

01;05;07

## Самоорганизация пространственно неоднородных структур при объемной кристаллизации полидисперсных систем

© Ф.Х. Мирзаде

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,  
140700 Шатура, Московская область, Россия  
e-mail: fmirzade@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 сентября 2005 г.)

Исследована кинетическая неустойчивость с формированием упорядоченных структур компонентов в процессах объемной кристаллизации в метастабильных (переохлажденных) двухкомпонентных расплавах, образующихся под воздействием лазерного излучения на бинарные системы. Статистическое моделирование нелинейного процесса самоорганизации неоднородных структур в полидисперсной системе проведено на основе самосогласованной системы кинетических уравнений для функции распределения кластеров по их размерам и в координатном пространстве, и балансовых уравнений для температуры и концентрации растворенных компонентов (примесей), учитывающих рост и испарение кластеров, зависимость температуры фазового перехода от кривизны поверхности кластеров и концентрации примесей, диффузионную подвижность кластеров в пространстве и уход кластеров из зоны нуклеации. Определены границы области существования кинетической неустойчивости и масштаб формирующихся кристаллизационных неоднородных структур.

PACS: 05.65.+b

### Введение

Фазовые превращения (ФП) жидкость—кристаллическое состояние, происходящие в объеме метастабильных расплавов (растворов), составляют основу большинства перспективных технологий обработки материалов с применением концентрированных потоков энергий (лазерного и электронного пучков) [1–5]. Значительный интерес представляет исследование формирования структурных неоднородностей при кристаллизации металлических и полупроводниковых расплавов в присутствии растворенных компонентов (например, легирующих элементов) и механизмов их возникновения. Микроструктура и свойства формирующихся фаз определяются как условиями проведения процесса (энергетический режим облучения, скорость охлаждения, окружающий газ и т.д.) [4,5], так и кинетикой ФП. Развитие новой (твердой) фазы может сопровождаться возникновением различных неустойчивостей, приводящих к кооперативным эффектам — самоорганизации упорядоченных неравновесных концентрационных структур.

Исследование различных неустойчивостей и периодических структур при кристаллизации бинарных систем (например, Fe—Cu, Fe—Si, Sn—Pb, Ge—P, Si—P и т.д.), как правило, проводится на основе моделей Стефана [5–13], использующих уравнения теплопроводности и диффузии для жидкой и твердой фаз. Многообразие форм и размеров формирующихся структур определяется неравновесными процессами в окрестности границы ФП. Так, в [6–8] исследовалась морфологическая неустойчивость межфазной границы с формированием ячеистых или дендритных структур после воздействия наносекундных лазерных импульсов на бинарные кристаллы. При этом стенки ячеек формируются из примесных атомов. Неоднородность состава здесь обусловлена

концентрационным переохлаждением расплава вблизи межфазной границы, которое возможно при высоких концентрациях примесей. Исследованию образования периодических структур в результате неустойчивости межфазной границы при кристаллизации эвтектических расплавов посвящены работы [11,12]. Достаточно полный обзор современного состояния исследований кристаллизации бинарных систем был дан в [13]. Результаты существующих теорий по оценке размеров неоднородностей находятся в хорошем согласии с экспериментом. Однако для удовлетворительных качественных и количественных оценок характеристик микроструктуры формирующейся фазы и размеров структурных неоднородностей при кристаллизации бинарных систем, необходимо рассматривать кинетику процесса образования и эволюции твердой фазы в объеме метастабильной среды.

Объемная кристаллизация бинарных систем обычно сопровождается возникновением термически или концентрационно переохлажденных зон, в которых появляются и растут частицы новой фазы — кластеры различных размеров [14]. Процесс кристаллизации — неравновесный процесс, состоящий из нескольких стадий. На начальной стадии происходит флуктуационное зарождение и рост небольших кластеров. В настоящее время эта стадия достаточно хорошо исследована в многочисленных работах, основанных на теории Я.Б. Зельдовича, в которых определены стационарные скорости нуклеации кластеров и функция их распределения в зависимости от степени метастабильности, давления и т.д. [15]. Если на начальной стадии ФП отдельные кластеры можно рассматривать как независимые, то по мере его развития становится существенной нелинейность, связанная с влиянием ансамбля растущих

кластеров на степень метастабильности, т. е. на величину переохлаждения. Имеющиеся исследования эволюции полидисперсных систем на данном этапе, как правило, базируются на модели [16] с использованием кинетических уравнений как функции распределения кластеров по размерам и уравнения баланса для концентрации кристаллизующегося вещества и температуры двухфазной среды. Особенность этих моделей — отсутствие источников и стока кластеров, их пространственного (детерминированного и диффузионного) перемещения в обычном координатном пространстве. Эволюция ансамбля кластеров в таких моделях происходит до тех пор, пока не исчезнет движущая сила роста частиц (переохлаждение или пересыщение). При наличии источника и подвижности кластеров ФП приобретают новые качественные черты [17]. Так, благодаря наличию существенных нелинейных связей и механизма положительных обратных связей между эволюцией ансамбля растущих кластеров и процессами тепло- и массообмена в метастабильной фазе при объемной кристаллизации пространственно неоднородной системы может развиваться кинетическая неустойчивость с формированием немонотонных распределений частиц новой фазы.

