

01;05

Зависимость периода структуры от скорости межфазной границы при кристаллизации эвтектик

© А.П. Гуськов

Институт физики твердого тела РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: guskov@issp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 24 июня 2002 г. В окончательной редакции 28 октября 2002 г.)

Из экспериментов хорошо известно, что период эвтектических структур имеет характерную зависимость от скорости перемещения межфазной границы. В [1] приводятся три различных типа таких зависимостей. Показано, что вид зависимости периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы зависит от механизма роста твердой фазы и величины поверхностного натяжения. Приводится расчет этих зависимостей. Полученные в расчетах зависимости точно совпадают с экспериментальными.

Введение

Эвтектические периодические структуры, которые появляются при кристаллизации эвтектических расплавов, вызывают в течение нескольких последних десятилетий большой интерес как со стороны прикладной науки, так и со стороны фундаментальных исследований. Практический интерес вызван тем, что микроструктура эвтектических композитов представляет собой пластины или стержни разных фаз, образующиеся одновременно из расплава, поэтому такой материал обладает свойствами, представляющими комбинацию свойств составляющих его фаз [2]. Однако практическое применение эвтектических композитов ограничено трудностью их получения. До настоящего времени остается неизвестной сложная пространственно-временная динамика формирования периодической двухфазной структуры из однородного жидкого расплава. В частности, фундаментальной проблемой в этом процессе является вопрос о природе морфологической неустойчивости простейших пространственно-периодических стационарных состояний, которые приводят к такой разнообразной динамике [3]. Многообразие формы и размеров получающихся фазовых структур определяется неравновесными процессами в окрестности границы фазового перехода. Достаточно полный обзор современного состояния исследований затвердевания дан в [4]. Там, в частности, рассматриваются вопросы устойчивости межфазной границы при формировании трехмерных дендритных структур, при направленном росте вершины дендритов и формировании боковых ветвей, устойчивости межфазной границы при ячеистой кристаллизации, а также морфологической неустойчивости и осцилляции межфазной границы при формировании эвтектических структур. Наиболее популярной теорией, описывающей процесс кристаллизации эвтектических расплавов с образованием периодических структур, является теория Ханга и Джексона [5]. Однако она не объясняет причин формирования периодических структур, не может преодолеть трудностей при отборе решений рассматриваемых

там уравнений [6]. В [7] дана такая характеристика состояния теории кристаллизации эвтектик в настоящее время: „Хотя в понимании эвтектического, монотектического и перитектического роста имеется некоторый прогресс, большинство работ является достаточно качественными“ и далее: „Представляется вероятным, что дальнейшего прогресса можно достигнуть только при попытке создания модели нестационарного роста. Как было указано ранее, следовало бы построить более простую аналитическую модель для монотектического роста и проверить устойчивость сосуществования фаз“.

Многие исследователи считают, что основной причиной появления периодических структур является неустойчивость межфазной границы в процессе фазового перехода. Начиная с классической работы [8] имеется множество теоретических расчетов, которые дают качественные соответствия той или иной математической направленной кристаллизации с наблюдаемыми структурами [4]. Однако до сих пор практически нет убедительных сопоставлений количественных результатов теоретических расчетов с результатами экспериментов. Одним из немногих результатов, который совпадает с экспериментом, является полученная в [9–11] зависимость периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы, которая точно совпадает с известными экспериментальными зависимостями для ряда материалов. Выражение для периода эвтектической структуры было найдено из дисперсионного уравнения системы в виде

$$\lambda = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon|\Theta|}, \quad (1)$$

где Θ — кинетический параметр, определяемый моделью механизма роста.

Для механизма роста посредством винтовых дислокаций выражение (1) дает [11,12] зависимость периода эвтектической структуры от стационарной скорости перемещения межфазной границы V_S , точно совпадающую с экспериментальными. Это совпадение можно объяснить двумя причинами. Или экспериментальные зависимости действительно отражают механизм роста,

или оно случайно. Такой вариант нельзя исключить, так как период в квадрате может появиться из решения уравнений второго порядка, которых в процессе исследования встречается достаточно много. Чтобы разобраться в этом вопросе, в предлагаемой работе в модель вводится поверхностное натяжение, которое не учитывалось в предыдущих моделях, а также проводятся расчеты для экспоненциальной модели роста. Мы показываем, что система дает зависимости $\lambda(V_S)$, которые отличаются от найденных в [11,12], но которые так же точно совпадают с известными экспериментальными зависимостями. Этим результатом доказываются, что найденный вид аналитической зависимости $\lambda(V_S)$ не является случайным совпадением и модель для кристаллизации эвтектик другого состава также дает правильные зависимости $\lambda(V_S)$.

