так и традиционным моделям с резкой границей [15,37,38]. Затем эти, достаточно точные полученные данные, используются как входные для непосредственного решения уравнений движения границы в конкретном материале.

Важно, что в отличие от гибкой, но излишне обобщенной теории фазового поля, допускающей использование множества моделей с большим количеством параметров, а также феноменологических моделей типа [15,37,38], содержащих достаточно произвольные допущения, при использовании КВМ не возникает никакой неоднозначности при вычислении эффективных сил трения, действующих на границу. Их расчет сводится к решению диффузионного уравнения (7) и подстановке этого решения в последний член в уравнении (6). После этого становится очевидным, что уравнение (6) является ничем иным, как естественным условием баланса всех конфигурационных сил, приложенных к границе в неравновесных условиях.

Специально отметим, что вплоть до настоящего времени во многих работах продолжает использоваться феноменологическая модель с двумя „функциями отклика“, предложенная еще в [37] и дополненная в [15]. В ней одна из этих функций, неравновесный коэффициент распределения примеси $k(V)$, определяется формулой, полученной Азизом в рамках представлений теории скоростей химических реакций [39] и модифицированной в [35,40], где учтена конечность максимальной скорости скачков примесных атомов. Вторая же функция отклика, наклон кинетического ликвидуса $m(k)$, рассчитывается в предположении полного отсутствия силы примесного торможения (так называемая модель „without solute drag“). Это предположение опиралось на интерпретацию результатов ранних экспериментальных работ по быстрой кристаллизации сплава Si-As [41,42]. Хотя было известно, что некоторые экспериментальные данные [43], а также теоретические соображения [36], свидетельствовали скорее в пользу существования примесного торможения, использование модели „without solute drag“ оставалась традицией в течение многих лет.

Однако позже данные по кристаллизации Si-As [41,42] были проанализированы заново в [30,31], где положение линии солидуса было серьезно скорректировано. В результате было показано, что данные [41,42] в действительности соответствуют наличию значительного примесного торможения. Недавно к аналогичному выводу пришли и авторы [32], которые обнаружили существенное примесное торможение при быстрой кристаллизации нестехиометрических интерметаллических сплавах Co-Si. Эти новые данные убедительно подтверждают необходимость микроскопического расчета равновесных свойств МФГ (см., например, [44-48]) с их последующим использованием для описания ее динамики, как это подразумевается в работе с КВМ.

3. Нестационарные решения уравнений движения межфазной границы с равновесным профилем концентрации примеси $C_e(z - Z)$ общего вида

Поскольку появление регулярных пространственно-периодических сверхструктур отвечает установившимся периодическим колебаниям скорости МФГ вокруг постоянного значения скорости смещения изотерм V_p , то естественно выбрать решение диффузионного уравнения (7) с граничным условием $C(z, t = -\infty) = 0$:

$$C(z, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \partial_{z'} \mathcal{Y}(z - z', t - t') U'(z' - Z(t')). \tag{8}$$

В решении (8) удобно использовать представление функции Грина диффузионного уравнения (7) в виде

$$\mathcal{Y}(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{(-\kappa^2 t + i\kappa z)}. \tag{9}$$

Введя координаты ξ, ξ' , отсчитанные от положения МФГ в моменты времени t, t' :

$$\xi \equiv z - Z(t), \quad \xi' \equiv z' - Z(t'), \tag{10}$$

подставив (8), (9), (10) в уравнение (6) и разложив в ряд Тейлора разность $Z(t') - Z(t)$, получим разложение функции Грина в виде ряда по возрастающим производным ускорений МФГ:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}(\xi - \xi' + Z(t) - Z(t'), t - t') &= \frac{i}{\omega_+ - \omega_-} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} (e^{i\omega_- \tau} - e^{i\omega_+ \tau}) e^{ik(\xi - \xi') + ikv(t)\tau} \\ &\times \exp \left[-ik \sum_{n \geq 2} \frac{(-1)^n}{n!} \tau^n \partial_t^{n-1} v(t) \right], \end{aligned} \tag{11}$$

где $\tau \equiv t - t'$ и $v(t) \equiv \dot{Z}$.