Применительно к процессам объемной кристаллизации из пересыщенных однокомпонентных расплавов в условиях доминирующего флуктуационного кластерообразования и для случая пространственно однородных систем в [18] рассматривалась модель автоколебательной неустойчивости. Были получены условия возникновения неустойчивости и характеристики (амплитуда, период) формирующихся автоколебательных структур. Если кристаллизующийся расплав многокомпонентен, то для исследования неустойчивости, в отличие от однокомпонентного случая, необходимо учитывать наряду с уравнениями теплопроводности и кинетики ФП также уравнение диффузии компонентов в гетерогенной среде и зависимость температуры ФП от концентрации компонентов. Развитие неустойчивости в такой системе может сопровождаться перераспределением кристаллизующихся компонентов.

В данной работе исследуется кинетическая неустойчивость с формированием неоднородных структур в ансамбле растущих кластеров в процессе объемной кристаллизации переохлажденной бинарной системы. Для моделирования процесса самоорганизации структур используется нелинейная система уравнений, описывающая самосогласованную динамику функции распределения кластеров по размерам и в координатном пространстве и полей температуры и концентрации растворенных компонентов. Данная модель учитывает зависимость температуры ФП от кривизны поверхности кластеров и концентрации компонентов, удаление частиц из зоны нуклеации и их диффузионную подвижность в пространстве. Определены условия возникновения неустойчивости, основные параметры, влияющие на эффект самоорганизации, а также характеристики формирующихся пространственно неоднородных структур.

## Формулировка модели

Переохлажденный бинарный расплав, образованный высокоэнергетическими потоками энергии, представляет собой открытую нелинейную диссипативную систему, далекую от состояния термодинамического равновесия. Для исследования формирования пространственно неоднородных структур, сопровождающихся ФП в таких метастабильных средах, могут применяться методы и подходы теории самоорганизации — синергетики [19]. Необходимый этап изучения эффекта самоорганизации компонентов кристаллизующихся полидисперсных систем, как и любых синергетических кооперативных явлений, — это разработка моделей неустойчивости и получение на этой основе критических условий, при которых происходит срыв заданного (стационарного или однородного) режима кристаллизации.

Рассмотрим процесс объемной кристаллизации бинарной системы  $A-B$  ( $A$  — основное вещество,  $B$  — примесь, растворенный элемент). Концентрацию примеси в системе в начальный момент времени  $t = 0$  обозначим  $n_0$ . Пусть бинарный расплав охлаждается до температуры  $T(x, t)$ , которая ниже температуры кристаллизации для заданной концентрации примеси ( $T_0$ ). Далее в жидкости возникают и растут кластеры основного вещества ( $A$ ) различных размеров. Рост частиц новой фазы сопровождается выделением энергии — скрытой теплоты кристаллизации. Будем считать, что роль готовых центров образования новой фазы нефлуктуационной природы в объеме незначительна, а основная доля кластеров возникает в результате гетерофазных флуктуаций. Для простоты также считаем, что кластеры обладают сферической симметрией. Изменение размеров (для определенности радиусов) кластеров происходит за счет присоединения или отрыва одиночных атомов (или молекул), преодолевших потенциальный барьер. Рассматривается диффузия примесей и тепла в жидкой матрице. Полагаем, что малые флуктуации концентрационных переменных и температуры не приводят к нарушению гидродинамического режима, установившегося в объеме жидкости, и в ней отсутствуют конвективные потоки. Из-за перераспределения примесей перед растущими поверхностями кластеров (явление сегрегации) температура расплава оказывается ниже температуры ликвидуса (при этом расплав затвердевает), т. е. имеет место концентрационное переохлаждение. Благодаря сегрегации и диффузии в матрице устанавливается поле концентрации примеси, спадающее при удалении от поверхности кластеров.

Кластеры движутся в реальном пространстве; при достаточно глубоком заходе в метастабильную область в матрице начинают возникать устойчивые кластеры, которые, вырастая до определенного размера, уносятся из зоны нуклеации под действием сил тяжести и плавучести (дрейф частиц во внешнем поле) или в результате диффузии. Под зоной нуклеации подразумевается область вблизи максимума концентрационного

переохлаждения, имеющего неоднородное распределение, т. е. зона, в которой возможно образование и поддержание частиц новой фазы. Частицы, уходящие из зоны нуклеации, распадаются, уменьшая поток способных к росту частиц твердой фазы.