Модель

Обозначим T температуру, нормированную к температуре фазового перехода T_{e0} при начальной концентрации компоненты C_0 ; C — концентрация компоненты, нормированная на начальную; y, z, τ — 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 температуропроводности; ε — теплота фазового перехода, нормированная на удельную теплоемкость и температуру фазового перехода; ϕ — коэффициент теплопередачи, нормированный на удельную теплоемкость; $y_r, z_r, \tau_r, D_r, \chi_r, \varepsilon_r$ — 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. Пусть $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ — лабораторная система координат, в которой расплав неподвижен. Тогда уравнения для температуры $\bar{T}'(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$ и $\bar{T}(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$ в жидкой и твердой фазе соответственно и для концентрации $\bar{C}'(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$ в жидкой фазе имеют вид

$$\frac{\partial \bar{T}'}{\partial \tau} = \chi' \left(\frac{\partial^2 \bar{T}'}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{T}'}{\partial \bar{z}^2} \right) - \phi (\bar{T}' - \bar{T}_{\text{ext}}), \quad -\infty < z \leq 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \tau} = \chi \left(\frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial \bar{z}^2} \right) - \phi (\bar{T} - \bar{T}_{\text{ext}}), \quad 0 \leq z < \infty, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} \right), \quad 0 \leq z < \infty, \quad (4)$$

$$\chi' \cdot \frac{\partial \bar{T}'}{\partial n} \Big|_{\text{solid}} - \chi \cdot \frac{\partial \bar{T}}{\partial n} \Big|_{\text{liquid}} = \varepsilon \cdot v_n, \quad (5)$$

$$\bar{T}' \Big|_{\text{solid}} = \bar{T} \Big|_{\text{liquid}}, \quad (6)$$

$$\bar{T}' \Big|_{z \rightarrow -\infty} = \bar{T}_{\text{ext}}(-\infty), \quad \bar{T} \Big|_{z \rightarrow \infty} = \bar{T}_{\text{ext}}(\infty), \quad (7)$$

$$D \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial n} \Big|_{\text{liquid}} = v_n (k_u - 1) \bar{C} \Big|_{\text{liquid}}, \quad \bar{C} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 1, \quad (8)$$

$$\bar{v}_n = \bar{v}_n \left(\Delta T_k (\bar{T}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) \right), \quad (9)$$

где v_n — скорость перемещения межфазной границы, направленная по нормали к ней в сторону жидкой фазы; ΔT_k — кинетическое переохлаждение, равное разности между температурой фазового перехода в данной точке фазовой границы и ее температурой.

Система уравнений здесь записана с учетом внешнего температурного поля \bar{T}_{ext} . Такая постановка задачи и возможная аппроксимация внешнего температурного поля рассматривалась в [12]. Выражение для кинетического переохлаждения имеет вид

$$\Delta \bar{T}_k = 1 + m(\bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) - 1) + \Gamma \kappa (\bar{T}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) - \bar{T}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}). \quad (10)$$

Здесь κ — кривизна межфазной границы, $\Gamma = \alpha \Gamma_r$, Γ_r — коэффициент поверхностного натяжения. Обычно при постановке задач устойчивости межфазной границы при направленной кристаллизации кривизну вводят через явное выражение [8] границы как функции пространственных координат. В рассматриваемой задаче явного вида возмущения плоской поверхности раздела не вводится. Вместо этого скорость перемещения поверхности рассматривается как некая функция температуры и концентрации, и вся задача решается с использованием только этих возмущений. В этой работе мы найдем выражение кривизны возмущенной поверхности через возмущения температуры и концентрации. Производные функции \bar{T}' , \bar{T} и \bar{C} берутся по вектору n , нормальному к межфазной границе и направленному в сторону жидкой фазы. Коэффициент сегрегации определим как отношение концентрации компоненты в твердой фазе к концентрации компоненты в жидкой фазе. Считая, что концентрация в твердой фазе равна начальной концентрации расплава, для коэффициента сегрегации получаем:

$$k = \frac{\bar{C} \Big|_{z \rightarrow \infty}}{\bar{C} \Big|_{\text{liquid}}}.$$