Эта структура представления функции Грина подразумевает, что выражение для избытка концентрации примеси (8), а значит и сила трения в уравнении (6), также могут быть записаны в виде сумм вкладов, пропорциональных „гиперускорениям“ МФГ, движущейся по произвольной траектории $Z(t)$.

Приближенный самосогласованный расчет вкладов в (6) и (8), когда в ряду (11) оставлены только первые два члена, становится возможным для двух семейств периодических траекторий $Z(t)$. Во-первых, это очевидный случай, когда отклонения от стационарного движения $h(t) = Z(t) - V_p t$ малы на всем протяжении периода колебаний скорости для плавных траекторий $Z(t)$. Во-вторых,

это также возможно и для больших отклонений, если динамика $h(t)$ имеет характер релаксационных колебаний. В этом случае гиперускорения велики, но лишь на малой части полного периода, так что в теории возникает „скрытый“ малый параметр в виде отношения соответствующих времен. Самосогласованность расчета будет подтверждена a posteriori, если уравнение для траектории $Z(t)$, полученное с использованием „оборванного“ ряда (11), в определенной области параметров действительно будет обладать периодическими решениями указанных типов. Разумеется, чтобы это проверить, надо найти явный вид этого уравнения.

Так как скорость \dot{Z} и ускорение \ddot{Z} — входят в выражение для избытка концентрации (8) только в виде параметрических множителей, то вывод уравнения движения сводится к последовательному взятию интегралов для обоих вкладов по τ, k и ξ .

Интеграл по τ для первого вклада равен

$$\begin{aligned} \frac{i}{\omega_+ - \omega_-} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} (e^{i\omega_- \tau} - e^{i\omega_+ \tau}) e^{ik(\xi - \xi') + ikv(t)\tau} \\ = \frac{1}{(1 - v^2)k^2 - ikv}. \end{aligned} \tag{12}$$

Следующий интеграл по k для этого же вклада равен

$$-i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{ik(\xi - \xi')}}{[(1 - v^2)k - iv]} = \theta(\xi - \xi') e^{-\frac{v}{1-v^2}(\xi - \xi')}. \tag{13}$$

Подставляя (13) в (8) получаем для первого вклада в $C(z, t)$

$$C^{(1)}(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\xi} d\xi' e^{-\frac{v}{1-v^2}(\xi - \xi')} C_e'(\xi'). \tag{14}$$

Для второго, пропорционального ускорению \ddot{Z} вклада, интеграл по τ равен

$$\begin{aligned} \frac{-k\ddot{Z}}{2(\omega_+ - \omega_-)} \int_0^{+\infty} \tau^2 (e^{i\omega_- \tau} - e^{i\omega_+ \tau}) e^{ikv(t)\tau} d\tau \\ = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{ik(\xi - \xi')}}{(k + i\varepsilon)[(1 - v^2)k - iv]}, \end{aligned} \tag{15}$$

где в правой части мы ввели для полюса при $k = 0$ регуляризатор $i\varepsilon$, после чего последующий интеграл по k легко считается по вычетам. Учитывая (14), получаем в результате следующее выражение для второго вклада $C^{(2)}$, пропорционального ускорению \ddot{v}

$$C^{(2)}(\xi, t) = \frac{1}{2} \ddot{v} \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} \right) \left\{ \frac{C^{(1)}(\xi, v) + C^{(1)}(\xi, 0)}{v} \right\}. \tag{16}$$

Подставляя выражения для обоих вычисленных вкладов (14), (16) в (6), получаем уравнение движения МФГ в форме уравнения для осциллятора, обладающего нелинейно зависящими от скорости силой трения и массой:

$$M(v)\ddot{Z} + r(v) + g(Z - v_p t) - F = 0, \quad (17)$$

где

$$r(v) \equiv \frac{v}{p} - f(v) + f(0), \quad (18)$$

$$M(v) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \left[\frac{f(v) - f(0)}{v} \right], \quad (19)$$

$$f(v) \equiv -\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi C'_e(\xi) C^{(1)}(\xi, v). \quad (20)$$