С учетом принятых выше допущений динамика кристаллизующейся бинарной переохлажденной одномерной системы может быть описана системой связанных нелинейных нестационарных уравнений баланса для температуры  $T$ , концентрации примесей  $n$ , и кинетического уравнения для функции распределения  $f(a, x, t)$  кластеров по их радиусам  $a$  и в координатном пространстве  $x$ .

Функция  $f(a, x, t)$  подчиняется кинетическому уравнению, полученному при условии, что рост кластеров осуществляется за счет присоединения одиночных атомов активируемым способом через потенциальный барьер

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial a}[V(a)f] - \frac{f}{\tau_c} + D_c \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Уравнения баланса для температуры и концентрации растворенных компонентов, учитывающие диффузию тепла и компонентов в матрице, снятие переохлаждения и „увлечение“ примесей растущими кластерами, можно записать в виде

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + 4\pi\rho q \int_{a_0}^{\infty} da a^2 V(a) f, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + 4\pi(1-\nu)n \int_{a_0}^{\infty} da a^2 V(a) f. \quad (3)$$

Здесь  $a_0$  — минимальный размер кластера;  $\rho$ ,  $C$ ,  $\kappa$  — соответственно плотность, теплоемкость, теплопроводность,  $q$  — скрытая теплота ФП,  $V(a) = da/dt$  — скорость роста кластера,  $D$  — коэффициент диффузии примесей,  $\nu$  — коэффициент сегрегации примесей (коэффициент захвата), определяемый как отношение концентрации примеси в твердой фазе к средней концентрации примеси в матрице. Будем считать, что  $a_0$  настолько мал, что можно положить его  $a_0 \approx 0$ . Физические характеристики считаются не зависящими от температуры и концентрации компонентов, плотности фаз — одинаковыми.

Уравнение (1) описывает эволюцию во времени функции распределения кластеров по размерам и в координатном пространстве. Первое слагаемое в правой части (1) характеризует изменение  $f(a, x, t)$  за счет роста кластеров в пространстве размеров, второе слагаемое определяет потери числа кластеров радиуса  $a$  вследствие ухода этих частиц из зоны нуклеации; третий член учитывает пространственную диффузию кластеров,  $D_c(a)$  — коэффициент диффузии. Поток кластеров, уходящих из зоны нуклеации, может быть сравним с потоком в конфигурационном пространстве или даже превосходить его. Скорость ухода частиц из зоны нуклеации определяется временем  $\tau_c(a)$ . При диффузионном

механизме удаления частиц  $\tau_c(a) = h^2/2D_c(a)$ ,  $h$  — толщина зоны нуклеации (например, при характерных значениях  $h \propto 10^{-2}$  см,  $D_c = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, величина  $\tau_c$  составляет  $5 \cdot 10^2$  с). Это выражение дает для времени жизни кластеров ( $\tau_c$ ) оценку сверху, поскольку не учитывает действие на частицы различных внешних сил, в частности, градиента концентрации кристаллизующегося вещества, градиента температуры. В реальных условиях это время может быть значительно меньшим. При дрейфовом движении кластеров  $\tau_c$  не зависит от их размеров и может быть оценено по формуле  $\tau_c = h/V_{dr}$  ( $V_{dr}$  — скорость дрейфа). В уравнении (1) не учитываются возможные флуктуации скорости роста кластеров (связанные, например, с турбулентными потоками в матрице, различными кинетическими процессами на поверхности граней твердых частиц). Учет этих флуктуаций приводит к появлению в (1) слагаемого, описывающего диффузию кластеров в пространстве их размеров. Для упрощения задачи считаем, что пульсации скорости роста кластеров незначительны, и ими можно пренебречь.

Уравнение теплопроводности (3) содержит в правой части кинетический член, учитывающий объемный источник тепла при кристаллизации. Второе слагаемое в (3) характеризует увлечение примесей частицами твердой фазы, растущими со скоростью  $V(a)$ .

Уравнения (1)–(3) необходимо замкнуть конкретными выражениями для скорости роста кластеров. Зависимость скорости роста от степени метастабильности несущей фазы (переохлаждения), гидродинамики расплава, физико-химических свойств дисперсной системы в настоящее время изучена недостаточно. В аналитических моделях обычно используют зависимости, полученные в результате обобщения экспериментальных данных на основе молекулярно-кинетического анализа элементарных процессов, происходящих на поверхности частиц и в матрице. В реальных условиях процессы образования и роста кластеров определяются совокупным действием разных физических механизмов. Для достаточно широкого интервала значений параметров кинетика этих процессов может быть описана формулой [20]:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\eta}{1 + \eta(q/\chi C)a} \left( \Delta T - \frac{2\sigma T_0 \Omega}{qa} \right), \quad (4)$$

где  $\eta$  — кинетический коэффициент скорости роста;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения кристалла;  $\chi$  — температуропроводность;  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом;  $\Delta T = T_s - m_L n - T$  — концентрационное переохлаждение;  $T_s$  — температура кристаллизации чистого вещества;  $m_L$  — наклон линии ликвидус. Величина  $m_L$  определяется соотношением Вант-Гофа [7]:  $m_q = k_B T_0^2 (1 - \nu)/L$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана).