Обозначим $V(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$ скорость перемещения межфазной границы вдоль координаты \bar{z} . Тогда координату межфазной границы \bar{z}_b можно записать в виде

$$z'_b(y', \tau) = \int V(y', z'_b, \tau) d\tau = F(y', z'_b, \tau). \quad (11)$$

Скорость $V(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$ связана с v_n выражением

$$V = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2} v_n.$$

Теперь запишем эту краевую задачу в движущейся системе координат, жестко связанной с межфазной границей. Эта система координат использовалась в работах [9,10]. Подчеркнем, что вводимая здесь система координат по отношению к лабораторной системе является криволинейной. Она связана не с той межфазной границей, которая перемещается в стационарном режиме, т.е. движется в лабораторной системе с постоянной скоростью, а с границей, скорость которой в общем случае зависит от температуры и концентрации компоненты. Новые переменные введем согласно выражениям

$$y = \bar{y}, \quad z = \bar{z} - F(\bar{y}, \bar{z}_b, \tau)$$

и перепишем уравнения (2)–(9) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial T'}{\partial \tau} = \chi' \left[\frac{\partial^2 T'}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 T'}{\partial z^2} - 2 \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial^2 T'}{\partial y \partial z} \right. \\ \left. - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial T'}{\partial z} \right] + \frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{\partial T'}{\partial z} - \phi(T' - T_{\text{ext}}), \\ -\infty < z \leq 0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \chi \left[\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - 2 \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z} \right. \\ \left. - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{\partial T}{\partial z} - \phi(T - T_{\text{ext}}), \\ 0 \leq z < \infty, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right. \\ \left. - 2 \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial^2 C}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right] + \frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{\partial C}{\partial z}, \\ 0 \leq z < \infty, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \left[1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right] \left(\chi' \frac{\partial T'}{\partial z} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0+0} \right) \\ - \frac{\partial F}{\partial y} \left(\chi' \frac{\partial T'}{\partial y} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{z=0+0} \right) = \varepsilon V, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} T' \Big|_{z=0-0} = T \Big|_{z=0+0} T' \Big|_{z \rightarrow -\infty} \\ = T_{\text{ext}}(-\infty) T \Big|_{z \rightarrow \infty} = T_{\text{ext}}(\infty), \end{aligned} \quad (16)$$

$$D \left[\left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial C}{\partial y} \right] \Big|_{z=0+0} = V(k-1) C \Big|_{z=0+0}, \quad (17)$$

$$v = v \left(\Delta T_k(T(0, y, \tau), C(0, y, \tau), \kappa) \right). \quad (18)$$

Пусть условия охлаждения расплава таковы, что в стационарном режиме плоский фронт кристаллизации

движется в лабораторной системе координат с постоянной скоростью V_S . В этой работе мы исследуем устойчивость стационарного режима кристаллизации к малым возмущениям температуры и концентрации в линейном приближении. Чтобы получить линейное приближение краевой задачи (12)–(18), предположим, что решения задачи имеют вид

$$\begin{aligned} T' &= T'_S(z) + T'_m(z) \exp(\omega \tau + Ky) = T'_S(z) + f'_T, \\ T &= T_S(z) + T_m(z) \exp(\omega \tau + Ky) = T_S(z) + f_T, \\ C &= C_S(z) + C_m(z) \exp(\omega \tau + Ky) = C_S(z) + f_C, \\ \omega &= \omega_1 + i\omega_2, \quad K = K_1 + iK_2. \end{aligned}$$

В рассматриваемом случае бесконечной поверхности раздела в расчетах берется значение $K_1 = 0$,

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

где

$$T'_S(z), T_S(z), C_S(z)$$

— решения стационарной задачи.

Линейное приближение задачи для малых возмущений в этом случае имеет вид

$$\begin{aligned} \chi' \frac{\partial^2 T'_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T'_m}{\partial z} + (\chi' K^2 - \omega) T'_m \\ = \left[(\chi' K^2 - \omega) \frac{\partial T'_S}{\partial z} - \phi \frac{\partial T_{\text{ext}}}{\partial F} \right] \frac{V_m}{\omega}, \quad -\infty < z \leq 0, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \chi \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T_m}{\partial z} + (\chi K^2 - \omega) T_m \\ = \left[(\chi K^2 - \omega) \frac{\partial T_S}{\partial z} - \phi \frac{\partial T_{\text{ext}}}{\partial F} \right] \frac{V_m}{\omega}, \quad 0 \leq z < \infty, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial C_m}{\partial z} + (DK^2 - \omega) C_m \\ = \frac{(DK^2 - \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial C_S}{\partial z}, \quad 0 \leq z < \infty, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\chi' \frac{\partial T'_m}{\partial z} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T_m}{\partial z} \Big|_{z=0+0} = \varepsilon V_m, \quad (22)$$