Учитывая, что при постоянной скорости $Z = v_p t$ имеем $r(v) = F$, удобно записать уравнение (17) для отклонения $h(t) = Z(t) - v_p t$ в виде обобщенного уравнения Рэлея

$$M(v_p + \dot{h})\ddot{h} + R(v_p + \dot{h}) + gh = 0, \quad (21)$$

где $R(v) \equiv r(v) - f(0) - v_p/p + f(v_p)$. Фиксированная точка $h = \dot{h} = 0$ становится неустойчивой, если сила трения обладает падающей ветвью, т.е. $R' < 0$. В этом случае притягивающим аттрактором решений уравнения (21) является устойчивый цикл, существует по крайней мере один устойчивый цикл.

Учитывая, что отношение $\xi L/\sigma \sim 1$ [49], из последней формулы в (5) имеем оценку для безразмерного градиента $g \sim \xi G/T_c$. Подставляя типичные численные значения $\xi \sim 10^{-7}$ см, $T_c \sim 10^3$ К и характерную для БНК величину $G \sim 10^5$ К/см [21], получаем $g \sim 10^{-5}$.

Из уравнений (11) и (20) нетрудно увидеть, что при малых значениях параметра $g \ll 1$ интегрированные уравнения (6), (7) можно аппроксимировать гораздо более простым обыкновенным дифференциальным уравнением (21). Для этого достаточно ввести новые переменные $gt \Rightarrow \tau$, $gz \Rightarrow \tilde{z}$ и переписать (21) в этих переменных. Учитывая, что скорость $v(t)$ не меняется при таком преобразовании, получаем уравнение в новых переменных:

$$gM(v_p + \dot{h})\ddot{h} + R(v_p + \dot{h}) + h = 0. \quad (22)$$

Ясно, что коэффициенты при гиперускорениях \ddot{v} , $\ddot{\tilde{z}}$, ... будут содержать все более высокие степени малого параметра g . При условии, что зависящие от скорости гипермассы M_{n-1} (коэффициенты при гиперускорениях за исключением множителей g^{n-1}) растут с номером n не слишком быстро, это позволит оборвать асимптотический ряд, сохранив только члены нулевого и первого порядка по g . Следовательно, необходимо установить, в какой области управляющих параметров g и v_p рост гипермасс $M_{n-1}(v)$ при уменьшении v_p действительно позволяет использовать аппроксимацию ряда (11) двумя первыми членами.

Анализ показывает, что наиболее сингулярные вклады в $M_{n-1}(v) \sim \gamma(1-v^2)v^{3(1-n)}$. Таким образом, применимость уравнения (22) ограничена лишь условием $g/v^3 \ll 1$, которое с большим запасом выполняется для режима БНК, где $v \sim 1$, $g \sim 10^{-5}$.

Чтобы получить более полную картину для возможных режимов динамики МФГ необходимо рассмотреть обладающую достаточно общими свойствами, но конкретную функцию для равновесного примесного профиля $C_e(z)$.

4. Нестационарные решения для модели с равновесным примесным профилем $C_e(z - Z)$ в виде плавной ступеньки

В отличие от случая твердотельных фазовых переходов, когда очень часто наблюдается значительная сегрегация примесей на межфазных границах, сообщений об этом эффекте для границ кристалл-расплав почти нет. Поэтому естественно предположить, что плавный профиль в виде ступеньки

$$C_e(z - Z) = \theta(Z - z) \exp(z - Z) + \theta(z - Z) [2 - \exp(Z - z)] \quad (23)$$

можно считать достаточно типичным. Подставляя (23) и (14) в (20) получаем функцию $f(v)$ в виде

$$f(v) = -\gamma \frac{\tilde{v} + 2}{(\tilde{v} + 1)^2}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{1 - v^2}. \quad (24)$$

Из (24) и (18) легко видеть, что производная силы трения $R'(v)$ при $\gamma > 1/3p$ отрицательна. Учитывая, что согласно (2), (5) $\gamma \approx \Delta T/T_c$, где ΔT — разность температур ликвидуса и солидуса для не слишком сильно ($C > 0.1\%$) разбавленных сплавов составляет несколько градусов, в то время как значение $p > 10^2 - 10^3$, приходим к выводу, что реализация режима с „отрицательным трением“ для нелинейного осциллятора (22) вполне вероятно для металлических сплавов.