Второе слагаемое в правой части (4) учитывает влияние кривизны поверхности кластеров на температуру ФП. Формула (4) при  $\eta(q/\chi C)a \ll 1$  описывает динамику роста кластеров в кинетическом, а при  $\eta(q/\chi C)a \gg 1$  — в диффузионном режиме, лимитируемом скоростью отвода тепла с поверхности кластеров.

Система уравнений (1)–(3) представляет собой сильно нелинейную систему с пространственно распределенными параметрами. Она составляет диффузионно-кинетическую модель пространственной самоорганизации ансамбля растущих кластеров в процессах объемной кристаллизации переохлажденных бинарных систем. Нелинейность, необходимая для возникновения пространственной неустойчивости, содержится в слагаемом, учитывающем изменение плотности функции распределения за счет скорости роста кластеров, зависящая в свою очередь от функции распределения (через уравнения баланса температуры и концентрации растворенных компонентов).

## Анализ устойчивости пространственно однородных решений

Исследуем устойчивость пространственно однородного режима кристаллизации, который задается решением  $(f^s, T^s, n^s)$  системы уравнений (1)–(4), где все пространственные производные равны нулю. Величины  $f$ ,  $T$  и  $n$  представим в виде

$$\begin{aligned} f &= f^s(a) + \delta f(x, a, t), \\ n &= n^s + \delta n(x, t), \quad T = T^s + \delta T(x, t), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\delta f(x, a, t)$ ,  $\delta T(x, t)$  и  $\delta n(x, t)$  — возмущения величин  $f^s$ ,  $T^s$  и  $n^s$ .

Заметим, что явный вид решения  $(f^s, T^s, n^s)$  несуществен, важно лишь то, что характерное время эволюции этого решения значительно больше характерного времени эволюции для возмущений  $\delta f(x, a, t)$ ,  $\delta T(x, t)$  и  $\delta n(x, t)$ . Следовательно, решение  $(f^s, T^s, n^s)$  во времени меняется достаточно медленно по сравнению с масштабами развития неустойчивости, и этими изменениями можно пренебречь.

Подставим выражение (5) в (1)–(4). Считая возмущения решения  $(f, T, n)$  вида

$$(\delta f, \delta T, \delta n) = (f_k(\lambda, a), T_k(\lambda), n_k(\lambda)) \exp(\lambda t + ikx),$$

( $\lambda$  — инкремент неустойчивости,  $k$  — волновое число возмущений) малыми по сравнению с  $(f^s, T^s, n^s)$ , линеаризуем получившиеся уравнения в окрестности однородного решения. В результате приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} (\lambda + k^2 D_c + \tau_c^{-1}) f_k + \frac{\partial}{\partial a} (V^s f_k) \\ = \frac{d}{da'} \left[ \frac{\eta f^s(a')}{1 + \eta(\rho q / \kappa) a'} \right] (T_k + m_L n_k), \end{aligned} \quad (6)$$

$$[\lambda + (k^2 + k_0^2) \chi] T_k + \chi k_0^2 m_L n_k = 4\pi \frac{q}{C} \int_0^\infty da a^2 V^s f_k, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} (\lambda + k^2 D + (1 - \nu) m_L n^s \frac{C}{q} \chi k_0^2 - \psi_0) n_k \\ + (1 - \nu) n^s \chi \frac{C}{q} k_0^2 T_k = 4\pi (1 - \nu) n^s \int_0^\infty da a^2 V^s f_k, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$k_0^2 = 4\pi \int_0^\infty da \frac{a^2 f^s(a)}{\kappa / \eta \rho q + a}, \quad V^s = V(\Delta T^s),$$

$$\psi_0 = 4\pi (1 - \nu) \int_0^\infty da a^2 V^s(a) f^s(a).$$

Из уравнения (6) для возмущений функции распределения кластеров имеем

$$\begin{aligned} f_k(\lambda, a) &= \frac{1}{\theta(a) V^s(a)} \\ &\times \int_{a_{cr}}^a da' \theta(a') \frac{d}{da'} \left[ \frac{\eta f^s(a')}{1 + \eta(\rho q / \kappa) a'} \right] (T_k + m_L n_k), \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\theta(a) = \exp \left[ \int_{a_{cr}}^a da' \frac{\lambda + D_c(a') k^2 + \tau_c^{-1}(a')}{V^s(a')} \right]$$

— интегрирующий множитель;  $a_{cr} = 2\sigma \Omega T_0 / q \Delta T$  — критический радиус кластера. При  $a > a_{cr}$  кластеры устойчиво растут, а при  $a < a_{cr}$  — растворяются в поле переохлаждения. Кластеры не меняют свои размеры, если  $a = a_{cr}$ .