$$T'_m \Big|_{z=0-0} = T_m \Big|_{z=0+0}, \quad T'_m \Big|_{z \rightarrow -\infty} = 0, \quad T_m \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0, \quad (23)$$

$$D \frac{\partial C_m}{\partial z} \Big|_{z=0+0} = (k-1)(V_S C_m + C_S V_m), \quad C_m \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (24)$$

Рассмотрим линеаризацию кинетического условия (18). Это условие описывает зависимость скорости межфазной границы от кинетики присоединения молекул к растущей поверхности. Вид зависимости $V(\Delta T_k)$ задается моделью механизма роста. Согласно проведенной замене переменных, кинетическое переохлаждение (10) задается выражением

$$\begin{aligned} \Delta T_k &= 1 + m(C(0, y, \tau) - 1) \\ &+ \Gamma \kappa (T(0, y, \tau), C(0, y, \tau)) - T(0, y, \tau), \end{aligned}$$

общим для любой модели роста. При таком виде кинетического переохлаждения разложение скорости (18) в ряд Маклорена по малым возмущениям температуры и концентрации имеет вид

$$V \approx V_S + \Lambda \left(\frac{\partial \Delta T_k}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta T_k}{\partial C} dC + \frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} d\kappa \right) + \frac{1}{2} \left[\psi \left(\frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} \right)^2 + \Lambda \frac{\partial^2 \Delta T_k}{\partial \kappa^2} \right] d\kappa^2 + \frac{1}{2} \left[\psi \frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} \frac{\partial \Delta T_k}{\partial T} + \Lambda \frac{\partial^2 \Delta T_k}{\partial T d\kappa} \right] dT d\kappa + \frac{1}{2} \left[\psi \frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} \frac{\partial \Delta T_k}{\partial C} + \Lambda \frac{\partial^2 \Delta T_k}{\partial C d\kappa} \right] dC d\kappa.$$

Подчеркнем, что это выражение является общим для любой модели роста, в которой скорость зависит от кинетического переохлаждения. После дифференцирования для линейного приближения находим

$$V \approx V_S + \Lambda(-T_m + mC_m + \Gamma\kappa), \quad (25)$$

где введено обозначение

$$\Lambda = \frac{\partial V}{\partial \Delta T_k}.$$

Для модели нормального роста [13]

$$V = h_n \Delta T_k, \quad \Lambda_n = h_n, \quad (26)$$

для модели роста посредством винтовых дислокаций [13]

$$V = h_d \Delta T_k^2, \quad \Delta_d = 2\sqrt{h_d v_S}. \quad (27)$$

Для роста при двумерном образовании зародышей [13]

$$V = h_1 \exp\left(-\frac{h_2}{\Delta T_k}\right), \quad \Lambda_d = \frac{V_S}{h_2} \ln^2\left(\frac{V_S}{h_1}\right). \quad (28)$$

Для линейного приближения (25) имеет вид

$$V \approx V_S + \Lambda \cdot (-f_{T0} + mf_{C0} + \Gamma\kappa) = V_S + V_m. \quad (29)$$

Здесь обозначено через V_m неизвестное пока малое возмущение скорости перемещения межфазной границы, малые возмущения по температуре и концентрации имеют вид

$$f_{T0} = T_m(0) \exp(Ky + \omega\tau),$$

$$f_{C0} = C_m(0) \exp(Ky + \omega\tau).$$

Будем искать V_m в виде линейной комбинации по возмущениям температуры и концентрации

$$V_m = \Theta f_{T0} + \gamma f_{C0}. \quad (30)$$

Здесь Θ и γ — неизвестные пока выражения. Подставляя (30) в (29), получаем уравнение

$$\Theta f_{T0} + \gamma f_{C0} = \Lambda \cdot (-f_{T0} + mf_{C0} + \Gamma\kappa). \quad (31)$$

По определению кривизны

$$\kappa = -\operatorname{div}(n) = -\operatorname{div}\left(\frac{(-F_y, 1)}{\sqrt{1+F_y^2}}\right). \quad (32)$$