Выбирая для КВМ с профилем концентрации (23) численные значения параметров $\gamma = 0.005$, $p = 100$, $g = 6 \cdot 10^{-6}$ находим, что уравнение движения МФГ (22) обладает устойчивым предельным циклом при различных значениях скорости протяжки образца v_p через градиент температуры (см. рис. 1).

Видно, что при больших v_p вблизи границы области неустойчивости $R'(v_c \approx 0.22) = 0$ в результате мягкой бифуркации в динамике МФГ возникает устойчивый цикл малого размера $\sim \sqrt{v_c - v_p}$. Отвечающие ему колебания близки к гармоническим. При уменьшении v_p с продвижением вглубь области неустойчивости цикл быстро теряет свою правильную эллиптическую форму, а колебания скорости приобретают характер релаксационных („пилообразных“) (см. рис. 2).

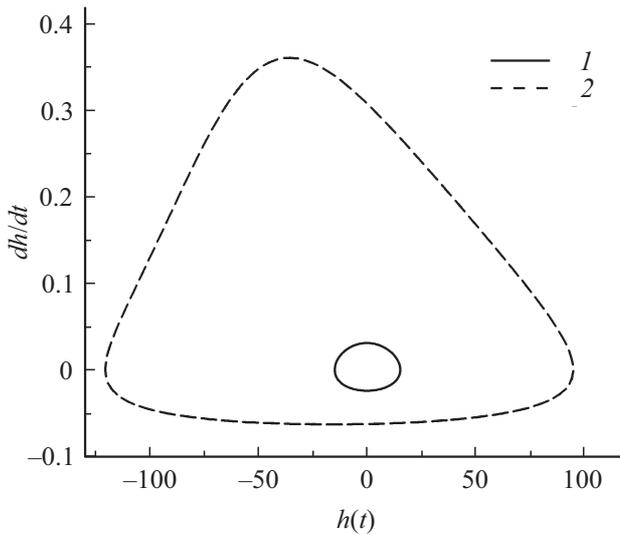


Рис. 1. Фазовые кривые уравнения (24) при $\gamma = 0.005$. Линия 1 соответствует значению параметра $v_p = 0.22$, линия 2 — $v_p = 0.15$.

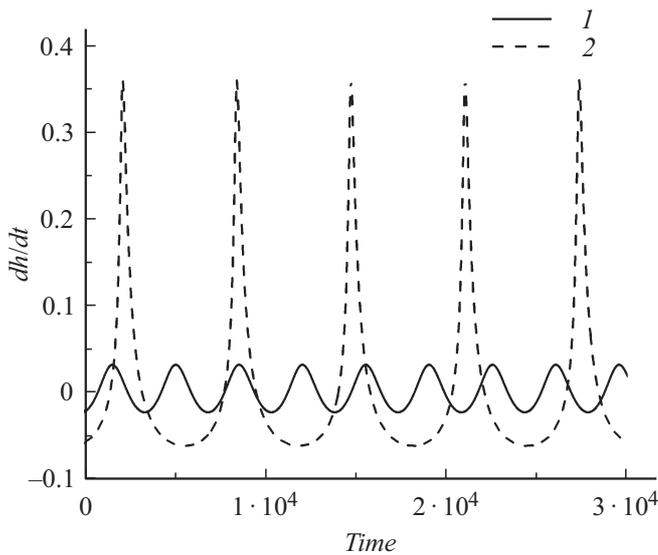


Рис. 2. Зависимость $\dot{h}(t)$ уравнения (24) при $\gamma = 0.005$. Линия 1 соответствует значению параметра $v_p = 0.22$, линия 2 — $v_p = 0.15$.