Выражение (9) совместно с уравнениями (7) и (8) составляет замкнутую систему уравнений для определений Фурье — амплитуд возмущений решения  $(f^s, T^s, n^s)$  на начальной стадии развития неустойчивости.

## Дисперсионное уравнение неустойчивости

Для получения дисперсионного уравнения подставим решение (9) в уравнения (7) и (8). В результате приходим к системе линейных алгебраических уравнений относительно  $T_k$  и  $n_k$ . Из условия разрешимости этой системы получим следующее характеристическое уравнение для определения  $\lambda(k)$ :

$$\begin{aligned} \lambda + k^2 \chi = -\psi_1(k, \lambda) \\ \times \left( 1 + m_L \frac{C}{q} (1 - \nu) n^s \frac{\lambda + k^2 \chi}{\lambda + k^2 D - \psi_0} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \psi_1(k, \lambda) &= 4\pi \chi \int_0^\infty da \frac{a^2}{\theta(a)} \\ &\times \int_{a_{cr}}^a da' \frac{\lambda + D_c(a') k^2 + \tau_c^{-1}}{V^s(a')} \frac{\theta(a') f^s(a')}{\kappa / \eta \rho q + a'}. \end{aligned}$$

Дисперсионное уравнение (10) описывает неустойчивость однородного состояния ансамбля растущих кластеров при кристаллизации переохлажденных бинарных систем. Неустойчивость возникает в определенном интервале волновых чисел возмущений и бифуркационного параметра  $p$  (пропорционального переохлаждению  $\Delta T$ ) (см. ниже).

Оценка интегралов, входящих в уравнение (10) для скорости роста кластеров  $V(a)$  вида (4) не представляется возможной. Поэтому ограничимся предельным случаем диффузионного режима роста кластеров, представляющим наибольший практический интерес. В этом случае скорость роста лимитируется диффузионной кинетикой вытеснения примесей растущей поверхностью кластера, а также отводом тепла с их поверхности и определяется формулой

$$V(a) = \frac{\kappa \Delta T a_{cr}}{q \rho a^2} \left( \frac{a}{a_{cr}} - 1 \right).$$

Кроме того, для простоты полагаем, что коэффициент диффузии и время удаления кластеров не зависят от их размеров  $D_c(a) = D_c = \text{const}$ ,  $\tau_c(a) = \tau_c = \text{const}$ . Тогда в случае однокомпонентного расплава из (10) получим

$$\frac{\lambda + k^2 \chi}{\lambda + D_c k^2 + \tau_c^{-1}} = -4\pi\chi \int_0^\infty da \frac{a^2}{\theta(a)} \int_{a_{cr}}^a da' \frac{f^s(a') \theta(a')}{a' V^s(a')}. \quad (11)$$

Для  $\theta(a)$  и  $f^s(a)$  имеем следующие выражения:

$$\theta(a) = (a - a_{cr})^\alpha \exp \left[ \frac{\alpha(a + a_{cr})^3}{2a_{cr}^2} \right],$$

$$f^s(a) = \frac{C_0 q \rho a^2}{\kappa \Delta T} (a - a_{cr})^{-\left(\frac{a_{cr}}{4\tau_c V_m} + 1\right)} \exp \left[ -\frac{(a + a_{cr})^3}{8a_{cr} \tau_c V_m} \right],$$

где  $V_m = V(2a_{cr})$ ,  $\alpha = (\lambda + D_c k^2 + \tau_c^{-1}) a_{cr} / 4V_m$ .

Изменив порядок интегрирования в правой части уравнения (11) представим его в виде

$$\begin{aligned} \frac{\lambda + k^2 \chi}{\lambda + D_c k^2 + \tau_c^{-1}} &= 4\pi\chi \int_0^{a_{cr}} da \frac{f^s(a) \theta(a)}{a V^s(a)} \int_0^a da' \frac{a'^2}{\theta(a')} \\ &- 4\pi\chi \int_{a_{cr}}^\infty da \frac{f^s(a) \theta(a)}{a V^s(a)} \int_0^\infty da' \frac{a'^2}{\theta(a')}. \end{aligned} \quad (12)$$

Далее учтем, что выражение  $1/\theta(a)$  при  $a = a_{cr}$  имеет сингулярность, а с ростом аргумента уменьшается. Полагая приближенно  $\theta(a) \propto \mu(a - a_{cr})^\alpha$ , получим оценки

$$\begin{aligned} \int_0^a da' \frac{a'^2}{\theta(a')} &\approx -\frac{a_{cr}^2 (-1)^{1-2\alpha}}{\mu} \frac{(a - a_{cr})^{1-\alpha}}{1-\alpha}, \\ \int_a^\infty da' \frac{a'^2}{\theta(a')} &\approx -\frac{a_{cr}^2}{\mu} \frac{(a - a_{cr})^{1-\alpha}}{1-\alpha}. \end{aligned}$$