Чтобы получить разложение кривизны по возмущениям температуры и концентрации, найдем разложение для функции F . Для этого перейдем в (11) к криволинейной системе координат

$$F(0, y, \tau) = \int V \left\{ \Delta T_k [T(0, y, \tau), C(0, y, \tau)] \right\} d\tau = \int (V_S + \Theta f_{T0} + \gamma f_{C0}) d\tau = V_S \tau + \frac{\Theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega} = F_S + f, \quad (33)$$

где обозначено

$$f = \frac{\Theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega}. \quad (34)$$

После дифференцирования (33) из (32) получаем

$$\kappa = \frac{K^2 f(y, \tau)}{\sqrt{1+K^2 f(y, \tau)^2}} - \frac{K^4 f(y, \tau)^3}{(1+K^2 f(y, \tau)^2)^{\frac{3}{2}}},$$

разложение в ряд дает выражение

$$\kappa \approx K^2 f(y, \tau) - \frac{3}{2} K^4 f(y, \tau)^3 + O(f(y, \tau)^7),$$

из которого оставим линейное приближение

$$\kappa = K^2 f. \quad (35)$$

Подставим (34) в (31)

$$\omega f = \Lambda(-f_{T0} + mf_{C0} + \Gamma\kappa) \quad (36)$$

и из системы уравнений (35), (36) найдем выражения для f и κ , линейные относительно возмущений температуры и концентрации

$$f = \frac{\Lambda(f_{T0} - mf_{C0})}{\Lambda\Gamma K^2 - \omega}, \quad (37)$$

$$\kappa = \frac{K^2 \Lambda(f_{T0} - mf_{C0})}{\Lambda\Gamma K^2 - \omega}. \quad (38)$$

Из (37) и (34) следует равенство

$$\frac{\Lambda(f_{T0} - mf_{C0})}{\Lambda\Gamma K^2 - \omega} = \frac{\Theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega}, \quad (39)$$

откуда, группируя коэффициенты при возмущениях температуры и концентрации, получаем систему уравнений для неизвестных коэффициентов, из которой находим

$$\Theta = \Lambda \frac{\omega}{\Lambda\Gamma K^2 - \omega}, \quad (40)$$

$$\gamma = -m\Lambda \frac{\omega}{\Lambda\Gamma K^2 - \omega} = -m\Theta. \quad (41)$$

Дисперсионное уравнение ищется так же, как в работе [12]. Находится решение задачи (19)–(24), (39). На межфазной границе это решение дает линейную систему уравнений относительно коэффициентов $T_{m0} = T_m(0)$ и $C_{m0} = C_m(0)$

$$(S'_T - S_T)T_{m0} - \eta V_{m0} = 0, \quad (42)$$

$$[S + 2(1 - k)]C_{m0} - (k - 1)\xi V_{m0} = 0, \quad (43)$$

(42) — решение уравнения теплопроводности, (43) — решение уравнения диффузии. Здесь S'_T, S_T, S — корни характеристических уравнений для уравнений (19)–(21); η и ξ зависят от параметров системы, причем $\xi \neq 0$ при $k = 1$. Подставляя разложение (39) в (42), (43), получаем дисперсионное уравнение в виде

$$[(S'_T - S_T) - \eta\Theta][S + 2(1 - k) + (1 - k)\xi\gamma] + (1 - k)\xi\eta\gamma\Theta = 0. \quad (44)$$

Подробнее схема расчета дисперсионного уравнения системы приводится в работах [9,10,12]. Заметим также, что если скорость перемещения межфазной границы не зависит от температуры и концентрации, то $\Theta = 0, \gamma = 0$ и задачи диффузии и теплопроводности независимы. Уравнение (44) в этом случае вырождается в произведение дисперсионных уравнений задач теплопроводности и диффузии. При концентрации компонент, близкой к эвтектической, k близок к 1. При достаточно малом значении $k - 1$ уравнение (44) принимает вид

$$[(S'_T - S_T) - \eta\Theta]S = 0. \quad (45)$$

Это уравнение распадается на систему двух действительных уравнений, соответствующих мнимой и действительной частям уравнения (45),

$$\text{Re}((S'_T - S_T) - \eta\Theta) \text{Re} S - \text{Im}[(S'_T - S_T) - \eta\Theta] \text{Im} S = 0,$$

$$\text{Re}((S'_T - S_T) - \eta\Theta) \text{Im} S - \text{Im}[(S'_T - S_T) - \eta\Theta] \text{Re} S = 0, \quad (46)$$

мнимая часть S имеет вид

$$\text{Im}(S) = -0.5\sqrt{2\sqrt{(1 + Y + \delta)^2 + \Omega^2} - 2(1 + Y + \delta)}, \quad (47)$$

где

$$\delta = \frac{4D\omega_1}{V_S^2}, \quad \Omega = \frac{4D\omega_2}{V_S^2}, \quad Y = \frac{4D^2K_2^2}{V_S^2} \quad (48)$$

— инкремент роста, частота временных пульсаций и частота пространственных искажений соответственно.