Вследствие периодических колебаний скорости МФГ значение избытка концентрации примеси на границе также периодически меняется в соответствии с (14), (16)

$$C(\xi=0, t) = C^{(1)}(0, t) + \frac{1}{2} \dot{v} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \left[\frac{C^{(1)}(0, 0) + C^{(1)}(0, v)}{v} \right]. \quad (25)$$

Поскольку в реальных сплавах коэффициент диффузии примеси в твердой фазе на несколько порядков ниже, чем в жидкой, то с очень хорошей точностью можно считать, что значение (25) описывает пространственное распределение примеси в твердом продукте. При

выбранных выше численных значениях параметров γ , ρ и g „замороженные“ (долгоживущие метастабильные) профили $C(z = v_p t)$ приведены на рис. 3.

Видно, что релаксационным колебаниям отвечают резкие изменения концентрации на границах ПС, как это обычно и наблюдается в экспериментах.

В качестве побочного результата, из формулы (25) очевидно, что феноменологическая модель с двумя функциями отклика, в которой неравновесный коэффициент распределения $k(v)$ постулируется как зависящий только от мгновенной скорости МФГ $v(t)$ [50], не может адекватным образом описывать профили периодических ПС.

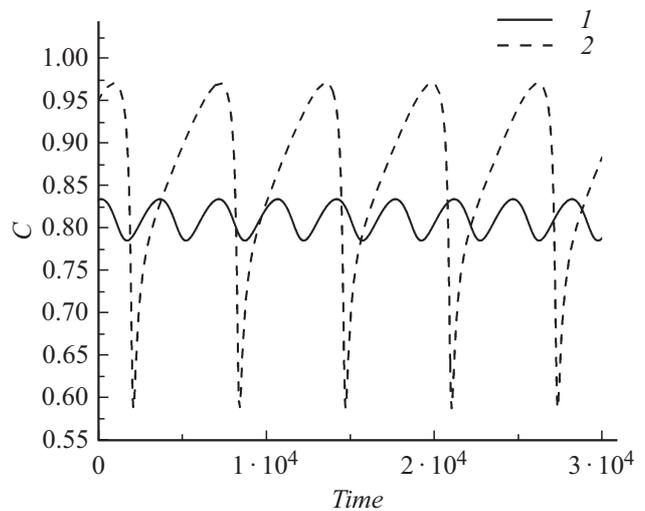


Рис. 3. Зависимость $C(t)$ уравнения (24) при $\gamma = 0.005$. Линия 1 соответствует значению параметра $v_p = 0.22$, линия 2 — $v_p = 0.15$.

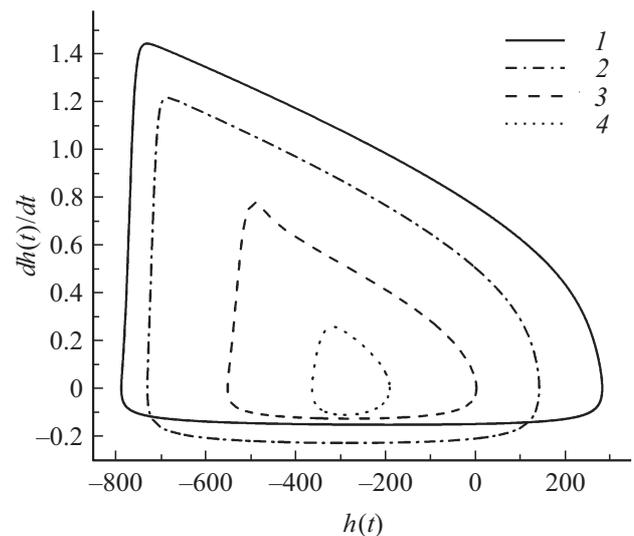


Рис. 4. Линии 1–2 — фазовые кривые модели с параболическим уравнением диффузии, линии 3–4 фазовые кривые модели (1) при $\gamma = 0.01$. Значению параметра $v_p = 0.2$ соответствуют линии 1, 3; значению $v_p = 0.3$ линии 2, 4.

На рис. 4 приведено сравнение циклов, полученных для модели (1) и модели, в которой используется параболическое уравнение диффузии.

Хорошо видно, что учет конечности скорости перескоков примесных атомов в КВМ (1) приводит к изменению формы и очень существенному уменьшению размеров устойчивых циклов. Из (16) ясно, что столь же значительным будет и изменение примесных профилей, формирующихся в твердом сплаве.