Учитывая эти выражения в (12), имеем

$$\frac{\lambda + \chi k^2}{\lambda + D_c k^2 + \tau_c^{-1}} = \chi k_0^2 \frac{a_{cr}}{4V_m(1-\alpha)}.$$

Подставив сюда явные формулы для  $\alpha$  и  $V_m$ , окончательно получим следующее дисперсионное уравнение неустойчивости:

$$\lambda^2 - b_1(k^2)\lambda + b_2(k^2) = 0, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} b_1(k^2) &= p - (\chi + D_c)k^2 - \chi k_0^2 - \tau_c^{-1}, \\ b_2(k^2) &= \chi[(k^2 + k_0^2)(D_c k^2 + \tau_c^{-1}) - p k^2], \\ p &= \frac{2\sigma\Omega}{k_B T_0 a_{cr}^3}. \end{aligned}$$

Найдем условия, при которых происходит рост пространственно неоднородных флуктуаций  $\delta f(x, a, t)$ ,  $\delta T(x, t)$ ,  $\delta n(x, t)$ , отражающий неустойчивость ансамбля кластеров относительно периода, снижающего симметрию системы.

Из (13) следует, что если управляющий параметр превышает некоторое критическое значение  $p > p_{cr}$ , то для каждого  $k^2$ , удовлетворяющего неравенству  $k_{cr(-)}^2 < k^2 < k_{cr(+)}^2$ , где  $k_{cr(\mp)}^2$  — корни уравнения  $b_2(k_{cr(\mp)}^2) = 0$ , инкремент неустойчивости  $\lambda_{(+)}(k^2) > 0$ . В интервале  $(k_{cr(-)}, k_{cr(+)})$  инкремент с ростом  $k$  сначала растет, при  $a > a_{cr}$  достигает максимума  $\lambda = \lambda_m$ , а при  $k > k_m$  уменьшается.

Волновое число периодической структуры, соответствующее  $\lambda_m$ , определяется выражением

$$k_m = \frac{1}{\sqrt{2D_c}} (p - D_c k_0^2 - \tau_c^{-1})^{1/2}. \quad (14)$$

Так как  $k_m$  — действительная величина, из (14) для критического значения управляющего параметра следует

$$p_{cr} = D_c k_0^2 + \tau_c^{-1}. \quad (15)$$

Таким образом, если  $p$  достигает критического значения  $p_{cr}$ , то в процессе кристаллизации развивается неустойчивость (тьюринговского типа) с образованием пространственно организованных стационарных структур из кластеров, а также периодических распределений высокотемпературных и низкотемпературных зон в системе.

Рассмотрим теперь случай двухкомпонентного расплава. Действуя аналогичным предыдущему случаю образом, из (10) получаем следующее дисперсионное уравнение:

$$\lambda^3 + B_1(k)\lambda^2 + B_2(k)\lambda + B_3(k) = 0, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} B_1(k) &= -p + (D_c + D + \chi)k^2 + \tau_c^{-1} \\ &+ \chi k^2 \left( 1 + m_L(1 - \nu) n^s \frac{C}{q} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_2(k) &= \chi D k^4 + k^2(\chi + D)(p - D_c k^2 - \tau_c^{-1}) \\
&+ \chi k^2 \left[ k^2(D + D_c) + \tau_c^{-1} \right. \\
&\left. + m_L(1 - \nu)n^s \frac{C}{q} ((\chi + D_c)k^2 + \tau_c^{-1}) \right], \\
B_3(k) &= \chi k^2 \left[ D k^2(D_c k^2 + \tau_c^{-1}) \right. \\
&\left. + m_L(1 - \nu)n^s \frac{C}{q} \chi k^2(D_c k^2 + \tau_c^{-1}) \right] \\
&+ \chi D k^4(D_c k^2 + \tau_c^{-1} - p).
\end{aligned}$$

Из анализа корней уравнения (16) с помощью критерия Гурвица, получаем, что пространственная самоорганизация в ансамбле частиц возможна при  $B_3(k) < 0$ . Это условие выполняется, если контрольный параметр превышает критическое значение  $p'_{cr}$ :

$$p > p'_{cr} = \frac{3}{2} D_c k^2 \left( 1 + m_L(1 - \nu)n^s \frac{\chi C}{Dq} \right) + \tau_c^{-1}. \quad (17)$$

Границы области неустойчивых возмущений  $k_{cr(\mp)}^2$  при этом находятся из решения биквадратного уравнения

$$\begin{aligned}
k^2 \left[ D(D_c k^2 + \tau_c^{-1}) + m_L(1 - \nu)n^s \frac{C}{q} \chi(D_c k^2 + \tau_c^{-1}) \right] \\
+ D k^4(D_c k^2 + \tau_c^{-1} - p) = 0,
\end{aligned}$$

а максимальное волновое число  $k_m$  — из выражения

$$k_m^2 = \frac{2}{3} \left[ (p - \tau_c^{-1})D_c^{-1} - k_0^2 \left( 1 + m_L(1 - \nu)n^s \frac{\chi C}{Dq} \right) \right]. \quad (18)$$

Характерное время развития неустойчивости при этом составляет  $\tau_m = \lambda_m^{-1}(k_m^2)$ ,  $\lambda_m$  — максимальный корень уравнения (16).

Таким образом, при выполнении определенных условий в системе хаотически распределенных частиц твердой фазы возможен переход в неоднородное состояние. Причина возникновения такого состояния связана с тем, что благодаря пространственному диффузионному перемещению растущих кластеров дисперсионная зависимость  $\lambda(k^2)$  приобретает вид кривой, имеющей максимум. В ансамбле первоначально однородно распределенных кластеров на фоне однородных флуктуаций возникают неоднородные флуктуации с волновыми векторами, близкими к  $k_m$ , нарастающие с максимальной скоростью  $\approx \lambda_m$ . При этом скорость нарастания неоднородных флуктуаций значительно (на несколько порядков) превышает скорость роста однородных флуктуаций. В результате в среде формируется пространственно-периодическая структура кластеров с характерным волновым числом  $k \approx |k_m|$ . Для периода неоднородных структур имеем в однокомпонентном случае:

$$d_L = \frac{2\pi \sqrt{2D_c}}{\sqrt{p - D_c k_0^2 - \tau_c^{-1}}}, \quad (19)$$

в двухкомпонентном случае:

$$d_L = \frac{\pi \sqrt{6D_c}}{\sqrt{p - D_c k_0^2 (1 + m_L(1 - \nu)n^s \chi C/qD) - \tau_c^{-1}}}. \quad (20)$$

Как следует из проведенного анализа, процесс формирования пространственно-периодических структур кластеров в процессе кристаллизации в переохлажденном расплаве носит стадийный характер. Если на начальной стадии процесса формирования структур кластеры распределены хаотически, и периодическая структура отсутствует, то, когда параметр накачки (или переохлаждение) превышает критические значения, определяемые (15) и (17), в системе происходит своеобразный ФП: однородное распределение кластеров переходит в неоднородное, представляющее собой периодическую структуру с масштабом, определяемым (19), (20).

Развитие пространственно-периодической неустойчивости в системе растущих кластеров сопровождается также ростом пространственных возмущений температуры и концентрации примесей в объеме расплава с тем же пространственным масштабом. В результате после кристаллизации в твердой фазе фиксируются периодические структуры полей концентрации примесей и температуры. О наблюдении пространственно-периодических распределений примесей микронного масштаба при объемной кристаллизации ряда бинарных систем (Fe–Si, Fe–Cu) сообщается в работе [4].

Возникновению периодических структур способствует увеличение поверхностного натяжения и времени жизни кластеров, а также теплоты кристаллизации. Стабилизирующее же влияние на развитие кинетической неустойчивости оказывает диффузионная подвижность кластеров.

Физической причиной возникновения пространственной неустойчивости является нелинейное динамическое взаимодействие между системой растущих кластеров и полем концентрационного переохлаждения в матрице, а также диффузионная подвижность кластеров в координатном пространстве. Рассматриваемый ФП из однородного состояния в неоднородное носит кинетический характер, так как определяется кинетическими характеристиками процесса кристаллизации (например, коэффициентами диффузии кластеров  $D_c$ , и компонентов  $D$ , временем жизни кластеров  $\tau_c$ ).

Проведем численные оценки длины волны периодических концентрационных структур для бинарной системы Fe–Cu. При характерных значениях параметров:  $N_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $a_{cr} = 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $D_c = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\chi = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\rho = 7.8 \text{ g/cm}^3$ ,  $\nu(\text{Cu}) = 0.4$ ,  $q = 2.8 \cdot 10^9 \text{ erg/g}$ ,  $m_L(\text{Cu}) = -0.35 \text{ K}$ ,  $n^s = 0.3\%$ ,  $\sigma = 2.04 \cdot 10^2 \text{ erg/cm}^2$ . Тогда имеем  $k_m = 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Согласно (20), для периода сверхструктур и максимального инкремента неустойчивости получаем соответственно  $d_L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  и  $\lambda_m = 10 \text{ s}^{-1}$ . Полученные оценки соответствуют экспериментальным данным [4].

## Заключение

Таким образом, аналитическая модель пространственной самоорганизации кластеров в процессе объемной кристаллизации переохлажденных бинарных систем, а также концентрации компонентов и температуры двухфазной среды должна включать в себя взаимосвязанную кинетику нуклеации и роста кластеров, полей температуры и концентрации растворенных компонентов. Отличительная особенность рассматриваемой модели заключается в том, что она единым образом учитывает основные процессы, происходящие в процессе кристаллизации бинарных систем: рост и испарение кластеров в пространстве размеров, увлечение примесей растущими кластерами, диффузионное перемещение кластеров в координатном пространстве, уход кластеров из зоны нуклеации. Нарушение устойчивости пространственно однородного режима кристаллизации происходит за счет коллективных эффектов, присущих нелинейной полидисперсной системе.

Линейный анализ устойчивости стационарных и пространственно однородных распределений частиц позволил определить условия существования периодических режимов кристаллизации бинарных систем и масштаб формирующихся кристаллизационных неоднородных структур. Необходимая для развития неустойчивости нелинейность обусловлена зависимостью скорости роста кластеров от функции их распределения (через переохлаждение), зависящей в свою очередь от динамики изменения во времени размеров растущих частиц. Пространственная неустойчивость распределения частиц новой фазы в значительной степени определяется влиянием поверхностного натяжения и диффузионной подвижностью кластеров.

В области неустойчивости флуктуации однородного состояния в линейном приближении возрастают во времени по экспоненциальному закону. Очевидно, однако, что в действительности неограниченного нарастания флуктуаций нет. Экспоненциальный рост флуктуаций имеет место лишь на малых временах (начальный этап). На позднем этапе развития неустойчивости за счет имеющихся в системе нелинейностей возмущения перестают быть малыми и не подчиняются линейной системе уравнений (6)–(8). Здесь для определения характеристик (например, амплитуды) формирующихся неоднородных структур необходим нелинейный анализ устойчивости.

Развитая модель неравновесной кристаллизации бинарных систем позволяет исследовать нелинейные эффекты самоорганизации, связанные с кинетикой процесса, а также открывает определенные возможности для прогнозирования формирования неравновесных неоднородных структур гетерогенных конденсированных систем и управления процессом получения веществ с заданными свойствами и составом.

Заметим, что при моделировании процессов автоколебательной неустойчивости при ФП в переохлажденных бинарных системах необходимо учитывать нелинейность

процесса генерации кластеров на стадии интенсивного роста новой фазы. Такая нелинейность может быть обусловлена экспоненциальной зависимостью скорости возникновения кластеров от переохлаждения, определяемого полями температуры и концентрации примесей. Благодаря наличию у кристаллизующихся систем собственных частот колебаний возможно резонансное и параметрическое возбуждение различных колебаний. Это создает новые возможности для управления процессом кристаллизации путем воздействия на различные параметры процесса: например, на скорость поступления в систему кристаллизующегося вещества, интенсивность образования частиц новой фазы, скорость отвода частиц из системы, поверхностное натяжение.

Автор выражает благодарность Л.А. Шелепину за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1971. 640 с.
- [2] Laser and Electron-beam Processing of Materials / Ed. by C.W. White and P.S. Peercy. N.-Y.; Acad. Press, 1980. 769 p.
- [3] Углов А.А., Смуров И.Ю., Лашин А.М., Гуськов А.Г. Моделирование теплофизических процессов импульсного лазерного воздействия на металлы. М.: Наука, 1991. 288 с.
- [4] Shiganov I.N. // Proc. SPIE. 2000. Vol. 3688. P. 211–220.
- [5] Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 48–55.
- [6] Wood R.F., Giles D.E. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 2923–2927.
- [7] Mullins W.W., Sekerka R.F. // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35. P. 444–451.
- [8] Narayan J., Naramoto H., White C.W. // J. Cryst. Growth. 1982. Vol. 59. P. 583–598.
- [9] Cullis A.G., Hurler D.T., Webber H.C. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 38. N 8. P. 642–650.
- [10] Hardy S.C., McFadden G.B., Coriell S.R., Sekerka R.F. // J. Cryst. Growth. 1991. Vol. 114. P. 467–480.
- [11] Plapp M., Karma A. // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 60. P. 6865–6889.
- [12] Гуськов А.П. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 46–52.
- [13] Boettinger W.J., Coviell S.R., Greer A.L. et al. // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 43–80.
- [14] Лифшиц И.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
- [15] Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах; М.: Наука, 1975. 256 с.
- [16] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. Вып. 2 (8). С. 479–492.
- [17] Mirzade F.Kh., Shelepin L.A. // J. of Laser Research. 2001. Vol. 22. N 3. P. 201–242.
- [18] Буевич Ю.А., Мансуров В.В., Наталуха И.А. // ИФЖ. 1985. Т. 49. № 2. С. 233–238.
- [19] Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985.
- [20] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 408 с.