Для дальнейших упрощений понадобятся результаты численных расчетов. Для этого зададим значения коэффициентов сегрегации $k = 1.03$ и наклон линии ликвидуса $m = -0.05$ такими же, как в работах [9–12], где значение k моделировало явление расслоения расплава на межфазной границе. Температурный градиент внешнего поля положим равным $\phi_{0r} = 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^{-1}$. Для численного расчета используем, как в работе [11],

модель роста посредством винтовых дислокаций с кинетическим коэффициентом $h = 2.2 \cdot 10^{11}$, задаем $\Gamma = 10^{-5}$. Решения задачи в рассматриваемом диапазоне параметров системы практически совпадают с решениями задачи работы [12]. Из полученных решений следует, что при заданных параметрах системы межфазная граница имеет пространственную моду с частотой $\log(Y) \approx 8.5$. Согласно гипотезе отбора, временных пульсаций на межфазной границе не будет, так как траектория $\delta(\Omega)$ монотонно возрастает при $\Omega \rightarrow 0$. Следовательно, в точке максимума инкремента роста $\Omega = 0$ и выражение (47) 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 нуль. Следовательно, в системе (46) в точке максимума инкремента роста остается только одно уравнение, из которого получаем

$$\text{Re}(S'_T) - \text{Re}(S_T) - \Theta \text{Re}(\eta) = 0. \quad (49)$$

Здесь Θ — действительный коэффициент, так как условие $\Omega = 0$ означает, что в комплексной частоте ω мнимая часть становится равной нулю. Рассмотрим выражение

$$\text{Re} S_T = -1$$

$$+ 0.5\sqrt{2\sqrt{\left(1 + \frac{\chi^2 Y}{D^2} + \frac{\chi\delta}{D}\right)^2} + 2\left(1 + \frac{\chi^2 Y}{D^2} + \frac{\chi\delta}{D}\right)}.$$

Подстановка сюда численных значений приводит к соотношениям

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

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

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

Как и в [12], 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 (49), приходим к уравнению

$$|\chi_1 \pm \chi| \sqrt{Y} - \frac{2\varepsilon D \Theta}{V_S} = 0,$$

откуда получаем

$$\sqrt{Y} = \frac{2D\varepsilon\Theta}{V_S(\chi' + \chi)}. \quad (50)$$

Подставляя сюда выражение для кинетического коэффициента (40) и учитывая связь (48) между волновым числом и Y , получаем уравнение

$$(\chi' + \chi)V_S \Lambda \Gamma (\sqrt{Y})^3 + (\chi' + \chi)V_S \delta Y + 2D\varepsilon \Lambda \delta = 0. \quad (51)$$

При $\Gamma = 0$ из (40) следует $\Theta = \Lambda$ и (51) дает выражение (50). Однако получить выражение (50) при малых значениях Γ для произвольных параметров системы не удастся. Это связано с тем, что при $\Gamma \neq 0$ в уравнении остается инкремент роста δ , из-за которого искомое асимптотическое решение (50) не получается. Получить (50) можно только в том случае, если учесть условие

$$\delta \sim Y, \quad (52)$$

которое использовалось при выводе решения (50) [11]. Подставляя $\delta \approx Y$ в (51), приходим к уравнению

$$(\chi' + \chi)V_S \Lambda \Gamma (\sqrt{Y})^3 + (\chi' + \chi)V_S (\sqrt{Y})^3 + 2D\varepsilon \Lambda (\sqrt{Y})^2 = 0,$$

откуда находим

$$\lambda = \frac{2\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \Lambda} (1 + \Lambda \Gamma). \quad (53)$$

Следовательно, условие (52) является необходимым для получения искомого решения. Справедливость этого условия следует из численных расчетов решений дисперсионного уравнения системы [11,12]. Коэффициент перед второй скобкой выражения (53) — это период структуры (1), полученный ранее в задаче без учета поверхностного натяжения [10]. Слагаемое $\Lambda \Gamma$ — это вклад поверхностного натяжения. Подставляя в (53) выражения (26) и (27), находим для модели нормального роста

$$\lambda_n = \frac{2\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon h_n} (1 + h_n \Gamma),$$

для модели роста посредством винтовых дислокаций

$$\lambda_d = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \sqrt{h_d} V_S} + \frac{2\pi(\chi' + \chi)\Gamma}{\varepsilon}. \quad (54)$$

Модель роста при двумерном зародышеобразовании (28) дает выражение

$$\lambda_e = \frac{2\pi(\chi' + \chi)h_2}{\varepsilon V_S \ln\left(\frac{V_S}{h_1}\right)^2} + \frac{2\pi(\chi' + \chi)\Gamma}{\varepsilon}. \quad (55)$$

Из выражения (53) получаем оценку значения коэффициента поверхностного натяжения, при котором эффект Гиббса–Томпсона можно не учитывать,

$$\Gamma \ll \frac{1}{\Lambda}. \quad (56)$$

В численных расчетах этой работы и работы [11] принимались значения $h_s = 2.2 \cdot 10^{11}$, $V_S = 10^{-2}$, $\Lambda = 2\sqrt{h_s V_S} \sim 10^5$. По оценкам разных авторов, для рассматриваемой системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ значение Γ лежит в пределах $10^{-6} - 10^{-5}$, т.е. оценка (56) дает граничное значение и при $\Gamma = 10^{-6}$ условие (56) выполняется. Для этой системы зависимость $\lambda(V_S)$ была построена в работе [11] без учета поверхностного натяжения. Построенные там зависимости дали полное совпадение

с экспериментальной зависимостью работы [1], т.е., согласно изложенной здесь теории, реальное значение поверхностного натяжения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ удовлетворяет оценке (56). Сравним полученные расчетные зависимости периода эвтектической структуры с другими экспериментами. В работе [1] приводятся зависимости периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы для нескольких эвтектических составов. Полученные зависимости работы [1] можно разделить на три семейства, каждое из которых имеет особенности. Большинство зависимостей представляют собой прямые линии, выходящие из начала координат. Для состава $\text{CaO} + \text{NiO}$ зависимость представляет собой прямую, пересекающую ось ординат выше начала координат. И для состава $\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11} - \text{ZnB}_2\text{O}_4$ получена возрастающая кривая. Перепишем выражения (54), (55) в виде

$$\lambda_d = A_1 R + B, \quad (57)$$

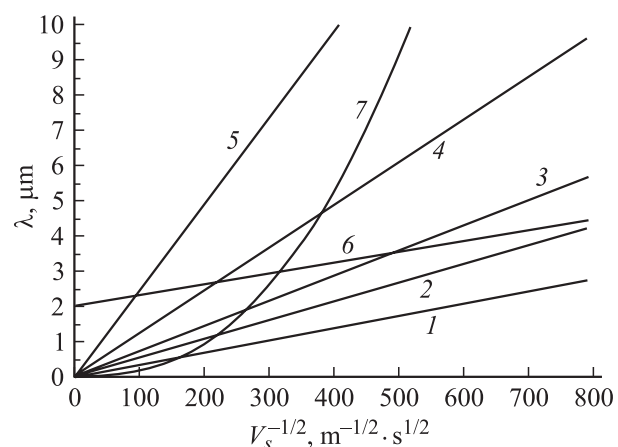
$$\lambda_e = \frac{R^2}{(A_1 + A_2 \ln R^{-2})} + B, \quad (58)$$

где $R = V_S^{-1/2}$.

Чтобы показать, насколько изложенная здесь теория совпадает с экспериментом, на рисунке построены кривые, соответствующие экспериментальным зависимостям работы [1], для следующих эвтектик.

Построенные на рисунке теоретические зависимости совпадают с экспериментальными с точностью до построения.

Такую точность можно объяснить следующим образом. Предлагаемая модель кристаллизации состоит из уравнений теплопроводности и диффузии. Адекватность этих уравнений реальным процессам не вызывает сомнений. В граничных условиях модели удалось описать расщепление компонент при кристаллизации и естественным образом учесть механизмы роста кристаллов. Вся эта цепочка представляет собой для рассматриваемого процесса однородную динамическую систему, а полученные зависимости являются резонансными кривыми. Конечно, трудно себе представить, что на установках роста кристаллов получают структуры, отражающие только



№ кривой	Состав	A_1	A_2	B	Выражение
1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$3.50 \cdot 10^{-3}$	—	0	(57)
2	Pb-Sn	$5.38 \cdot 10^{-3}$	—	0	(57)
3	$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	$7.13 \cdot 10^{-3}$	—	0	(57)
4	$\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$	$12.10 \cdot 10^{-3}$	—	0	(57)
5	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	$24.30 \cdot 10^{-3}$	—	0	(57)
6	CaO-NiO	$2.61 \cdot 10^{-3}$	—	2.085	(57)
7	$\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11}\text{-ZnB}_2\text{O}_4$	-143.8	1.837	0	(58)

процессы межмолекулярного взаимодействия материалов. Однако в экспериментах было непонятно, почему не удается управлять периодом структуры внешним температурным полем. На этот вопрос ответ содержится в [12]. Он заключается в том, что в силу количественных значений параметров параметры, описывающие внешние тепловые условия, оказываются много меньше параметров, отражающих физические свойства материала, и выпадают из конечного решения. Следует также отметить адекватность моделей роста рассматриваемому процессу. Эти теории, вообще говоря, не являются строгими. Их экспериментальное подтверждение носит, как правило, качественный характер. Например, качественным подтверждением теории роста посредством винтовых дислокаций являются снимки спиралей роста. Это связано с трудностью измерения величины кинетического переохлаждения. Рассмотренная в этой работе теория является прямым подтверждением того, что теории роста дают количественно верные результаты.

По-видимому, полученные в этой работе резонансные кривые можно сравнить с резонансными кривыми электрического контура в том смысле, что электрический контур является простейшей электрической цепью, отражающей количественно взаимодействие между индуктивностью, емкостью и активным сопротивлением. Эвтектическая структура в материаловедении — это простейшее отражение тепловых, диффузионных и межмолекулярных взаимодействий процессов направленной кристаллизации. В принципе имеющиеся экспериментальные зависимости $\lambda(V_S)$ совместно с теоретическими выражениями позволяют находить неизвестные теплофизические параметры конкретного материала. Однако в настоящее время значения многих параметров или неизвестны, или их оценки в разных работах существенно отличаются. Это связано с трудностью определения значений параметров системы вблизи точки фазового перехода. Более подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной работы.

Выводы

1. Найдена зависимость решений модели направленной кристаллизации в координатах, жестко связанных с криволинейной межфазной границей, от поверхностного натяжения межфазной границы.

2. Получено аналитическое выражение для зависимости периода эвтектической структуры от скорости

перемещения межфазной границы, учитывающее поверхностное натяжение.

3. Сделан расчет параметров зависимости периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы для ряда экспериментальных зависимостей. Получено точное совпадение с экспериментами.

4. Показано, что вид зависимости периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы определяется моделью механизма роста, т. е. кинетикой присоединения молекул расплава к растущей поверхности.

Список литературы

- [1] Minford W.J., Bradt R.C., Stubican V.S. // J. American Ceramic Soc. 1979. Vol. 62. P. 154–162.
- [2] Yoshikawa, Hasegawa K., Fukuda T., Suzuki K. // 23rd Annual Conf. on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B. 1999. Vol. 20. Issue 4. P. 275.
- [3] Plapp M., Karma A. // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. P. 6865–6889.
- [4] Boettinger W.J., Coriell S.R., Greer A.L. et al. // Acta mater. 2000. Vol. 48. P. 43–80.
- [5] Jackson K.A., Hunt J.D. // Trans. Metal. Soc. 1966. Vol. 236. P. 1129.
- [6] Элиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. М.: Металлургия. 1987. 352 с.
- [7] Hunt J.D., Lu S.-Z. // Handbook of Crystal Growth. North Holland, 1994. Vol. 2. Pt B. Ch. 17.
- [8] Mullins W.W., Sekerka R.F. // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35. P. 444.
- [9] Гуськов А.П. // ДАН. 1999. Т. 366. С. 468–471.
- [10] Гуськов А.П. // Изв. АН. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 9. С. 1772–1782.
- [11] Gus'kov A. // Computational Materials Science. 2000. Vol. 17. P. 555–559.
- [12] Гуськов А.П. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 11. С. 86–94.
- [13] Физическое моделирование / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 624 с.