5. Заключение

В рамках версии капиллярно-волновой модели, в которой дополнительно учтена конечность скорости перескока примесного атома выведено интегро-дифференциальное уравнение движения границы расплав–кристалл бинарного разбавленного сплава, движущейся в условиях направленной кристаллизации. Показано, что в режиме быстрой кристаллизации это уравнение может быть упрощено до обыкновенного дифференциального уравнения для нелинейного осциллятора. Периодические примесные сверхструктуры в твердой фазе сплава возникают вследствие существования устойчивого цикла у этого уравнения. Выведена формула для пространственного примесного профиля, связывающая его период и форму с рассчитанной таким образом динамикой межфазной границы.

Изменяя значения управляющих параметров при быстрой направленной кристаллизации (скорость протяжки v_p и градиент температуры G), можно с использованием полученных теоретических соотношений создавать периодические примесные или дефектные сверхструктуры с заданным профилем в твердом продукте. Значительная часть полученных нами результатов применима и для описания примесных периодических сверхструктур для диффузионных фазовых переходов с изменением концентрации между двумя твердыми фазами (см. например, обзор [51]).

Вместе с тем, необходимо отметить и одно ограничение применимости полученных результатов: в этой работе предполагалось, что значения мгновенной осциллирующей скорости межфазной границы ни в один момент времени не превосходят максимальную диффузионную скорость примесных атомов. В противном случае, в момент, когда скорость границы превзойдет диффузионную, произойдет „отрыв“ границы от возмущенного ею распределения примесей. При этом баланс сил, действующих на границу, резко изменится, скорость возрастет, а концентрация примеси в твердом продукте в течение определенного промежутка времени будет близка к концентрации в расплаве. Наличие градиента температуры приведет к тому, что такие „отрывы“ будут происходить периодически. Хотя качественная картина процесса представляется достаточно ясной, ее количественное описание требует специального расчета, который мы планируем провести в другой нашей работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-19-00552)

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X.C. Багдасаров, Е.И. Гиваргизов, Л.Н. Демьянец, В.А. Кузнецов, А.Н. Лабочев, А.А. Чернов. *Современная кристаллография* / Под ред. Б.К. Вайнштейн. Наука, М. (1980). Т. 3 С. 401.
- [2] M. Shore, A.D. Fowler. *Can. Mineral.* **34**, 1111 (1996).
- [3] I. Sunagawa. *Crystals, Growth, Morphology, and Perfection*. Cambridge University Press, N.Y. (2005). 309 p.
- [4] H.J. Scheel, P. Capper. *Crystal Growth Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008). 509 p.
- [5] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. *Springer Handbook of Crystal Growth* / Eds Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010). 1855 p.
- [6] I. L'Heureux. *Philos. Trans. Royal Soc. A* **371**, 20120356 (2013).
- [7] А.А. Чеврычкина, Н.М. Бессонов, А.Л. Корженевский. *ФТТ* **61**, 10 (2019).
- [8] Y. Wang, E. Merino. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 587 (1992).
- [9] P. Ortoleva. *Geochemical self-organization*. Oxford University Press: Clarendon Press, N.Y. (1994). 411 p.
- [10] M.G. Cadjan, I.A. Lubashevsky. *Phys. Lett. A* **244**, 285 (1998).
- [11] F. Kalishevski, I. Lubashevsky, A. Heuer. *Phys. Rev. E* **75**, 021601 (2007).
- [12] I. Lubashevsky, T. Mues, A. Heuer. *Phys. Rev. E* **78**, 041606 (2008).
- [13] T. Mues, A. Heuer, M. Burger, I. Lubashevsky. *Phys. Rev. E* **81**, 051605 (2010).
- [14] W.J. Boettinger, D. Schechtman, R.J. Schaffer, F.S. Biancianiello. *Met. Trans., A* **15**, 55 (1984).
- [15] M.J. Aziz, W.J. Boettinger. *Acta Met. Mater.* **42**, 527 (1994).
- [16] W. Kurz, R. Trivedi. *Met. Mater. Trans. A* **27**, 625 (1996).
- [17] M. Conti. *Phys. Rev. E* **56**, R6267 (1997).
- [18] M. Conti. *Phys. Rev. E* **58**, 2071 (1998).
- [19] P.K. Galenko, D.M. Herlach. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 150602 (2006).
- [20] S. Walder, P.L. Ryder. *Acta Met. Mater.* **43**, 4007 (1995).
- [21] M. Carrard, M. Gremaud, M. Zimmerman, W. Kurz. *Acta Met.* **40**, 983 (1992).
- [22] K. Brattkus, D.I. Meiron. *SIAM J. Appl. Math.* **52**, 1303 (1992).
- [23] G.J. Merchant, R.J. Braun, K. Brattkus, S.H. Davis. *SIAM J. Appl. Math.* **52**, 1279 (1992).
- [24] A. Karma, A. Sarkissian. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 2616 (1992); *Phys. Rev. E* **47**, 513 (1993).
- [25] A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 046101 (2012).
- [26] A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. *Phys. Rev. E* **85**, 021605 (2012).

- [27] A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. *Phys. Rev. E* **83**, 041609 (2011).
- [28] A.L. Korzhenevskii, R.E. Rozas, J. Horbach. *J. Phys.* **28**, 035001 (2016).
- [29] D. Herlach. In: *Mater. Sci. Forum* **539**, 1977 (2007).
- [30] S. Li, J. Zhang, P. Wu. *J. Cryst. Growth* **312**, 982 (2010).
- [31] H. Wang, P.K. Galenko, X. Zhang, W. Kuang, F. Liu, D.M. Herlach. *Acta Mater.* **90**, 282 (2015).
- [32] J. Zhang, H. Wang, W. Kuang, Y. Zhang, S. Li, Y. Zhao, D.M. Herlach. *Acta Mater.* **148**, 86 (2018).
- [33] D. Jou, J. Casas-Vazquez, G. Lebon. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Fourth Ed., Springer, Berlin (2010).
- [34] С.Л. Соболев. *УФН* **161**, 5 (1991).
- [35] P. Galenko. *Phys. Lett. A* **190**, 292 (1994).
- [36] N.A. Ahmad, A.A. Wheeler, W.J. Boettinger, G.B. McFadden. *Phys. Rev. E* **58**, 3436 (1998).
- [37] M.J. Aziz, T. Kaplan. *Acta Met.* **36**, 2335 (1988).
- [38] W.J. Boettinger, J.H. Perepezko. *Rapidly Solidified Crystalline Alloys* / Ed. S.K. Das, B.H. Kear, C.M. Adam (1985).
- [39] M.J. Aziz. *J. Appl. Phys.* **53**, 1158 (1982).
- [40] S.L. Sobolev. *Phys. Status Solidi* **156**, 293 (1996).
- [41] J.A. Kittl, P.G. Sanders, M.J. Aziz, D.P. Brunco, M.O. Thompson. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2359 (1994).
- [42] J.A. Kittl, M.J. Aziz, D.P. Brunco, M.O. Thompson. *J. Cryst. Growth* **148**, 172 (1995).
- [43] K. Eckler, D.M. Herlach, M.J. Aziz. *Acta Met. Mater.* **42**, 975 (1994).
- [44] Y. Yang, H. Humadi, D. Buta, B.B. Laird, D. Sun, J.J. Hoyt, M.A. Asta. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 025505 (2011).
- [45] C. Henager, Jr., J.R. Morris. *Phys. Rev. B* **80**, 245309 (2009).
- [46] H. Humadi, J.J. Hoyt, N. Provatas. *Phys. Rev. E* **93**, 010801(R) (2016).
- [47] C. Qi, J.F. Li, B. Xu, L.T. Kong, S. Zhao. *Comp. Mater. Sci.* **125**, 172 (2016).
- [48] R. Yan, S. Ma, T. Jing, H. Dong. *Metals* **8**, 602 (2018).
- [49] D. Turnbull. *J. Appl. Phys.* **21**, 1022 (1950).
- [50] K.N. Kowal, A.L. Altieri, S.H. Davis. *Phys. Rev. E* **96**, 042801 (2017).
- [51] M. Asta, C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, R. Trivedi. *Acta Mater.* **57**, 941 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская