



Ученые записки

**ВОПРОСЫ ТЕОРИИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

I

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Вычислительный центр

Ученые записки

Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки

том 216

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

I

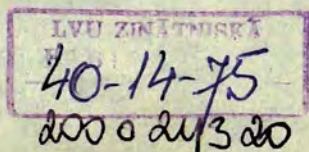
Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

В сборнике представлены работы, затрагивающие круг вопросов, связанных с кристаллизацией расплавов и растворов. Ряд работ посвящен постановкам и анализу задач с учетом кинетики объемной кристаллизации. В частности, дано математическое обоснование известной теории двухфазной зоны В.Т.Борисова, описывающей дендритный рост. Отдельная работа посвящена описанию кристаллизации бинарных систем. Много места уделяется примерам численного решения поставленных задач. Две последние работы посвящены фундаментальным вопросам выяснения механизма роста кристаллов. Показано, что в области малых переохлаждений учет флуктуаций вблизи границы раздела фаз приводит к нормальному закону роста.

Сборник предназначен для физиков-теоретиков и математиков, занимающихся прикладными вопросами математической физики, а также для экспериментаторов, занимающихся выращиванием кристаллов.

© Редакционно-издательский отдел ЛГУ им.П.Стучки,
1974 г.

В 0-2-3-2-136у 301-74
М 812(II)-74



Предисловие

Известно, насколько сложны и многообразны процессы кристаллизации реальных систем. Теоретические исследования проблем кристаллизации ведутся в двух направлениях. С одной стороны — это исследование фундаментальных вопросов зарождения и механизма роста кристаллов, имеющее не только практическое значение, но и большой научный интерес. Решение проблемы даст более глубокое понимание основных вопросов статистической физики и термодинамики необратимых процессов, физики твердого тела и жидкого состояния вещества. Другим направлением является описание процессов кристаллизации в целом на основе уже существующих механизмов роста и экспериментальных данных. Оба эти направления тесно взаимосвязаны. Построение новых физических моделей и описание в их рамках механизма роста само по себе не может дать реальной картины кристаллизации в целом и нуждается в сравнении с экспериментом. В частности, существенным становится вопрос об определении пере-сыщения и переохлаждения, истинных градиентов температуры и концентрации на фронте. В связи с этим большое значение приобретает общее описание системы. В свою очередь для правильного описания системы в целом необходимо знание закона роста.

В настоящем сборнике помещены работы, представляющие оба упомянутых направления.

Общепринятый при общем описании процессов кристаллизации подход Стефана во многих случаях оказывается неудовлетворительным. Так, если в объеме жидкой фазы возникает переохлаждение, проблема Стефана вообще не описывает происходящих процессов. Кроме того, решение проблемы Стефана не дает достаточно полной информации о процессе кристаллизации, так как не учитывает структуру твердой фазы и фронта кристаллизации. В работе Н.А. Авдонина, Т.А. Черепановой дана попытка более полного описания

двухфазной системы с учетом кинетики объемной кристаллизации на основе классической теории зародышеобразования. Существенным элементом при таком описании является учет теплоотвода от поверхности растущих зародков. Показано, что такой учет является необходимым уже для зародков диаметром больше 10^{-3} см. Аналогичный подход используется для описания кристаллизации бинарных систем. Учет диффузии вблизи поверхности растущих кристаллов приводит здесь к существенному уменьшению скорости кристаллизации, а именно уменьшению величины эффективного переохлаждения.

Работа Н.А.Авдониной и А.Э.Кояло посвящена качественному анализу решения поставленных задач. Показано, что расчеты теории с использованием экспериментальных данных по гетерогенному зародышеобразованию для определения кинетических констант дают результаты совпадающие с экспериментальными наблюдениями. Показана возможность применения численных методов для решения задачи.

Обобщение постановки задачи на случай дендритного роста дает развитая В.Т.Борисовым теория двухфазной зоны. Для случая кристаллизации чистого расплава использование подхода, предложенного Борисовым, приводит к обобщенной постановке задачи Стефана. Анализу этой задачи посвящена работа Н.А.Авдониной "Теория двухфазной зоны и обобщенное решение задачи Стефана". Известная теория обобщенного решения задачи Стефана развита для случая, не допускающего существования области с температурой тождественно равной температуре фазового перехода T_e^* . В то же время решение задачи при наличии двухфазной зоны (т.е. области, где $T = T_e$) естественно интерпретировать как обобщенное решение задачи Стефана. В работе показано, что теория обобщенного решения распространяется на случай существования двухфазной зоны.

* При доказательстве теорем существования и единственности требуется, чтобы мера множества точек $T = T_e$ была равна нулю, см., например, работу О.А.Олейник "Об одном методе решения задачи Стефана", ДАН СССР, т.135, № 5, 1960.

В случае кристаллизации бинарной системы также показана возможность введения понятия обобщенного решения при наличии двухфазной зоны.

Работа М.В.Коляло посвящена численному решению пространственной задачи Стефана в классической постановке. Показана возможность появления переохлажденной зоны.

Исследование фундаментальных вопросов механизма роста кристаллов представлено работами Т.А.Черепановой, В.Ф.Киселева и Т.А.Черепановой, посвященными выяснению роли тепловых флуктуаций границы раздела фаз на рост кристаллов. В работе Т.А.Черепановой и В.Ф.Киселева реализован феноменологический подход, позволяющий исследовать кинетику и взаимодействие спонтанных тепловых флуктуаций для случая роста граней путем образования двумерных зародышей. В линейном приближении по флуктуациям найдены корреляционные функции плотности числа зародышей данного размера, оценены характерные флуктуационные времена. Получен вклад в регулярную часть скорости, обусловленный взаимодействием флуктуаций. Показано, что в случае полинуклеарного роста этот учет приводит к нормальному закону роста. В работе Т.А.Черепановой рассмотрен флуктуационный механизм роста в другом предельном случае, — модели диффузной границы раздела фаз. Исследована кинетика поверхностной кристаллизации в области малых переохлаждений (меньших критических *). Показано, что учет тепловых флуктуаций концентраций твердой фазы в атомных слоях растущей грани дает линейную зависимость скорости роста от переохлаждения. При этом выражение для кинетического коэффициента, полученное в рамках флуктуационного механизма при переохлаждениях больших или равных критическому, совпадает с точностью до численного множителя с обычным выражением кинетического коэффициента для регулярного механизма роста.

Н.А.Авдонин

Т.А.Черепанова

* Дж.Кан-УФН, 1967, т.91, вып.4, с.677.

К ПОСТАНОВКЕ ЗАДАЧИ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА С УЧЕТОМ ОБЪЕМНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Н.А.Авдонин, Т.А.Черепанова

В некоторых случаях решение задачи Стефана в классической постановке приводит к переохлаждению в объеме расплава. Так в работе [1] было показано, что решение задачи направленной кристаллизации слитка дает переохлажденную зону перед фронтом кристаллизации, если скорость кристаллизации V превосходит некоторую критическую скорость V_k , причем с увеличением скорости кристаллизации переохлаждение неограниченно растет. Этот случай говорит о необходимости учета при постановке задачи факторов, снимающих переохлаждение. Построенная В.Т.Борисовым [2] теория двухфазной зоны предполагает, что переохлаждение в объеме расплава полностью снимается растущими дендритами. Как показано в работе [3] решение задачи в указанной постановке для случая кристаллизации чистого компонента совпадает с обобщенным решением задачи Стефана, не допускающим переохлаждения. Физическая предпосылка о полном снятии переохлаждения дендритным ростом является приближенной и оправдана не для всех реальных случаев. Другим фактором, снимающим переохлаждение в объеме расплава, является объемное зародышеобразование. За основу описания объемного зародышеобразования можно взять кинетическое уравнение Френкеля-Зельдовича (см., например, [4]), которое, как показали Торнбалл и Финер [5], можно применить и к описанию зародышеобразования в расплавах и в растворах. Трудности здесь возникают при определении входящих в теорию констант - кинетического коэффициента и коэффициента поверхностного натяжения. Теоретическое определение этих констант дает результаты на несколько порядков расходящиеся с данными

эксперимента. В случае гомогенного зарождения имеются многочисленные эксперименты, позволяющие определить эти константы, см. обзор Д.Е.Овсиенко [6]. В случае гетерогенного зарождения эти константы также можно определить исходя из эксперимента, проведенного для реального материала. Возможность такого эксперимента подтверждает работа Л.А. Борисовой, Э.Н.Желиховской [7], в которой получены данные по гетерогенному зарождению арсенида галлия в кварцевой ампуле.

Ниже приводится попытка общей постановки задачи с учетом возможности объемной кристаллизации.

I. Общая постановка задачи

Функция $f(n, t)$ числа зародышей размера n в элементарном объеме ΔV удовлетворяет известному кинетическому уравнению, [8] :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[P(n) \frac{\partial f}{\partial n} - \dot{n} f \right]. \quad (I.1)$$

Скорость роста зародыша $\dot{n}$ определяется законом нормального роста:

$$\dot{n} = P(n) \cdot \left(\frac{q \Delta T}{k T^2} - \frac{2}{3} \frac{(36 \pi V^2)^{1/3}}{k T} \cdot \frac{\sigma}{n^{1/3}} \right), \quad (I.2)$$

здесь

$$P(n) = \nu \exp \left(- \frac{u}{k T} \right) \cdot n^{2/3} = P_0 \cdot n^{2/3}; \quad (I.3)$$

n - число частиц в одном зародыше.

(Остальные обозначения см. в конце статьи.)

Пусть $f_e(n)$ - равновесное распределение зародышей по размерам, определяемое равенством нулю потока J :

$$J = - \left[P(n) \frac{\partial f}{\partial n} - \dot{n} f \right] = 0, \quad (I.4)$$

так что

$$f_e(n) = N_1 \exp \left(\frac{q \Delta T}{k T^2} n - \frac{(36 \pi V^2)^{1/3}}{k T} \sigma \cdot n^{2/3} \right). \quad (1.5)$$

Уравнение (I) будем рассматривать в области размеров $n_0 \leq n \leq n_1$, где n_0 - достаточно малый размер (много меньше критического n_k), n_1 - достаточно большой размер, сравнимый с числом частиц N_1 в элементарном объеме. Если принять, что выражение (2) для скорости $\dot{n}$ справедливо для всех размеров зародышей, то уравнение (I) можно рассматривать в указанной области $n_0 \leq n \leq n_1$. На границах области потребуем выполнения условий:

$$f(n_0, t) = f_e(n_0); \quad \frac{\partial f}{\partial n} = 0, \quad n = n_1. \quad (1.6)$$

Первое из этих условий общепринято, [8] и физически обосновано, а второе условие следует из предположения, что "диффузионная" часть потока $P(n) \partial f / \partial n$, характеризующая флуктуационные блуждания зародышей в пространстве размеров, для достаточно больших n пренебрежимо мала и процесс кристаллизации полностью определяется регулярной частью уравнения (I). За начальное условие естественно принять:

$$f(n, 0) = 0. \quad (1.7)$$

Уравнение (I) и условия (6), (7) полностью определяют функцию $f(n, t)$. Зная распределение числа зародышей $f(n, t)$ по размерам, можно найти относительный объем, занятый кристаллической фазой $\eta(\Delta T, t)$. Пренебрегая объемом зародышей размера n_0 и меньше, будем иметь:

$$\eta(\Delta T, t) = N_1^{-1} \int_{n_0}^{n_1} n \cdot f(n, \Delta T, t) dn \quad (1.8)$$

Теперь температурное поле определяется обычным уравнением баланса тепла с учетом объемных источников тепла $\rho \partial \eta / \partial t$, действующих в расплаве там, где происходит объемная кристаллизация (переохлаждение $\Delta T > 0$):

$$\operatorname{div}(\lambda(T, \eta) \operatorname{grad} T) = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - \gamma\rho \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (I.9)$$

На внешних границах описываемой среды ставятся обычные граничные условия и, кроме того, обычное начальное условие. Если происходит спонтанная кристаллизация без сформировавшегося фронта кристаллизации, то уравнение (9) описывает температурное поле во всей системе, причем граница закристаллизовавшейся фазы определяется условием

$$\eta(\Delta T, t) = 1; \quad (I.10)$$

Если же в процессе кристаллизации сформировалась граница раздела фаз (например, в случае роста монокристалла), то на этой границе Φ_t должно выполняться условие баланса тепла (условие Стефана):

$$\gamma\rho(1-\eta) v_n = \left[\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right]_{\Phi_t} \quad (I.11)$$

Если известен механизм роста, то в качестве второго условия на границе раздела фаз можно взять кинетическое уравнение, связывающее скорость роста v_n с переохлаждением ΔT_n на этой поверхности:

$$v_n = \psi(\Delta T_n); \quad (I.12)$$

Однако во многих случаях в качестве второго условия на границе раздела фаз можно принять условие

$$T = T_e \quad (I.13)$$

Действительно, задание определенного механизма роста в установившемся режиме равносильно заданию переохлаждения на фронте кристаллизации. Например, нормальный закон роста с кинетическим коэффициентом порядка 10 см/сек·град приводит к заданию на фронте переохлаждения порядка 10^{-3}°C . В нестационарном же случае, как показал Б.Я.Любов [9], решение задачи с условием (12) существенно отличается от соответствующего решения задачи Стефана (с условием (13))

лишь в течение долей секунды после начала процесса кристаллизации. Таким образом, решение задачи с условием (12) не дает качественно новой информации. Кроме того, следует заметить, что вопрос механизма роста в настоящее время недостаточно изучен и является дискуссионным.

В принципе решение поставленной задачи, а именно уравнения (1) с условиями (6), (7) и уравнения (9) с условием (10) или (11), (13) определяет температуру в любой точке тела и число зародышей и их размер в любой момент времени.

2. Учет влияния теплоотвода на скорость роста зародыша

Величина $\Delta T = T_e - T$ в выражении (1.2) для скорости роста зародыша по смыслу является переохлаждением на поверхности растущего зародыша, в то время как в общей постановке задачи ΔT определяется только как среднее переохлаждение в элементе объема. Пересчет поверхностного переохлаждения ΔT_n на среднее переохлаждение в объеме ΔT_{cp} даст поправку к скорости роста зародыша. Такая поправка должна учитывать тормозящее влияние отвода скрытой теплоты кристаллизации от поверхности растущего зародыша. Можно ожидать, что указанная поправка будет существенной для зародышей макроскопических размеров. Общая же постановка задачи претендует на описание кинетики роста зародышей до размера порядка $0,5 \text{ см}^3$. Итак, рассмотрим рост сферического зародыша макроскопических размеров в элементарной ячейке расплава, размер которой R определяется числом зародышей f в единице расплава:

$$R \approx 0,5 \cdot f^{-1/3}; \quad (2.1)$$

Рост зародыша определяется уравнением теплопроводности в расплаве:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial T}{\partial z} = a^{-2} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad z_1 < z < R, \quad t > 0; \quad (2.2)$$

условием теплоотвода на границе $z = z_1(t)$ зародыша:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = -\gamma \rho \dot{z}_1; \quad (2.3)$$

условием симметрии на границе элементарной ячейки

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad z = R; \quad (2.4)$$

и начальным условием

$$T(z, 0) = T_{ср}, \quad z_1(0) = z_0. \quad (2.5)$$

Изменением температуры внутри зародыша пренебрегаем. Решив задачу (I)-(5), можно выразить температуру поверхности зародыша T_n через среднюю температуру в объеме расплава $T_{ср}$, а следовательно, и ΔT_n через $\Delta T_{ср}$. Подставляя найденное значение ΔT_n в выражение (I.2) найдем искомую поправку для скорости роста зародыша. Решение задачи (I)-(5) нельзя представить в компактной аналитической форме. Ниже дадим приближенное решение задачи, дающее оценку ΔT_n . Будем пренебрегать влиянием соседних зародышей, т.е. размер ячейки будем считать бесконечно большим. Задачу решим в предположении метода смены стационарных состояний, причем примем, что температурное влияние распространяется на расстояние $m z_1(t)$ от поверхности зародыша. По имеющимся теоретическим оценкам $m \approx 5-6$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [12]. Введем координаты -

$$s = \frac{z - z_0}{z_1(t) - z_0}, \quad t = t, \quad (2.6)$$

и будем считать, что температурное поле в области $z_1(t) < z < (m+1)z_1(t)$ описывается стационарным уравнением, которое в координатах s, t имеет вид:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial s^2} + \left(\frac{2(z_1 - z_0)}{(z_1 - z_0)s + z_0} + \alpha^2 (z_1 - z_0) \dot{z}_1 s \right) \frac{\partial T}{\partial s} = 0; \quad (2.7)$$

$$1 < s < m+1;$$

На границах области выполняются условия:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial s} = -\gamma \rho (z_1 - z_0) \dot{z}_1, \quad s=1; \quad T = T_{ср}, \quad s=m+1; \quad (2.8)$$

Пренебрегая размером r_0 , легко выписать решение задачи (7), (8)

$$T = T_{cr} + \gamma \rho \lambda^{-1} \cdot r_1 \cdot \dot{r}_1 \int_3^{m+1} \exp\left(-\bar{a}^2 \cdot r_1 \cdot \dot{r}_1 \frac{s^2-1}{2}\right) \frac{ds}{s^2}; \quad (2.9)$$

Отсюда можно выразить ΔT_n через ΔT_{cr} :

$$\Delta T_n = \Delta T_{cr} - \gamma \rho \lambda^{-1} \cdot r_1 \cdot \dot{r}_1 \int_1^{m+1} \exp\left(-\bar{a}^2 r_1 \cdot \dot{r}_1 \frac{s^2-1}{2}\right) \frac{ds}{s^2} \quad (2.10)$$

Сохраняя лишь первый член в разложении $\exp$, найдем приближенное выражение ΔT_n :

$$\Delta T_n \approx \Delta T_{cr} - \gamma \rho \lambda^{-1} \frac{m}{m+1} r_1 \cdot \dot{r}_1; \quad (2.11)$$

Учитывая, что $r_1 = \left(\frac{3}{4\pi} V \cdot n\right)^{1/3}$; $\dot{r}_1 = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{4\pi} V\right)^{1/3} \cdot n^{-2/3} \cdot \dot{n}$, получим

$$\Delta T_n = \Delta T_{cr} - \gamma \rho \lambda^{-1} \frac{m}{m+1} \frac{1}{3} \left(\frac{3}{4\pi} V\right)^{2/3} \cdot n^{-1/3} \cdot \dot{n}; \quad (2.12)$$

Подставляя найденное значение ΔT_n в (1.2), получим выражение для скорости роста $\dot{n}$:

$$\dot{n} = \frac{(a_1 \Delta T_{cr} - b_1 n^{-1/3}) \cdot n^{2/3}}{1 + c_1 \cdot n^{1/3}}, \quad \text{где} \quad (2.13)$$

$$a_1 = \frac{P_0 q}{K T^2}; b_1 = \frac{2 P_0 (36 \pi V^2)^{1/3}}{3 K T} \sigma; c_1 = a_1 \frac{\gamma \rho}{\lambda} \frac{1}{3} \left(\frac{3 V}{4 \pi}\right)^{2/3} \frac{m}{m+1}; \quad (2.14)$$

Оценивая вклад поправки $(1 + c_1 n^{1/3})^{-1}$, найдем

$$(1 + c_1 n^{1/3})^{-1} = \left(1 + c_1 \left(\frac{4 \pi}{V}\right)^{1/3} r_1\right)^{-1} \approx (1 + 0.5 \cdot 10^4 \cdot r_1)^{-1}; \quad (2.15)$$

Приведенная оценка показывает, что для радиуса зародыша $r_1 \gg 10^{-4}$ см найденная поправка качественно меняет характер скорости роста зародыша. Скорость $\dot{n}$ понижается и становится пропорциональной $n^{1/3}$.

3. Оценка скорости зародышеобразования и функции $\eta(\Delta T, t)$

Условие (I.6) при $n = n_k$ можно считать выполненным уже для зародышей размера n_2 несколько большего n_k . По оценкам работы [10]:

$$n_2 \approx n_k \left(1 + \frac{3}{V^{1/3} \cdot n_k^{1/3}} \left(\frac{KT}{\sigma} \right)^{1/2} \right) \approx n_k (1 + 0,01)$$

Дадим приближенную оценку числа зародышей f размера n_2 (или n_k) и скорости их появления J , решив уравнение (I.I) в области $n_0 < n < n_2$ с условием (I.6) в стационарном случае. Уравнение (I.I) в этом случае запишем в виде:

$$\frac{\partial}{\partial n} \left[P(n) \cdot f_e(n) \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{f}{f_e} \right) \right] = 0. \quad (3.1)$$

Решение его с учетом условий (I.6) имеет вид:

$$f(n) = f_e(n) \frac{J_{n_2} + \left(P(n_2) \frac{df_e(n_2)}{dn} \right)^{-1}}{J_{n_0} + \left(P(n_2) \frac{df_e(n_2)}{dn} \right)^{-1}}, \quad (3.2)$$

где

$$J_n = \int_n^{n_2} \frac{dn}{P(n) \cdot f(n)}, \quad (3.3)$$

причем $f_e(n)$ можно записать в виде:

$$f_e(n) = N_1 \exp \left[a_0 \cdot n_k^{2/3} \left(x - \frac{3}{2} x^{2/3} \right) \right], \quad \text{где} \quad (3.4)$$

$$n_k^{1/3} = \frac{a_0 \cdot KT^2}{q \Delta T}; \quad a_0 = \frac{2}{3} \frac{(36 \pi V^2)^{1/3}}{KT} \cdot \sigma; \quad x = \frac{n}{n_k}; \quad (3.5)$$

Интегралы (3.3) легко оцениваются асимптотически (значения n и $n_k \gg 10^2$):

$$\left. \begin{aligned} Jn \approx Jn_0 &= \frac{2\sqrt{\pi}}{\rho_0 \sqrt{a_0} f_e(n_\kappa)}, & n < n_\kappa \\ Jn &= \left(\rho_0 a_0 n_\kappa^{1/3} x^{1/3} (x-1) f_e(n) \right)^{-1}, & n > n_\kappa \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Для распределения зародышей получаем выражения:

$$f = \begin{cases} f_e(n), & n < n_\kappa \\ \frac{f_e(n_\kappa)}{2\sqrt{\pi} a_0 n_\kappa^{1/3} (x-1)} \cdot \frac{1 + \frac{n^{1/3} (x^{1/3}-1)}{n_\kappa^{1/3} (x_2^{1/3}-1)} \frac{f_e(n)}{f_e(n_2)}}{1 + \frac{f_e(n_\kappa)}{2\sqrt{\pi} a_0 n_\kappa^{1/3} (x_2^{1/3}-1) f_e(n_2)}}, & n > n_\kappa \end{cases} \quad (3.7)$$

Учитывая, что вторая дробь в выражении (3.7) близка к единице, приближенно получим:

$$f(n_2) = \frac{N_1 \exp(-0.5 a_0 n_\kappa^{2/3})}{2\sqrt{\pi} a_0 n_2^{1/3} (x_2-1)}; \quad (3.8)$$

Значение потока $J(n_2)$ определяется выражением $\dot{n}_1 f(n_1)$, т.е.

$$J(n_2) \approx \rho_0 N_1 \sqrt{a_0} (2\sqrt{\pi})^{-1} e^{-0.5 a_0 n_\kappa^{2/3}}; \quad (3.9)$$

или

$$J(n_2) = A \exp\left(-\frac{B}{\Delta T^2}\right), \quad (3.9')$$

где

$$A = \rho_0 N_1 \frac{\sqrt{a_0}}{2\sqrt{\pi}}; \quad B = \frac{16\pi V^2 T}{K q^2} \sigma^3; \quad (3.10)$$

Выражение (9) для потока, введенное при более естественном условии $\partial f / \partial n = 0$ при $n = n_2$, совпадает с классическим значением стационарного потока, см. [8].

При постоянном ΔT формула (9') дает значение стационарного потока. Если учитывать изменение ΔT со временем, то общее число зародышей критического размера определится интегралом:

$$f(\Delta T, n_2) = \int_0^t J(n_2, \Delta T) d\tau. \quad (3.11)$$

Оценим приближенно скорость роста кристаллов в объеме расплава. Как уже отмечалось выше рост зародышей размера $n > n_2$ полностью определяется заданной скоростью $\dot{n}$. С учетом найденной поправки значение скорости дается выражением (2.13). Пренебрегая взаимным влиянием зародышей при их росте, будем считать, что скорость роста $\dot{f}$ зародышей пропорциональна целой части функции $f - [f]$. Так как нас интересует рост зародышей значительно больше критического размера, то в выражении (2.13) можно пренебречь слагаемым $b_1 \cdot n^{-1/3}$ в скобках,

$$\dot{n} = \frac{a_1 \cdot \Delta T}{1 + c_1 \cdot n^{1/3}} \cdot n^{2/3} \cdot [f]. \quad (3.12)$$

Решая уравнение (12) найдем

$$n = \frac{1}{c_1^3} \left[\left(1 + \frac{2}{3} c_1 a_1 \int_0^t \Delta T [f] d\tau \right) - 1 \right]^3, \quad (3.13)$$

или переходя к относительному объему, занимаемому кристаллической фазой η :

$$\eta = \frac{n}{N} = \frac{1}{c_1^3 N} \left[\left(1 + \frac{2}{3} c_1 a_1 \int_0^t \Delta T [f] d\tau \right)^{1/2} \right]^3. \quad (3.13')$$

Учитывая, что второе слагаемое в круглых скобках много больше 1, приближенно получим:

$$\eta = \left(\frac{2}{3} \frac{a_1}{c_1 N^{2/3}} \int_0^t \Delta T [f] d\tau \right)^{3/2}, \quad (3.14)$$

$$\text{или учитывая, что } \frac{a_1}{c_1 N^{2/3}} = \frac{3(m+1)}{m} \frac{\lambda}{\gamma \rho} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/3},$$

$$\eta = \left(\frac{2(m+1)}{m} \cdot \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{\lambda}{\gamma \rho} \int \Delta T[f] d\tau \right)^{3/2}. \quad (3.15)$$

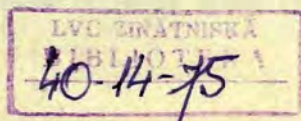
Подчеркнем, что совместное решение системы (1.9), (3.11), (3.15) определяет распределение температуры T , общее число зародышей f и общий объем кристаллической фазы η в любой момент времени в любом элементарном объеме тела. Качественному анализу решения поставленной задачи посвящена статья [II] настоящего сборника.

Обозначения:

n - число атомов в одном зародыше; f - число зародышей размера n в элементарном объеме ΔV ; ν - частота колебаний атомов у поверхности зародыша; U - энергия активации диффузии через границу раздела фаз; K - константа Больцмана; V - объем, приходящийся на одну частицу; σ - поверхностное натяжение; q - скрытая теплота плавления на одну частицу; n_k - размер критического зародыша; T - абсолютная температура; T_e - температура равновесия; $J(n)$ - стационарный поток зародышей; η - относительный объем кристаллической фазы; N_1 - число частиц в элементарном объеме ΔV ; N - число частиц в единице объема; λ - коэффициент теплопроводности; c - удельная теплоемкость; ρ - плотность; γ - скрытая теплота кристаллизации; $\alpha^2 = \lambda / c\rho$ - коэффициент температуропроводности; v_n - скорость продвижения границы раздела фаз в направлении нормали к этой границе; $\partial T / \partial n$ - производная по направлению нормали; $[\varphi]_{\varphi_t}$ - скачок величины φ при переходе через поверхность φ_t ; $[f]$ - целая часть числа f ; t - время.

Литература

- I. Авдонин Н.А. Наличие переохлажденной зоны в тепловой модели процесса направленной кристаллизации слитка. - "Физика и химия обработки материалов", 1972, № 4.
2. Борисов В.Т. Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости. - ДАН СССР, 1961, т.136, № 3.
3. Авдонин Н.А. Теория двухфазной зоны и обобщенное решение задачи Стефана. - Настоящий сборник, с.39.
4. Зельдович Б.Я. - ЖЭТФ, 1942, т.12, с.525.
5. Turnbull D., Fisher C. - Journ. Chem. Phys., 1949, v.17, p.71.
6. Овсиенко Д.Е. О гомогенном зарождении центров кристаллизации в жидких металлах. - В сб. "Механизм и кинетика роста кристаллов", ч.1, Ереван, 1972, с.54.
7. Борисова Л.А., Мелиховская Э.Н. К вопросу о кинетике кристаллизации арсенида галлия из переохлажденных расплавов. - Приложение к журналу "Изв. вузов СССР. Физика", 1969, №5, вып.2.
8. Стрикленд-Констебл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л. "Недра", 1971.
9. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. - В сб. "Рост и дефекты металлических кристаллов", Киев, "Наукова Думка", 1972.
10. Воронков В.В. Скорость образования зародышей с учетом диффузии и теплопроводности. - "Кристаллография", 1970, т.15, вып.6, с.1120.
11. Авдонин Н.А. Анализ задачи кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. - Настоящий сб., с.18.
12. Хакимов Х.Р. Замораживание грунтов в строительных сетях. М., "Недра", 1962, с.21.



АНАЛИЗ ЗАДАЧИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА С УЧЕТОМ ОБЪЕМНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Н.А.Авдонин, И.Э.Колю

Задача о кристаллизации расплава с учетом кинетики объемного зародышеобразования [1] в общем случае не поддается качественному анализу и может быть решена лишь численными методами на ЭВМ. Однако в частных случаях такой анализ возможен. Если температуру в объеме расплава считать известной, то можно проанализировать кинетику образования и роста кристаллов в объеме жидкой фазы. Входящие в выражение для скорости зародышеобразования константы могут быть определены из имеющихся экспериментов для конкретных материалов, см., например, [2]. Ниже проанализированы случаи кристаллизации при постоянном переохлаждении и при постоянной скорости охлаждения. Теоретические результаты сравниваются с наблюдениями эксперимента для случая кристаллизации никеля при заданном переохлаждении. Анализируется начальная стадия процесса направленной кристаллизации арсенида галлия. Обратное влияние кинетики объемной кристаллизации на распределение температуры в целом анализируется на примере квазистационарной задачи. Показано, что в пределе при скорости объемной кристаллизации, стремящейся к бесконечности, решение задачи с учетом объемной кристаллизации стремится к решению соответствующей задачи теории двухфазной зоны (другими словами, к обобщенному решению задачи Стефана), [3]. В заключение приводится пример численного решения задачи с учетом объемной кристаллизации.

§§ 1-3 написаны Н.А.Авдониным, § 4 - И.Э.Колю.

§ I. Анализ кинетики объемной кристаллизации при заданной температуре в объеме рас- плаве

Характер объемной кристаллизации определяется чис-
лом зародышей $f(t, \Delta T)$ в элементарном объеме ΔV расплава
и относительным объемом твердой фазы $\eta(t, \Delta T)$, см. [1]:

$$f(t, \Delta T) = \int_0^t J(\Delta T) d\tau, \quad (I.1)$$

причем скорость зародышеобразования $J(\Delta T)$ определяется из-
вестным выражением

$$J(\Delta T) = A \exp\left(-\frac{B}{T^2}\right). \quad (I.2)$$

Константы A и B пропорциональны соответственно кинетическо-
му коэффициенту и кубу коэффициента поверхностного натяже-
ния, [1].

$$\eta(t, \Delta T) = \left(\beta_0 \int_0^t \Delta T \cdot [f] d\tau\right)^{3/2}; \quad (I.3)$$

$$\beta_0 = \frac{2(m+1)}{m} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \cdot \frac{\lambda}{\gamma\rho} \approx \frac{5\lambda}{\gamma\rho}; \quad (I.4)$$

а) Случай $\Delta T = \text{const}$. В случае заданного постоянного
переохлаждения в объеме расплава имеем:

$$f(t, \Delta T) = J(\Delta T) t. \quad (I.5)$$

Опуская для упрощения знак целой части f в (3) (это не
приводит к большой погрешности, если f - большое число),
получим:

$$\eta = \left(\frac{1}{2} \beta_0 J(\Delta T) \cdot t^2\right)^{3/2} \quad (I.6)$$

или, используя (5):

$$\eta = \left(\beta_0 \cdot \frac{f^2}{2J}\right)^{3/2} \quad (I.7)$$

Из формулы (7) можно определить общее число зародышей в

полностью закристаллизовавшемся объеме. Полагая в (7)

$\eta = 1$, получим:

$$f(\Delta T) = (2\beta_0^{-1} \cdot J(\Delta T))^{1/2}. \quad (1.8)$$

В работе [4] анализируется структура слитков никеля, закристаллизовавшихся при различных исходных переохлаждениях. Показано, что при переохлаждениях $\Delta T < 120^\circ\text{C}$ наблюдается в основном дендритная структура. При $\Delta T = 120$ появляются равноосные кристаллы. При больших переохлаждениях дендритная структура не выявляется, а наблюдаются лишь мелкие равноосные зерна, причем с увеличением ΔT размер зерен уменьшается. Чтобы сопоставить расчеты числа зерен по формуле (8) необходимо определить константы А и В. Константу А для никеля возьмем по данным работы [5], $A = 10^{26}$. Константу В определим из условий эксперимента работы [4] следующим образом. Можно предположить, что случаи кристаллизации никеля при переохлаждениях больших 120°C соответствуют гетерогенному зарождению. Если условно принять, что $\Delta T = 120$ соответствует началу зародышеобразования, то константа В определяется из условия

$$J = 10^{26} \exp\left(-\frac{B}{120^2}\right) \approx 1, \text{ т.е. } B = 8,5 \cdot 10^5.$$

При таких константах расчеты числа зерен по формуле (8) для $\Delta T = 120, 140, 170$ и 210°C дают соответственно $f = 4; 10^4, 10^7$ и 10^9 , что соответствует средним диаметрам зерен $\phi = 0,8; 0,07; 0,011$ и $0,0015$ см. По данным эксперимента работы [4] для указанных переохлаждений средние диаметры зерен примерно равны $\phi = 0,003; 0,037; 0,013; 0,005$ см (ср. рис. 3 работы [4]). Как видим расчетные размеры зерен хорошо согласуются с экспериментом при переохлаждении 140°C и больше. Случай же $\Delta T = 120^\circ\text{C}$ является переходным, когда структура слитка в значительной мере определяется дендритным ростом. Приведенные расчетные данные хорошо согласуются также с данными работы Волкег'а, [6] по кристаллизации никеля (согласно [6] при $\Delta T = 175^\circ\text{C}$ $\phi = 10^{-3}$ см; при меньших переохлаждениях

ях диаметр зерен порядка 1 см).

б) Случай $\Delta T = \text{const}$. Рассмотрим случай охлаждения объема расплава с постоянной скоростью $W = \Delta T(t) = W \cdot t$. В интеграле (1) сделаем замену $\Delta T(\tau) = z$:

$$f = A \int_0^t \exp\left(-\frac{B}{\Delta T^2}\right) d\tau = \frac{A}{W} \int_0^{\Delta T} \exp\left(-\frac{B}{z^2}\right) dz = \frac{A}{2W} \int_{1/\Delta T^2}^{\infty} e^{-Bu} \cdot u^{-3/2} \cdot du = \\ = \frac{A\sqrt{B}}{2W} \cdot \Gamma\left(-\frac{1}{2}, \frac{B}{\Delta T^2}\right).$$

Значение $B/\Delta T^2$, как правило, велико, т.к. множитель A в выражении (2) имеет большой порядок. Поэтому можно воспользоваться асимптотическим разложением неполной гамма-функции:

$$\Gamma\left(-\frac{1}{2}, \frac{B}{\Delta T^2}\right) \approx \left(\frac{\Delta T^2}{B}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{B}{\Delta T^2}\right); \quad (1.9)$$

Для числа зародышей f получаем выражение:

$$f(\Delta T) = \frac{\Delta T^3}{2BW} \cdot J(\Delta T). \quad (1.10)$$

Аналогично оценивается интеграл в выражении (3) для относительного объема кристаллической фазы (знак целой части f для упрощения выкладок опускаем):

$$\eta = \left(\beta_0 \int_0^t \Delta T \cdot f d\tau\right)^{3/2} = \left(\frac{\beta_0}{2BW} \int_0^t \Delta T^4 \cdot J(\Delta T) d\tau\right)^{3/2} = \left(\frac{\beta_0 A}{2BW^2} \int_0^{\Delta T} \exp\left(-\frac{B}{s^2}\right) s^4 ds\right)^{3/2} = \\ = \left[\frac{\beta_0 A}{2BW^2} \cdot \frac{1}{2} B^{5/2} \cdot \Gamma\left(-\frac{5}{2}, \frac{B}{\Delta T^2}\right)\right]^{3/2} \approx \left[\frac{\beta_0 A}{4B^2 W^2} \cdot \Delta T^7 \exp\left(-\frac{B}{\Delta T^2}\right)\right]^{3/2};$$

Итак,

$$\eta(\Delta T) = \left(\frac{\beta_0}{4B^2 W^2} \cdot \Delta T^7 \cdot J(\Delta T)\right)^{3/2}; \quad (1.11)$$

Выражения (10) и (11) позволяют оценить общее число зародышей и их общий объем в любой момент процесса кристаллизации.

Известен следующий экспериментальный факт: при направленной кристаллизации слитка арсенида галлия, когда

слиток движется с постоянной скоростью v_0 при постоянном градиенте на муфеле печи κ , при $v_0 = 0,3 \cdot 10^{-3}$ см/сек.

$\kappa = 10^\circ\text{C}/\text{см}$ растет идеальный монокристалл арсенида галлия, при той же скорости и $\kappa = 20^\circ\text{C}/\text{см}$ растет двойник.^{ж)} Известно, что при увеличении градиента κ возможно возникновение переохлаждения в процессе роста уменьшается, а фронт кристаллизации становится более плоским, так что условия для роста монокристалла становятся более благоприятными. Поэтому можно предположить, что возникновение и рост двойника обуславливается начальной стадией процесса направленной кристаллизации, когда происходит зарождение кристалла. Некоторые авторы, см. [7], считают, что образование двойников обусловлено тепловым или концентрационным переохлаждением. Используем формулы (I0), (II) для анализа характера зарождения кристаллов в начальный период процесса направленной кристаллизации арсенида галлия (без затравки). Можно считать, что расплав охлаждается с постоянной скоростью $W = v_0 \cdot \kappa$. Константы A и B определим по данным эксперимента по гетерогенному зародышеобразованию арсенида галлия, [2]. Этот эксперимент, по-видимому, проводился в условиях, близких к условиям процесса направленной кристаллизации для арсенида галлия. Согласно данным работы [2]

$A = 0,1$; $B = 20$. Оценки по формулам (I0), (II) дают следующее: к моменту когда $\eta = 0,1$ (что соответствует диаметру зародыша $\phi = 0,6$ см) $\Delta T = 2,5^\circ\text{C}$ и $f = 1,2$ при $v_0 = 0,3 \cdot 10^{-3}$ см/сек; $\kappa = 10^\circ\text{C}/\text{см}$. При том же значении v_0 и $\kappa = 20^\circ\text{C}/\text{см}$ получим $\Delta T = 2,8^\circ\text{C}$, $f = 2,7$. Это означает, что в первом случае второй зародыш появляется не раньше, чем первый достигает конкурирующих размеров $\phi \approx 0,6$ см. Во втором случае к этому моменту существует не меньше двух зародышей, т.е. в случае увеличения скорости охлаждения, успевает появиться второй конкурирующий зародыш.

^ж Эти экспериментальные данные любезно сообщил нам В.А.Смирнов

Из условия, что не должен появиться второй конкурирующий зародыш ($f < 2$), можно получить оценку сверху для скорости охлаждения W . Искомое неравенство получим из (II), подставляя в нем значение (IO) для f и полагая $\eta = 0,1$ ($\phi = 0,6$ см) и $f < 2$:

$$W < \frac{\beta_0 \Delta T^4 \cdot 1,5}{0,4 \cdot B}; \quad (I.I2)$$

В нашем случае ΔT меняется незначительно с изменением W и можно за ΔT принять ΔT_k , при котором возникнет первый зародыш, т.е. $\Delta T = 2,5^\circ \text{C}$. При значениях констант для арсенида галлия $\gamma = 140 \text{ кал/г}$; $\lambda = 0,07 \text{ кал/см.сек.град.}$;

$\rho = 5 \text{ г/см}^3$, неравенство (I2) дает:

$$W = v_0 \cdot K < 4 \cdot 10^{-3}; \quad (I.I2')$$

Интересно сопоставить это ограничение на скорость с критическим значением скорости v_k , при котором возникнет переохлаждение в процессе кристаллизации, [8]:

$$v_k = \frac{2\lambda K}{\gamma \rho} \quad (I.I3)$$

Для приведенных значений констант ограничение $v_0 < v_k$ дает $v_0 < 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$. Как видим для реальных значений градиента K ограничение (I2') более сильное, чем (I3), причем с увеличением K ограничение (I2') становится более жестким, в то время как ограничение (I3) ослабляется.

§ 2. Анализ задачи в квазистационарном случае

Общую задачу с учетом кинетики объемной кристаллизации проанализируем на одномерной модели процесса направленной кристаллизации слитка. Постановка задачи такая же, как в [3], § 2

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \alpha [u - u_0(z + vt)] = \bar{a}^2 \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\gamma \rho}{\lambda} \frac{\partial \eta}{\partial t}; \quad (2.I)$$

$$-\infty < x < \infty; \quad t > 0;$$

Здесь $u = T - T_e$; $u_0(x) = -\kappa x$.

Предполагается наличие фронта кристаллизации $z = z^*(t)$, на котором выполняются условия:

$$u=0; \gamma \rho (1-\eta) \frac{dz^*(t)}{dt} = \lambda \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=z^*+} - \lambda \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=z^*-}; z=z^* \quad (2.2)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial(u - u_0)}{\partial z} = 0; u(z, 0) = \varphi(z); \quad (2.3)$$

Доля кристаллической фазы η при $z < z^*$ определяется согласно [1] выражениями (I.3), (I.4), а при $z > z^*$ $\eta = 1$. J и f определены выражениями (I.1), (I.2). Спуская знак целой части f в выражении (I.3), найдем $\partial \eta / \partial t$:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \begin{cases} \frac{3}{2} \beta_0 \eta^{1/3} \cdot f \cdot \Delta T, & z < z^*(t); \\ 0, & z > z^*(t); \end{cases} \quad (2.4)$$

Нашей целью является исследование задачи в квазистационарном режиме. Введем неподвижную систему координат (считаем, что слиток движется относительно печи вправо):

$$x = z + vt, t. \quad (2.5)$$

Покажем, что если температурное поле $\bar{u}(x, t)$ при $t \rightarrow \infty$ устанавливается, то η и $\partial \eta / \partial t$ также стремятся к определенному пределу. Пусть $\bar{u}(x, t) = u(x - vt, t)$ а t_0 - момент времени, при котором возникает переохлаждение. Тогда переходя к координатам (5) в выражениях для f и η , получим:

$$f = \int_{t_0}^t J(\Delta T(z, \tau)) d\tau = \int_{t_0}^t J(\Delta T(x - vt, \tau)) d\tau = \\ = \int_{t_0}^t J(\Delta T(x - v(t - \tau), \tau)) d\tau = \frac{1}{v} \int_{x_0}^x J(\Delta T(s, t - \frac{x-s}{v})) ds.$$

Если температурное поле стационарно, то $\Delta T(x, t)$ не зависит от второго аргумента, т.е.

$$f = \frac{1}{v} \int_{x_0}^x J(\Delta T(s)) ds, \quad (2.6)$$

так что f не зависит от t . Далее

$$\eta = (\beta_0 I)^{3/2}, \quad \text{где}$$

$$I = \int_{t_0}^t \Delta T(z, \tau) \cdot f(z, \tau) d\tau = \int_{t_0}^t \Delta T(x - vt, \tau) d\tau \int_{t_0}^{\tau} J(\Delta T(x - vt, \tau_1)) d\tau_1 =$$

$$= \int_{t_0}^t \Delta T(x - v(t - \tau), \tau) d\tau \int_{t_0}^{\tau} J(\Delta T(x - v(t - \tau_1), \tau_1)) d\tau_1 =$$

$$= \frac{1}{v^2} \int_{x_0}^x \Delta T(s, t - \frac{x-s}{v}) ds \int_{x_0}^s J(\Delta T(s_1, t - \frac{s-s_1}{v})) ds_1.$$

В последних интегралах сделана замена $x - v(t - \tau) = s$; $x - v(t - \tau_1) = s_1$; так что $x_0 = x - v(t - t_0)$. Учитывая, что $\Delta T(x, t)$ в квазистационаре не зависит от второго аргумента, получим

$$I = \frac{1}{v} \int_{x_0}^x \Delta T(s) \cdot f(s) ds, \quad \text{и}$$

$$\eta = \beta_0 \left(\frac{1}{v} \int_{x_0}^x \Delta T(s) \cdot f(s) ds \right)^{3/2}. \quad (2.7)$$

Таким образом, t, η и $\partial \eta / \partial t$ выходят на стационарный режим, если $\bar{u}$ устанавливается при $t \rightarrow \infty$.

Перейдем теперь к исследованию задачи (I)-(3) в установившемся режиме.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} - \alpha(u - u_0(x)) = -\frac{\gamma \rho}{\lambda} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x}; \quad (2.8)$$

$$u|_{x=x_1} = 0; \quad \gamma \rho (1 - \eta_-) \cdot v = \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=x_1} - \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=x_+}; \quad (2.9)$$

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial(u - u_0(x))}{\partial x} = 0; \quad (2.10)$$

Здесь $x_1 = \lim_{t \rightarrow \infty} z^*(t) + vt$. Для простоты возьмем:

$$u_0(x) = -\kappa x \quad (2.11)$$

Упростим выражение (4) для $\partial\eta/\partial t$ взяв вместо f и $\eta^{1/3}$ их некоторые осредненные значения $\bar{f}$, $\bar{\eta}^{1/3}$. Тогда

$$\frac{\partial\eta}{\partial t} = \begin{cases} \beta\Delta T, & x < x_1; \\ 0, & x > x_1; \end{cases} \quad \beta = \frac{3}{2} \beta_0 \cdot \bar{\eta}^{1/3} \bar{f}. \quad (2.12)$$

Теперь задача (8)-(12) легко решается. В областях $x < x_0$ и $x > x_1$ имеем простое уравнение

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} - \alpha(u - u_0(x)) = 0; \quad (2.13)$$

В области $x_0 < x < x_1$, где имеется переохлаждение $\Delta T > 0$, уравнение (8) с учетом (12) и того что $\Delta T = -u$ запишется в виде:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} - \omega u + \alpha u_0(x) = 0; \quad (2.14)$$

где

$$\omega = \alpha + \frac{\gamma\rho}{\lambda} \beta; \quad (2.15)$$

Выпишем решения уравнений (13), (14) в соответствующих областях:

$$u = c_1 \exp(\mu_1 x) + u_0(x) + 2\mu\kappa\alpha^{-1}, \quad x < x_0; \quad (2.16)$$

$$u = c_2 \exp(\mu_2 x) + u_0(x) + 2\mu\kappa\alpha^{-1}, \quad x > x_1; \quad (2.17)$$

$$u = c_3 \exp(\mu_1^\omega \cdot x) + c_4 \exp(\mu_2^\omega \cdot x) + \frac{\alpha}{\omega} u_0(x) + \frac{2\mu\kappa\alpha}{\omega^2}; \quad (2.18)$$

$x_0 < x < x_1;$

Условия $u=0$ при $x=x_0$ и $x=x_1$ дают:

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= (\kappa x_0 - 2\mu\kappa\alpha^{-1}) \exp(-\mu_1 x_0); \\ c_2 &= (\kappa x_1 - 2\mu\kappa\alpha^{-1}) \exp(-\mu_2 x_1); \\ c_3 &= -\frac{\alpha}{\omega\Delta} \cdot [(\kappa x_0 - 2\mu\kappa\omega^{-1}) \exp(-\mu_2^\omega x_0 - 2\sqrt{\mu^2 + \omega} \cdot x_1) - \\ &\quad - (\kappa x_1 - 2\mu\kappa\omega^{-1}) \exp(-\mu_1^\omega x_1)]; \\ c_4 &= \frac{\alpha}{\omega\Delta} \cdot [(\kappa x_0 - 2\mu\kappa\omega^{-1}) \exp(-\mu_2^\omega x_0) - \\ &\quad - (\kappa x_1 - 2\mu\kappa\omega^{-1}) \exp(-\mu_1^\omega x_1 + 2\sqrt{\mu^2 + \omega} \cdot x_0)]; \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{здесь } \mu_1 &= \mu + \sqrt{\mu^2 + \alpha}; \mu_2 = \mu - \sqrt{\mu^2 + \alpha}; \\ \mu_1^\omega &= \mu + \sqrt{\mu^2 + \omega}; \mu_2^\omega = \mu - \sqrt{\mu^2 + \omega}; \\ \Delta &= 1 - \exp(-2\sqrt{\mu^2 + \omega} \cdot (x_1 - x_0)); \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

Неизвестные x_0 и x_1 определяются условиями сопряжения потоков при $x = x_0$ и вторым условием (9):

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(kx_0 - 2\mu\kappa\alpha^{-1}) &= \kappa\left(1 - \frac{\alpha}{\omega}\right) + \\ &+ (c_3\mu_1^\omega \exp(\mu_1^\omega x_0) + c_4\mu_2^\omega \exp(\mu_2^\omega x_0)) \\ \mu_2(kx_1 - 2\mu\kappa\alpha^{-1}) &= \kappa\left(1 - \frac{\alpha}{\omega}\right) - 2\kappa V(1 - \eta_1) + \\ &+ (c_3\mu_1^\omega \exp(\mu_1^\omega x_1) + c_4\mu_2^\omega \exp(\mu_2^\omega x_1)) \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Наконец η выражается через u в переохлажденной области $x_0 < x < x_1$:

$$\eta = \frac{\beta}{\nu} \int_{x_0}^x \Delta T \cdot dz = - \frac{\beta}{\nu} \int_{x_0}^x u \cdot dz \quad (2.22)$$

Полученное решение значительно упрощается при достаточно больших β . Полагая, что β достаточно велико, будем иметь

$$\omega \approx \frac{\gamma\rho}{\lambda} \beta; \mu_1^\omega = \sqrt{\omega}; \mu_2^\omega = -\sqrt{\omega};$$

Будем считать, что $x_1 - x_0 \geq \varepsilon > 0$. Учитывая, что $\sqrt{\omega}$ - велико и пренебрегая слагаемыми, содержащими множитель $\exp(-\sqrt{\omega}(x_1 - x_0))$ во всех полученных выражениях (16)-(22), приближенно получим:

$$u(x) = \frac{\alpha}{\omega} \left[u_0(x) + \frac{2\mu\kappa}{\omega} + kx_1 \exp(-\sqrt{\omega}(x_1 - x)) + \right. \\ \left. + kx_0 \exp(-\sqrt{\omega}(x - x_0)) \right], \quad x_0 < x < x_1; \quad (2.18')$$

$$\eta(x) = \frac{\alpha}{2V} \left[\frac{x^2 - x_0^2}{2} - \frac{\kappa x_1}{\sqrt{\omega}} \exp(-\sqrt{\omega}(x_1 - x)) - \right. \\ \left. - \frac{\kappa x_0}{\sqrt{\omega}} (1 - \exp(-\sqrt{\omega}(x - x_0))) \right] \quad (2.22')$$

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= \frac{1}{\mu_1 + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega}}} + \frac{2\mu}{\alpha} \cdot \frac{\mu_1}{\mu_1 + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega}}} \\ x_1 &= \frac{1}{\frac{\alpha}{\sqrt{\omega}} - \mu_2} \cdot \left(2V(1-\eta_1) - 1 - \frac{2\mu\mu_2}{\alpha} \right) \end{aligned} \right\} \quad (2.21')$$

Здесь

$$V = \frac{\gamma \rho v}{2 \lambda \kappa} \quad (2.23)$$

Доля кристаллической фазы η на фронте x_1 определяется из (22') :

$$\eta_1 = \eta(x_1) = \frac{\alpha}{2V} \left(\frac{x_1^2 - x_0^2}{2} - \frac{\kappa(x_1 + x_0)}{\sqrt{\omega}} \right); \quad (2.24)$$

Выражения (16), (17) для u в областях $x < x_0$ и $x > x_1$ остаются без изменений. Для окончательного разрешения задачи осталось найти x_1 и η_1 , которые определяются вторым уравнением (21') и (24). Решая эти уравнения, получим

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left(\frac{\mu_2}{\sqrt{\alpha}} + \sqrt{4V + x_0^2 - \mu_2^2 \cdot \alpha^{-1} + \frac{\alpha^2 \cdot x_0}{\sqrt{\omega}}} \right); \quad (2.25)$$

Итак, получена асимптотика решения поставленной задачи. Переходя к пределу при $\beta \rightarrow \infty$ последовательно в выражениях (21'), (25), (24), (22'), (18'), получим:

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= \frac{1}{\mu_1} + \frac{2\mu}{\alpha}; \\ x_1 &= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left(\frac{\mu_2}{\sqrt{\alpha}} + \sqrt{4V + x_0^2 - \mu_2^2 \cdot \alpha^{-1}} \right); \\ \eta(x) &= \frac{\alpha}{4V} (x^2 - x_0^2); u \equiv 0, x_0 < x < x_1; \end{aligned} \right\} \quad (2.26)$$

Полученный предел (26), (16), (17) совпадает с решением соответствующей задачи теории двухфазной зоны, см. [3].

Замечание. Следует отметить, что полученная асимптотика решения задачи с учетом объемной кристаллизации (16), (17), (18'), (21'), (22'), (25) пригодна для оценки решения при реальных значениях β . Так, если β оценить из (12)

при $\tilde{\eta} = 0,5$, $\tilde{f} = 2$, то $\omega \approx 7,5$ и если ширина переохлажденной зоны $x_1 - x_0 > 1$, то $\exp(-\sqrt{\omega}(x_1 - x_0)) = 0,1$. Поэтому сделанное предположение при получении асимптотики о малости слагаемых, содержащих $\exp$, не приводит к большой погрешности.

Аналогично можно исследовать предел решения задачи с условием $\eta = 1$ на границе раздела фаз. В случае $V > V_K$ решение такой задачи стремится к решению теории двухфазной зоны, а в случае $V < V_K$ - к решению задачи Стефана. Однако для такой постановки удобнее ввести обобщенное решение и доказать предельную теорему в общем случае.

§ 3. Асимптотическое поведение решения задачи с учетом объемной кристаллизации

Рассмотрим задачу с учетом объемной кристаллизации в общем случае (хотя здесь рассмотрен одномерный случай, все рассуждения проходят и для пространственной задачи):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(u, \eta) \frac{\partial u}{\partial x} \right) = c \rho \frac{\partial u}{\partial t} - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - F(x, t, u) \quad (3.1)$$

Здесь $F(x, t, u)$ - гладкая функция, а η определяется выражением:

$$\eta = \begin{cases} \left(\beta_0 \int_0^t f \cdot \Delta T d\tau \right)^{3/2}, & \eta \leq 1 \\ 1, & \eta > 1 \end{cases} \quad (3.2)$$

Значения β_0 и f определены выражениями (I.1), (I.2), (I.4). Возьмем, например, простые граничные условия

$$u|_r = 0 \quad (3.3)$$

и начальное условие:

$$u(x, 0) = u_0(x) \quad (3.4)$$

Граница твердой фазы определяется условием $\eta = 1$

Для задачи (I)-(4) удобно ввести обобщенное решение. Оно вводится как обычно, [9]: обобщенным решением задачи

(I)-(4) называется функция $u(x, t)$ пространства $V_2^{1,0}(Q_T)$ удовлетворяющая тождеству:

$$\iint_{Q_T} \left[\lambda(u, \eta) \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - (c_p u - \gamma p \eta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} - F(x, t, u) \cdot \varphi \right] dx dt + \int_Q c_p u_0(x) dx = 0; \quad (3.5)$$

Здесь $Q: \{l_1 \leq x \leq l_2\}$; $Q_T: \{l_1 \leq x \leq l_2; 0 \leq t \leq T\}$, φ - произвольная функция класса $W_2^{1,1}(Q_T)$, равная нулю при $t=T$. Обозначения пространств здесь такие же как и в книге [9]. Получим априорную оценку нормы обобщенного решения $u(x, t)$ в пространстве $V_2^{1,0}(Q_T)$, равномерную относительно параметра $\beta_0 > 0$. Умножая уравнение (I) на u и интегрируя его по области Q_T , получим:

$$\iint_{Q_T} \left(0,5 \cdot c_p \frac{\partial (u^2)}{\partial t} - \gamma p \frac{\partial \eta}{\partial t} u \right) dx dt + \iint_{Q_T} \lambda(u, \eta) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx dt = \int_0^T \left[\lambda \frac{\partial u}{\partial x} u \right]_{l_1}^{l_2} dt + \iint_{Q_T} F(x, t, u) u dx dt$$

Перейдем теперь здесь к неравенству. Покажем, что

$$\gamma p \iint_{Q_T} \frac{\partial \eta}{\partial t} u dx dt \leq 0; \quad (3.6)$$

Действительно, в областях, где нет переохлаждения $\partial \eta / \partial t \equiv 0$, а в переохлажденной области $\partial \eta / \partial t \geq 0$ согласно (2) и $u = -\Delta T < 0$, откуда и следует (6). Обозначая $\lambda_0 = \min \lambda(u, \eta)$, переходим к неравенству:

$$0,5 \cdot c_p \int_Q u^2 dx + \lambda_0 \iint_{Q_T} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx dt \leq 0,5 \cdot c_p \int_Q u_0^2 dx + \iint_{Q_T} F^2(x, t, u) dx dt + \int_0^T dt \int_Q u^2 dx$$

Теперь равномерная оценка получается обычным путем с использованием неравенства Гронуолла, см. [9], стр.112.

$$0,5c\rho\int_Q u^2 dx + \lambda_0 \iint_{Q_T} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx dt \leq M_1(T), \quad (3.7)$$

где $M_1(T)$ зависит только от T . Последнее неравенство приводит к оценке

$$\|u\|_{V_{2,0}} \leq M(T); \quad (3.8)$$

Если для каждого $\beta_0 > 0$ существует обобщенное решение u_{β_0} задачи (1)–(4), то оценка (8) позволяет выбрать из последовательности u_{β_0} подпоследовательность слабо сходящуюся в пространстве $V_{2,0}(Q_T)$. Пусть $\tilde{u}$ есть слабый предел такой последовательности. Так как согласно определению (2) η равномерно ограничена, то существует слабый предел $\tilde{\eta}$ подпоследовательности $\eta_{\beta_0, n}(u_{\beta_0, n})$. Оценка (8) позволяет перейти к пределу в интеграле (5). В пределе получаем тождество с функциями $\tilde{u}$ и $\tilde{\eta}$, которое совпадает с тождеством, определяющим обобщенное решение задачи Стефана, [3], § 2, т.к. $0 \leq \eta \leq 1$ согласно (2). Таким образом приходим к следующему утверждению:

Теорема. Если существует обобщенное решение задачи с учетом объемной кристаллизации (1)–(4), то при скорости объемной кристаллизации $\beta_0 \rightarrow \infty$ это решение стремится к решению соответствующей задачи теории двухфазной зоны или, другими словами, к обобщенному решению задачи Стефана, см. [3].

§ 4. Численное решение задачи с учетом объемной кристаллизации

Проанализируем возможность численного решения задачи с учетом объемной кристаллизации на том же примере направленной кристаллизации слитка. Задача сформулирована в § 2, см (2.1) - (2.4). Значения функций η и f даются выражениями (1.1) - (1.4). Задачу удобно решать в неподвижной системе координат (2.5), в которых уравнение (2.1) и условия (2.2), (2.3) принимают вид:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \alpha(u - u_0(x)) = a^{-2} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \gamma \rho \lambda^{-1} \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} + v \frac{\partial \eta}{\partial x} \right); \quad (4.1)$$

$$-\infty < x < x_1(t); \quad x_1(t) < x < \infty; \quad t > 0;$$

$$\gamma \rho (1 - \eta_-) v(t) = \lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x_1(t)+} - \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x_1(t)-} \right); \quad (4.2)$$

$$u = 0, \quad x = x_1(t);$$

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial(u - u_0)}{\partial x} = 0; \quad u(x, 0) = \varphi(x); \quad x_1(t) = z^*(t) + vt, \quad (4.3)$$

причем как показано в § 2

$$\eta = \left(\beta_0 v^{-1} \int_{x_0}^x \Delta T \left(s, t - \frac{x-s}{v} \right) [f(s)] ds \right)^{3/2}; \quad (4.4)$$

$$f(x) = v^{-1} \int_{x_0}^x \Delta T \left(s, t - \frac{x-s}{v} \right) ds. \quad (4.5)$$

Перепишем уравнение (I) с учетом первого условия (2) и выражения (2.4) в виде:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \alpha(u - u_0(x)) = a^{-2} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \gamma \rho \lambda^{-1} (1 - \eta) \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial t} + v \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial x} \right) - F(u), \quad (4.6)$$

$$\text{где } F(u) = \frac{3}{2} \frac{\gamma \rho}{\lambda} \beta_0 \cdot \eta^{1/3} [f] \Delta T \cdot \bar{\eta}(x - x_1(t)); \quad (4.7)$$

$$\bar{\eta}(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases} \quad - \text{единичная функция.}$$

Метод сглаживания функции $\bar{\eta}$ в температурном интервале Δu , применяемый при численном решении задачи Стефана в обобщенной постановке, в нашем случае не пригоден, т.к. обобщенное решение в принципе не дает переохлаждения, см. [3]. Чтобы получить переохлаждение необходимо локализовать скрытую теплоту фазового перехода вблизи фронта кристаллизации, т.е. сглаживать функцию $\bar{\eta}$ в пространственном интервале δx . Пусть $\bar{\eta}_\delta$ такая сглаженная функция. Тогда, заменяя в уравнении (6) функцию $\bar{\eta}$ сглаженной $\bar{\eta}_\delta$, получим: $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \alpha(u - u_0) =$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} \right) \left(\bar{\alpha}^2 - \gamma \rho \lambda^{-1} (1 - \eta_-) \frac{\partial \bar{\eta}_\delta}{\partial u} \right) - F(u). \quad (4.6')$$

Уравнение (4.6') аппроксимируется обычной неявной разностной схемой и решается методом прогонки. Функция $\bar{\eta}$ сглаживается простейшим способом:

$$\frac{\partial \bar{\eta}_\delta}{\partial u} = \begin{cases} \frac{1}{2\delta u}, & |x - x_1| < \delta x \\ 0, & |x - x_1| > \delta x, \end{cases} \quad (4.8)$$

здесь $\delta u = u(x_1 + \delta x) - u(x_1 - \delta x)$.

Функции η и f рассчитываются следующим образом:

$$\eta = \beta_0 \cdot v^{-1} \int_{x_0}^{x_i} \Delta T \left(s, t_{k+1} - \frac{x_i - s}{v} \right) ds; \quad (4.9)$$

$$f = v^{-1} \int_{x_0}^{x_i} \Delta T \left(s, t_{k+1} - \frac{x_i - s}{v} \right) ds \quad (4.10)$$

где $x_i = x_0 + hi$, $i = 1, 2, 3, \dots$; h - шаг сетки по x .

Расчеты велись с итерациями на каждом временном слое, т.к. функция $F(u)$ сильно нелинейная. Счет без итераций приводил к колебаниям поля и особенно функции η . Приведем результаты расчетов для вариантов $v = 1,5 v_k$ и $v = 2 v_k$, см. рис. 1 а, б. При $v = 1,5 v_k$ переохлаждение достигает 2°C , но зародыши не появляются ($f < 1$) и функция $\eta \equiv 0$. В этом случае фактически решается обычная задача Стефана в классической постановке. Для проверки точности принятого метода расчета приводим сравнение с точным решением задачи Стефана, которое для нашего случая имеет простой вид, см. [8]:

$$u(x) = u_0(x) + \frac{\gamma \rho v}{2 \lambda \sqrt{\alpha}} \exp(-\sqrt{\alpha} |x - x_1|) \quad (4.11)$$

$$x_1 = \frac{\gamma \rho v}{2 \lambda \sqrt{\alpha} K} \quad (4.12)$$

Как видно из сравнения на рис. 1а точность расчета удовлетворительна. При скорости $v = 2 v_k$ переохлаждение достигает $2,7^\circ\text{C}$; при этом возникает один зародыш ($f = 1$), а относительный объем кристаллической фазы η достигает 0,6. На рис. 1б приводится осевое распределение температуры и функции η в зоне переохлаждения. Расчеты проводились и для случая, когда граница твердой фазы определяется из условия $\eta = 1$. В этом случае в уравнении (6) исчезают члены, содержащие множитель $1 - \eta_-$. Функция $F(u)$ быстро меняется вблизи точки $x = x_1(t)$. Поэтому при расчетах была использована интерполяция функции F между точками x_n и x_{n+1} , между которыми находится граница x_1 твердой фазы. Переохлаждение ΔT , входящее в выражение для $F(u)$ в точке x_1 , где $\eta = 1$, находилось по формуле (линейная интерполяция):

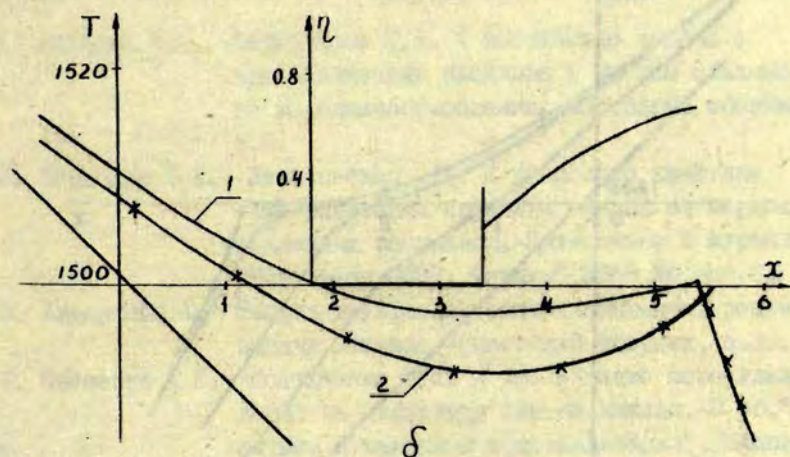
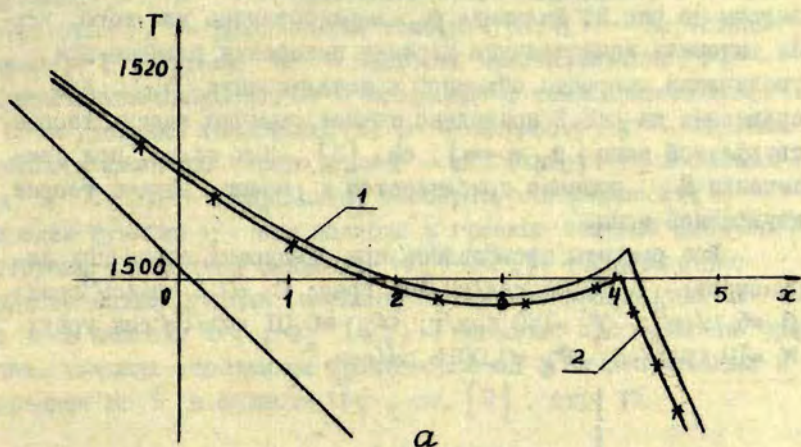


Рис. 1. Осевое распределение температуры и функции η в образце; 1 - численное решение; 2 - аналитическое решение (4.11)-(4.12), а) - $\psi = 1,5 \psi_k$; б) - $\psi = 2 \psi_k$.

$$\Delta T(x_n) = \Delta T_n + \frac{\Delta T_{n+1} - \Delta T_n}{\eta_{n+1} - \eta_n} (1 - \eta_n) \quad (4.13)$$

Результаты расчетов для различных значений β_0 приведены на рис.2. Значение β_0 варьировалось для того, чтобы выяснить качественную картину поведения решения при увеличении скорости объемной кристаллизации β_0 . Для сравнения на рис.2 приведено точное решение задачи теории двухфазной зоны ($\beta_0 = \infty$), см. [3]. Как видим, при увеличении β_0 решение приближается к решению задачи теории двухфазной зоны.

Все расчеты проводились при следующих значениях параметров: $\lambda = 0,07$ кал/см сек град; $C = 0,1$ кал/см³ град; $\rho = 5$ г/см³; $\gamma = 150$ кал/г; $\alpha_0 = 0,01$ кал/см² сек град; $K = 10$ град/см; $v_k = 0,0018$ см/сек.

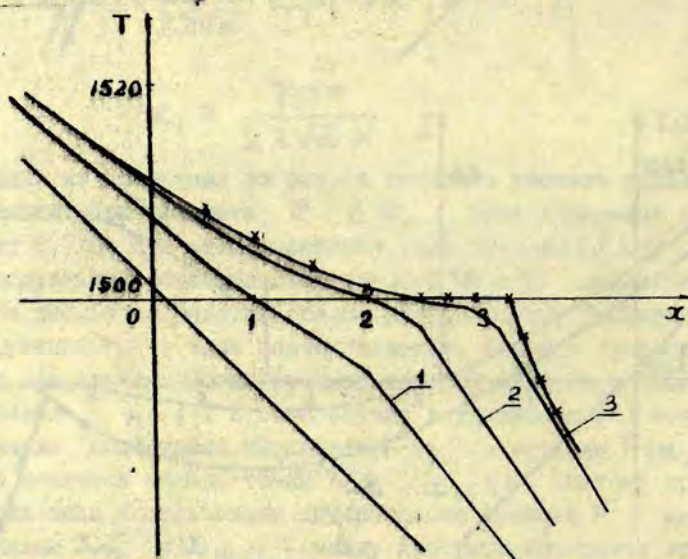


Рис.2. Численное решение задачи с условием $\eta = 1$ на границе твердой фазы; $v = 1,3 v_k$; жж - аналитическое решение задачи теории двухфазной зоны (1.9), (1.10), (1.16) из [3]; 1- $\beta_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $\beta_0 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; 3- $\beta_0 = 10^{-2}$.

Обозначения:

η - относительный объем кристаллической фазы; f - число зародышей в элементарном объеме ΔV ; $[f]$ - целая часть функции f ; J - стационарный поток зародышей; T - температура; T_e - равновесная температура; ΔT - переохлаждение; t - время; v - скорость кристаллизации; v_k - критическая скорость; λ - коэффициент теплопроводности; C - удельная теплоемкость; ρ - плотность; γ - скрытая теплота фазового перехода; α_0 - коэффициент теплообмена; $\alpha^2 = \lambda / c \rho$ - коэффициент температуропроводности; η - предел функции η при подходе к границе твердой фазы со стороны двухфазной области; $W_2^{(1)}(Q_t)$ - гильбертово пространство функций, имеющих обобщенные производные по x и t в области Q_t ; $V_2^{(1)}(Q_t)$ - банахово пространство функций, имеющих обобщенные производные по x и непрерывных в среднем по t в области Q_t , см. [9], стр. 15.

Литература

1. Авдонин Н.А., Черепанова Т.А. К постановке задачи о кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. - Настоящий сборник, с.6.
2. Борисова Л.А., Желиховская Э.Н. К вопросу о кинетике кристаллизации арсенида галлия из переохлажденных расплавов. - Приложение к журналу "Изв. вузов СССР. Физика", 1969, №5, вып. 2.
3. Авдонин Н.А. Теория двухфазной зоны и обобщенное решение задачи Стефана. - Настоящий сборник, с.39.
4. Овсиенко Д.Е., Костюченко В.П. и др. Влияние переохлаждения на структуру слитка никеля. - В сб. "Кинетика и механизм кристаллизации", Минск, "Наука и техника", 1973, с.75.
5. Холломон Д., Торнбалл Д. Успехи физики металлов, т. I, М., "Металлургиздат", 1959, с.304.

7. Хёрл Д.Т. Механизм роста металлических монокристаллов из расплава.-В кн.: Процессы роста и выращивания монокристаллов.Под ред. Н.Н.Шейталя.М., Изд-во иностранной литературы,1963, с.373.
8. Авдонин Н.А. Наличие переохлажденной зоны в тепловой модели процесса направленной кристаллизации слитка.-"Физика и химия обработки материалов". 1972, № 4.
9. Ладыженская О.А., Солонников В.А., Уральцева Н.Н., Линеинные и квазилинейные уравнения параболического типа. М., "Наука", 1967.

ТЕОРИЯ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ И ОБОБЩЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ СТЕФАНА.

Н.А.Авдонин

В работе [1] для описания кристаллизации бинарной системы была предложена так называемая теория двухфазной зоны*. Основная физическая предпосылка этой теории следующая: в случае возникновения концентрационного переохлаждения перед фронтом кристаллизации (а возможность появления такого переохлаждения была показана еще Г.П.Иванцовым, [3]) это переохлаждение мгновенно снимается благодаря быстрому росту дендритов. Таким образом вместо переохлажденной зоны будет существовать дендритная область (двухфазная зона), причем относительный объем, занятый кристаллической фазой η будет определяться тем условием, что температура в этой области равна равновесной. Физическим основанием для принятого допущения служит то обстоятельство, что при возникновении переохлаждения в жидкой фазе фронт кристаллизации становится не устойчивым. Правда, как показывают исследования устойчивости плоского фронта, неустойчивость наступает при достижении градиента в жидкой фазе некоторой критической величины $G_{кр}$, см. [12-13], однако приближенно можно считать, что условия появления двухфазной зоны наступают сразу как только возникает переохлаждение. Теория двухфазной зоны была развита В.Т.Борисовым в серии работ (см., например, [4-5]) и в настоящее время широко используется при расчетах и анализе процессов кристаллизации различных материалов. Однако эта теория развита В.Т.Борисовым при ряде упрощений. В общем случае отсутствует математическое обоснование теории. Анализ задачи теории двухфазной зоны удобно начать с более простого случая кристаллизации чистого компонента.

* Аналогичный подход предложен в работе [2].

Этот случай менее интересен в прикладном отношении, т.к. потеря устойчивости происходит при достижении значительного переохлаждения в расплаве. Однако в математическом плане этот случай дает возможность полностью исследовать задачу. Оказывается, что задача в предположениях теории двухфазной зоны в случае кристаллизации чистого расплава совпадает с обобщенной постановкой задачи Стефана, см. [6-7]. Теория обобщенного решения задачи Стефана, развитая в работах [6-7], с соответствующими изменениями распространяется на случай существования двухфазной зоны. Экономичные численные методы, развитые для решения задачи Стефана в обобщенной постановке (см., например, [II]), также пригодны для рассматриваемого случая. В работе приводятся примеры расчета двухфазной зоны.

§ I. Аналитическое исследование двухфазной зоны на примере процесса направленной кристаллизации слитка

В работе [8] при анализе задачи о направленной кристаллизации слитка были отмечены случаи возникновения переохлаждения в объеме расплава перед фронтом кристаллизации. Было показано, что при решении классической задачи Стефана, когда скрытая теплота фазового перехода выделяется на строго определенном фронте кристаллизации, неизбежно возникает переохлажденная зона перед фронтом кристаллизации, если скорость кристаллизации v превосходит критическую - v_k , рис. I, кривая I. Согласно основной предпосылке теории двухфазной зоны в этом случае переохлаждение мгновенно снимается и появляется двухфазная зона. Приведем полный анализ теории двухфазной зоны на этом простом примере. Математическую постановку задачи приведем в тех же упрощающих предположениях, что и в [8].

Температурное поле слитка в неподвижной системе координат описывается уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \rho(u - u_1(x)) = \bar{c} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + v_0 \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \rho \left(\frac{\partial p}{\partial t} + v_0 \frac{\partial p}{\partial x} \right); \quad (1.1)$$

$$-\infty < x < \infty; \quad t > 0;$$

начальными и граничными условиями:

$$u(x, 0) = \varphi(x); \quad \lim_{x \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial(u - u_1)}{\partial x} = 0; \quad (1.2)$$

Здесь: v_0 - скорость движения слитка;

$$u = T - T_e; \quad \text{где}$$

T_e - равновесная температура для чистого компонента;

$$u_1(x) = T_1(x) - T_e \quad - \text{температура печи.}$$

Для простоты $u_1(x)$ возьмем в простейшем виде:

$$u_1(x) = -\kappa x, \quad (1.3)$$

η - относительный объем, занятый кристаллической фазой. В общем случае, если допустить частичную кристаллизацию в объеме жидкой фазы, η имеет вид:

$$\eta(x, t, u) = \begin{cases} 1, & u < 0 \\ \eta_0(x, t), & u = 0; \\ 0, & u > 0 \end{cases} \quad (1.4)$$

Если допустить существование двухфазной зоны, т.е. области с температурой $T \equiv T_e$ ($u = 0$), см. рис. I., то вне этой зоны при $x < x_1$ и $x > x_2$ выполняется уравнение (I), причем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial \eta}{\partial x} \equiv 0.$$

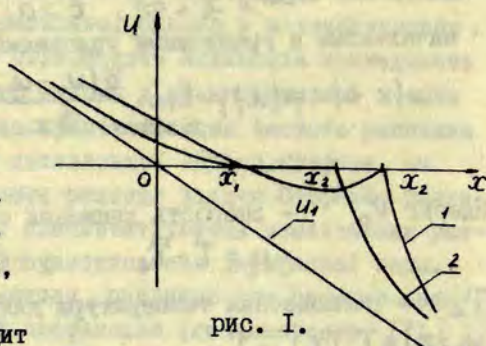


рис. I.

В двухфазной области $x_1 < x < x_2$ также выполняется общее уравнение баланса энергии, но здесь $u \equiv 0$ и уравнение (I) переходит в уравнение определяющее неизвестную функцию $\eta_0(x, t)$:

$$\gamma \rho \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial t} + v_0 \frac{\partial \eta_0}{\partial x} \right) = -\alpha_0 u_1(x); \quad (I.5)$$

На границах двухфазной области должны выполняться условия сопряжения температуры и потоков, с учетом возможности скачков функции η (сосредоточенных источников тепла), т.е. в нашем случае:

$$u|_{x=x_1-} = u|_{x=x_1+} = 0; \quad \lambda \frac{\partial u}{\partial x}|_{x=x_1-} = \gamma \rho v_0 \eta_1, \quad (I.6)$$

$$u|_{x=x_2+} = u|_{x=x_2-} = 0; \quad -\lambda \frac{\partial u}{\partial x}|_{x=x_2+} = \gamma \rho v_0 (1 - \eta_2); \quad (I.7)$$

здесь η_1 и η_2 - пределы значения функции $\eta_0(x, t)$ при подходе к точке x_1 справа и к точке x_2 слева соответственно.

Отметим сразу же, что η_1 не может быть отличной от нуля. Действительно, если $\eta_1 > 0$, то градиент температуры в жидкой зоне положителен, что возможно только при переохлаждении в жидкой зоне, слева от точки x_1 , но x_1 по определению является началом двухфазной зоны

и, следовательно, переохлаждения быть не может.

С учетом сказанного задача (I)-(2), (5)-(7) корректно поставлена в том смысле, что число условий совпадает с числом неизвестных.

Действительно, уравнение (I) в областях $x < x_1$ и $x > x_2$ и условия (2), (6), (7) определяют функцию $u(x, t)$ и точки x_1 и x_2 . Функция же $\eta_0(x, t)$ определяется уравнением (5) и ее значением в точке x_1 , $\eta(x_1, t) = \eta_0 = 0$ (в случае существования двухфазной зоны в начальный момент естественно необходимо задать $\eta_0(x, 0)$). Подчеркнем здесь, что значение $\eta_0(x_2, t) = \eta_2$ определяется решением поставленной задачи. Это значит, что величина скачка η в конце двухфазной зоны не должна задаваться, а определяется условиями задачи.

Приведем здесь решение указанной задачи с учетом возможности существования двухфазной зоны в квазистационарном случае. В этом случае (все коэффициенты уравнений принимаем постоянными) в областях $x < x_1$, $x > x_2$ уравнение (I) примет вид:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} - \alpha(u - u_1(x)) = 0, \quad (\text{I.I}')$$

Функция $\eta_0(x)$ определяется уравнением

$$\lambda^{-1} \gamma \rho v_0 \frac{\partial \eta_0}{\partial x} = -\alpha u_1(x), \quad x_1 \leq x \leq x_2 \quad (\text{I.5}')$$

Условия (6), (7) и второе условие (2) остаются прежними с учетом того, что $\eta_1 = 0$. Здесь введены обозначения:

$$2\mu = \bar{c} v_0 \lambda^{-1}; \quad \alpha = \alpha_0 \lambda^{-1}. \quad (\text{I.8})$$

Решение задачи (I'), (5') с условиями (2), (3), (6), (7) легко выписывается:

$$u(x) = u_1(x) + \frac{2\mu\kappa}{\alpha} + \kappa(x_1 - 2\mu\alpha^{-1}) \exp[\mu(x - x_1)], \quad x < x_1, \quad (\text{I.9})$$

$$u(x) = u_1(x) + \frac{2\mu\kappa}{\alpha} + \kappa(x_2 - 2\mu\alpha^{-1}) \exp[\mu_2(x - x_2)], \quad x > x_2 \quad (I.10)$$

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \frac{2\mu}{\alpha} + \frac{1}{\mu_1}; \\ x_2 &= \frac{2\mu}{\alpha} + \frac{1}{\mu_2} [1 - 2V(1 - \eta_2)]; \\ \eta_0(x) &= \frac{\alpha}{4V} (x^2 - x_1^2), \end{aligned} \right\} \quad (I.11)$$

$$\text{здесь: } V = \frac{\gamma\rho v_0}{2\lambda\kappa}; \mu_1 = \mu + \sqrt{\mu^2 + \alpha}; \mu_2 = \mu - \sqrt{\mu^2 + \alpha}. \quad (I.12)$$

Значение $\eta_2 = \eta_0(x_2)$ получается из выражения для $\eta_0(x)$:

$$\eta_2 = \frac{\alpha}{4V} (x_2^2 - x_1^2). \quad (I.13)$$

Значения x_2 и η_2 находятся из совместного решения уравнения (I.13) и второго уравнения (II):

$$x_2 = \alpha^{-1} (\sqrt{4V\alpha + x_1^2 \alpha^2 - \mu_2^2} + \mu_2); \quad (I.14)$$

$$1 - \eta_2 = -\frac{\mu_2}{2\alpha v_0} \sqrt{4V\alpha + x_1^2 \alpha^2 - \mu_2^2}. \quad (I.15)$$

Выражения (I.10), (I.11), (I.14), (I.15) дают полное решение задачи.

Проанализируем решение для случая малого $\mu = 0,5 \text{ cpr } v_0 \lambda^{-1}$.

Для практических скоростей кристаллизации ($v_0 \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ см/сек) значение μ много меньше α и им можно пренебречь. Итак, для $\mu = 0$ будем иметь $\mu_1 = \sqrt{\alpha}$; $\mu_2 = -\sqrt{\alpha}$ и

$$\left. \begin{aligned} x_2 &= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} (2\sqrt{V} - 1); \quad x_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}; \\ 1 - \eta_2 &= \frac{1}{\sqrt{V}}; \\ x_2 - x_1 &= \frac{2\sqrt{V} - 1}{\sqrt{\alpha}}; \end{aligned} \right\} \quad (I.16)$$

Формулы (I.16) дают значения начала и конца двухфазной зоны, ширины двухфазной зоны $x_2 - x_1$ и величины скачка плотности кристаллической фазы $1 - \eta_2$ в конце двухфазной зоны. Следует учесть, что при $\mu = 0$ значение константы V совпадает с относительной скоростью кристаллизации v_0/v_k , где $v_k = 2\lambda\kappa/\gamma\rho$, см. [8].

Итак, при $V = \frac{v_0}{v_k} = 1$ длина двухфазной зоны $x_2 - x_1 = 0$. Естественно, что при $V < 1$ точки x_1 и x_2 совпадают и длина двухфазной зоны также равна нулю. Величина скачка плотности кристаллической фазы $1 - \eta_2 = 1$. Таким образом при $v_0 \leq v_k$ двухфазная зона отсутствует и мы имеем дело с обычной классической задачей Стефана. При $v_0 > v_k$ появляется двухфазная зона, причем с увеличением V ширина двухфазной зоны увеличивается, скачок плотности уменьшается, как $V^{-1/2}$. Отметим, что величина скачка плотности уменьшается очень медленно; так, при $v_0 = 2v_k$ $1 - \eta_2 = 0,7$, при $v_0 = 4v_k$, $1 - \eta_2 = 0,5$. Чтобы выяснить как меняется двухфазная зона и величина скачка плотности при больших значениях v_0 следует рассмотреть асимптотику при $V \rightarrow \infty$ ($\mu \rightarrow \infty$). Приближенно имеем:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= 2\mu; \mu_2 = -\frac{\alpha}{2\mu}; \\ x_2 - x_1 &\approx \frac{V\alpha}{2\mu^2} \approx \frac{1}{0,5 \bar{c}^2 \cdot v_k \cdot v_0} \approx 0\left(\frac{1}{V}\right); \\ 1 - \eta_1 &\approx \frac{1}{2V} \end{aligned} \right\} \quad (I.17)$$

Последние выражения показывают, что при $v_0 \rightarrow \infty$ ширина зоны вновь уменьшается и стремится к нулю, как v_0^{-1} , а величина $1 - \eta_2$ стремится к нулю, как $1/2V$. Следует отметить, что асимптотика при больших v_0 фактически не имеет реального смысла, т.к. реализуется при скоростях $v_0 \approx 10^3$ см/сек, так что этот последний анализ носит чисто качественный характер.

§ 2. Обобщенное решение в случае существования двухфазной зоны

Решение задачи теории двухфазной зоны не допускает переохлаждения. Вместо переохлажденной зоны существует двухфазная зона-область с температурой $T \equiv T_e$, см. рис. I. Обобщенное решение задачи Стефана, введенное в работах

[6 - 7], также не допускает переохлаждения, т.к. в обобщенной постановке задачи требуется, чтобы любое множество точек с температурой $T = T_e$ было множеством точек фазового перехода. Было бы естественно рассматривать задачу теории двухфазной зоны как обобщенную постановку задачи Стефана в смысле работ [6-7]. Однако при построении теории обобщенного решения вводится требование, чтобы мера множества точек, где $T = T_e$, была равна нулю, см. [6-7], исключающее существование двухфазной зоны. Это требование является искусственным. Покажем ниже, что теория обобщенного решения распространяется и на случай существования двухфазной зоны. Для простоты рассмотрим случай одномерной задачи, хотя все рассуждения верны и для многомерных задач. Пусть в области $Q\{l_1 \leq x \leq l_2; 0 \leq t \leq T\}$ температурное поле $u = T - T_e$ описывается уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\eta) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + A(\eta)u + F(x, t, u) = \bar{c}(\eta) \frac{\partial u}{\partial t} - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Мы ограничиваемся рассмотрением важного на практике частного случая зависимости коэффициентов только от функции η , хотя все рассмотрения справедливы в более общем случае зависимости коэффициентов от пространственных координат и времени, см. [7]. Функция η в общем случае имеет вид:

$$\eta(u) = \begin{cases} 0, & u > 0; \\ \eta_0(x, t), & u = 0; \\ 1, & u < 0. \end{cases} \quad (2.2)$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda(\eta) &= \lambda_{\tau} \cdot \eta + \lambda_{ж} (1 - \eta) \\ \bar{c}(\eta) &= c_{\tau} \eta + c_{ж} (1 - \eta) \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

Коэффициенты теплопроводности и объемной теплоемкости приняты равными осредненным коэффициентам по твердой и жидкой фазам. Вводя функции:

$$v(u) = \int_{u_0}^u \lambda(\eta(z)) dz \quad (2.4)$$

$$a(x, t, u) = \int_{u_0}^u \bar{c}(\eta(z)) dz - \gamma p \eta(u); \quad (2.5)$$

перепишем уравнение (I) в виде:

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (A(\eta) \cdot u) = F(x, t, u); \quad (2.1')$$

Задачу рассматриваем в области $Q \{l_1 < x < l_2, 0 < t < T\}$, которая состоит из областей Q_1 , где $u > 0$; Q_2 , $u = 0$ и Q_3 , где $u < 0$, см. рис. 2. Начальные и граничные условия зададим в виде:

$$u|_{\Gamma} = u_1(t); \quad (2.6)$$

$$a|_{t=0} = a_1(x); \quad (2.7)$$

Начальное условие (7) означает, что вне области $u = 0$ задается значение функции $u(x, 0) = u_1(x)$, а в области, где $u \equiv 0$, задается функция $\eta_0(x, 0) = \eta_1(x)$.

Обобщенным решением задачи (I), (6), (7) называются ограниченные измеримые функции $u(x, t)$, $\eta_0(x, t)$, удовлетворяющие интегральному тождеству:

$$\iint_Q \left(v \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - A u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + a \frac{\partial \varphi}{\partial t} + F(x, t, u) \varphi \right) dx dt -$$

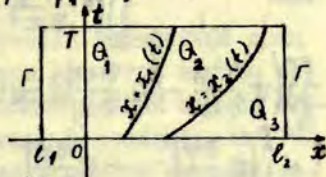


рис. 2.

$$- \int_{\Gamma} v(u_1(t)) \frac{\partial \varphi}{\partial x} dt + \int_{l_1}^{l_2} a_1(x) \varphi(x, 0) dx = 0; \quad (2.8)$$

где φ — гладкая функция, равная нулю на границе Γ и при $t = T$. Согласно теории двухфазной зоны функция $u(x, t)$ определяется уравнением (I') в областях Q_1 и Q_3 и условиями (6), (7), а функция $\eta_0(x, t)$ уравнением

$$\frac{\partial a}{\partial t} = F(x, t, 0), \quad (2.9)$$

в области Q_2 , где $u \equiv 0$. На границах области Q_2 выполняются условия:

$$u|_{x_1^-} = u|_{x_1^+} = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial x}|_{x_1^-} = \frac{\partial u}{\partial x}|_{x_1^+}; \quad (2.10)$$

$$u|_{x_2^-} = u|_{x_2^+} = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial x}|_{x_2^-} - \frac{\partial u}{\partial x}|_{x_2^+} = \gamma \rho (1 - \eta_2) \frac{dx_2}{dt}; \quad (2.11)$$

$$\eta_0(x, t)|_{x_1^+} = 0; \quad (2.12)$$

ТЕОРЕМА. Классическое решение $u(x, t)$, $\eta_0(x, t)$ задачи (I'), (6), (7), (9) теории двухфазной зоны является обобщенным решением. Надо показать, что функции $u(x, t)$, $\eta_0(x, t)$, удовлетворяющие уравнениям (I'), (9) и условиям (6), (7), удовлетворяют интегральному тождеству (8). Умножим уравнения (I'), (9) на гладкую функцию φ , равную нулю, на Γ и при $t = T$, и проинтегрируем соответственно по областям Q_1, Q_2, Q_3 . Производя интегрирование по частям в областях Q_1, Q_2, Q_3 и складывая получившиеся интегралы, получим:

$$\begin{aligned} & \iint_Q \left(v \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - A u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + a \frac{\partial \varphi}{\partial t} + F \varphi \right) dx dt - \\ & - \iint_{Q_1} \left(v \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - A u \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx dt + \int_{\ell_2} a_1(x) \varphi(x, 0) dx - \int_{\Gamma} v \frac{\partial \varphi}{\partial x} dt + \\ & + \int_0^T \left(v \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{x_2(t)^-} - v \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{x_2(t)^+} \right) dt + \int_0^T \left\{ \left(\left[\lambda \frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x_2(t)^+} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{dx_2}{dt} [a]_{x_2^-} \right) \varphi(x_2, t) + \left(\left[\lambda \frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x_1(t)^+} - \frac{dx_1}{dt} [a]_{x_1^-} \right) \varphi(x_1, t) \right\} dt \end{aligned}$$

Последний интеграл равен нулю в силу условий (I0)-(II) и определения функции a , (5). Учитывая, что $u \equiv 0$, а $v = \text{const}$ в области Q_2 , найдем

$$\iint_{Q_2} \left(v \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - A u \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx dt = \int_0^T \left[v \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right]_{x_1(t)+}^{x_2(t)-} dt = \int_0^T \left[v \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right]_{x_1(t)-}^{x_2(t)+} dt.$$

Таким образом приходим к тождеству (8).

Доказательство теорем существования и единственности обобщенного решения, приведенное, например, в работе О.А.Олейник [7], проходит без изменения для рассматриваемого случая. Действительно, при доказательстве единственности все рассуждения проходят и для случая существования области Q_2 с $u \equiv 0$, а доказанная там единственность функции $a(x, t, u)$ означает единственность $u(x, t)$ там, где $u \neq 0$ и единственность функции $\eta_0(x, t)$ там, где $u \equiv 0$. Получение априорных оценок норм в пространстве $W_2^{1,1}(Q)$ также не зависит от существования области Q_2 , а функция $\eta_0(x, t)$ получается как слабый предел последовательности $\eta^n(u^n(x, t))$, где u^n — равномерно сходящаяся подпоследовательность решений уравнения с гладкими коэффициентами, а $\eta^n(u)$ — сглаженная функция η . Так как предельные функции $\tilde{u}(x, t), \tilde{\eta}(u(x, t))$ удовлетворяют интегральному тождеству (8), то они и являются искомым решением.

Рассмотрение решения задачи теории двухфазной зоны как обобщенного решения задачи Стефана является вполне естественным. Действительно, если с самого начала задачу Стефана ставить как задачу, не допускающую переохлаждения; то в случае $\bar{v} > v_k$ не существует классического решения задачи Стефана, [8]. Введение обобщенного решения задачи Стефана в этом случае является естественным расширением класса решений задачи. Обобщенное решение существует и единственно и им является решение задачи теории двухфазной зоны. Т.о. в рассматриваемом случае расширение класса решений вполне оправдано и носит определенный физический смысл. Именно, обобщенное решение в случае $\bar{v} > v_k$ описывает двухфазную зону (дендритная область) и распределе-

ние плотности кристаллической фазы η в ней.

§ 3. Примеры численного расчета двухфазной зоны

Доказательство существования обобщенного решения дает одновременно и эффективные методы решения задачи. Наиболее эффективным и широко распространенным методом решения является метод сглаживания коэффициентов, предложенный О.А.Олейник, [7]. В сочетании с хорошо обоснованной устойчивой разностной схемой этот метод дает эффективный аппарат получения решения, [11][9]. Для уравнения (2.1) единственно разрывной функцией является η и ее сглаживание приводит к сглаживанию всех коэффициентов уравнения.

Покажем, что указанный метод численного решения задачи дает хорошие результаты и в случае существования двухфазной зоны. Рассмотрим пример направленной кристаллизации, т.е. задачу (I.1) - (I.3). Функцию η аппроксимируем простейшим образом:

$$\eta_{\delta}(u) = \begin{cases} 1, & u < -\delta \\ -\frac{u-\delta}{2\delta}, & -\delta \leq u \leq \delta \\ 0, & u > \delta \end{cases} \quad (3.1)$$

Опыт показывает, что такая аппроксимация вполне достаточна при численной реализации задачи, [9]. Задачу (I.1)-(I.3) решаем с применением обычной неявной разностной схемы. Как показано в § I, при $v > v_k$ существует двухфазная зона. Приведем пример расчета для случая $v_0 = 2 v_k$. Значения остальных параметров следующие:

$$\gamma = 100 \text{ кал/г}; \quad \bar{c} = 0,5 \text{ кал/г.град}; \quad \rho = 5 \text{ г/см}^3; \\ \alpha = 0,14; \quad v_k = \frac{2\lambda_k}{\gamma\rho} = 0,0028 \text{ см/сек}; \quad k = 10^\circ\text{C/см}; \quad T_e = 1500.$$

В этом случае, как показывает аналитическое решение, будет

существовать обширная двухфазная зона шириной $x_2 - x_1 \approx 35$ см. На рис. 3 приведено осевое распределение температуры T и распределение относительной плотности твердой фазы $\eta_0(x)$ в квазистационарном случае. Численное решение приведено для различных значений интервала сглаживания δ ; функция $\eta_0(x)$ находится как предел сглаженных функций $\eta_\delta(u_\delta(x))$. Как видим численное решение уже при $\delta = 2^\circ\text{C}$ дает хорошее приближение двухфазной зоны и распределения функции $\eta_0(x)$. Отмеченное на рис. 3 ухудшение точности при дальнейшем уменьшении интервала δ связано с величиной пространственной сетки. При уменьшении интервала δ необходимо дальнейшее уменьшение шага сетки Δx . Крупная же сетка приводит к тому, что на границе x_2 выделяется только часть скрытой теплоты, соответствующей скачку плотности $1 - \eta_2$. Отметим, что значение функции $\eta_0(x)$ и величина скачка плотности $1 - \eta_2$ считаются весьма точно (погрешность не превосходит 4% от номинала для случая $\delta = 2^\circ\text{C}$) несмотря на т.н. "размазывание" скрытой теплоты в интервале 2δ . Следует подчеркнуть, что члены с первой производной по x в уравнении (I.1) следует **аппроксимировать разностью** с шагом назад $du/dx \approx (u(x_i) - u(x_{i-1}))/h$ в соответствии со схемой Годунова для уравнений гиперболического типа. Действительно, при наличии двухфазной зоны уравнение (I.1) вырождается в уравнение гиперболического типа в этой области (см. (I.5)) и любая другая **аппроксимация** приводит к колебаниям функции $u(x)$ и $\eta_0(x)$ *.

Приведем еще пример расчета задачи при существовании двухфазной зоны в **двумерном** случае. Постановка задачи та же, что и в предыдущем примере, только для осесимметричного круглого слитка радиуса R . Объемные источники в этом

* Расчеты одномерной задачи проведены мл.н.сотр. Вычислительного центра Латвийского университета им.П.Стучки И.Э.Кояло, см. отчет /10/.

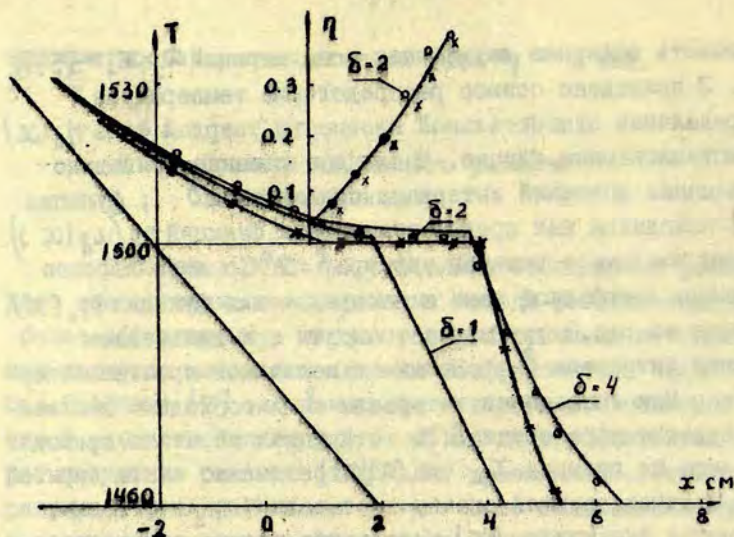


Рис.3. Распределение температуры и функции η в образце; одномерная задача; $\times \times$ - аналитическое решение; — - численный расчет при различных δ .

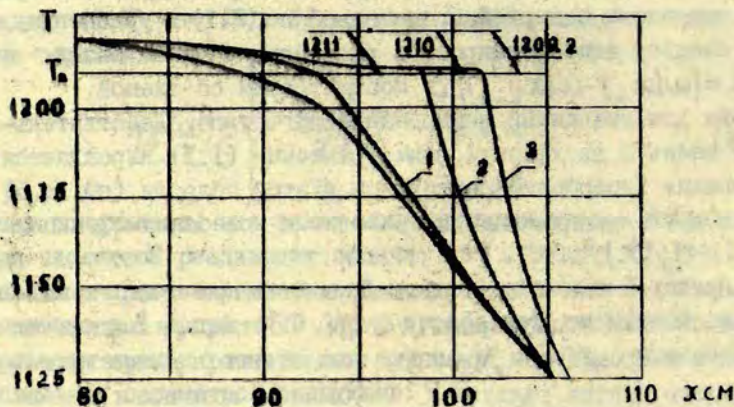


Рис.4. Осевое распределение температуры на поверхности и вид изотермы в слитке германия; 1- $\nu=0,66 \cdot 10^{-3}$ см/сек; 2- $\nu=0,33 \cdot 10^{-2}$ см/сек; 3- $\nu=0,66 \cdot 10^{-2}$ см/сек.

случае отсутствуют, а условие на поверхности слитка принято следующее, см. [9] :

$$\lambda \frac{\partial u}{\partial z} = -\sigma \epsilon (T^4 - T_1^4(x)), \quad (3.2)$$

При разностной аппроксимации задачи применена схема продольно-поперечной прогонки, которая, как известно, является одной из экономичных разностных схем, см. [9]. Приведем пример расчета для слитка германия. Значения констант следующие:

$\lambda_{\tau} = 0,041$; $\lambda_{ж} = 0,15 \frac{\text{кал.}}{\text{см.сек.град.}}$; $\gamma = 110 \frac{\text{кал.}}{\text{г.}}$; $\rho = 5,3 \frac{\text{г.}}{\text{см}^3}$; $R = 0,75 \text{ см.}$;

$T_e = 1209^\circ \text{К.}$; $\kappa = 6,28 \frac{\text{град.}}{\text{см.}}$; $c = 0,1 \frac{\text{кал.}}{\text{г.град.}}$; $v_k = 0,0022 \text{ см/сек.}$

На рис. 4 представлено осевое распределение температуры на поверхности слитка для скорости кристаллизации $v_0 = 0,3 v_k$, $1,5 v_k$, $3 v_k$.

Для случая $v = 1,5 v_k$ даны также изотермы в области двухфазной зоны. Интервал "размазывания" $\delta = 2^\circ \text{С.}$

Как видим описанный численный метод дает хорошие результаты при расчетах двухфазной зоны и в случае двумерной задачи.

О б о з н а ч е н и я :

- T - температура; T_e - равновесная температура;
- $T_1(x)$ - температура поверхности муфеля (печи);
- λ - коэффициент теплопроводности; $\bar{c}$ - объемная теплоемкость; ρ - плотность;
- x - пространственная координата; t - время;
- α_0 - коэффициент теплообмена;
- κ - температурный градиент на муфеле;
- η - относительный объем кристаллической фазы;
- $1-\eta$ - сечение жидкой фазы;
- γ - удельная скрытая теплота фазового перехода;
- v_0 - скорость движения слитка (скорость прохода);
- v - скорость кристаллизации;
- v_k - критическая скорость кристаллизации;

- $V = v_0 / v_k$ - относительная скорость;
 x_1, x_2 - точки начала и конца двухфазной зоны;
 η_1, η_2 - значения относительной плотности кристаллической фазы в начале и конце двухфазной зоны;
 $\lambda_T, \lambda_{жс}$ - коэффициент теплопроводности твердой и жидкой фаз, соответственно;
 $\lambda(\eta)$ - усредненный коэффициент теплопроводности;
 σ - константа Стефана-Больцмана;
 ε - степень черноты;
 $W_2^{1,1}(Q)$ - гильбертово пространство функций, имеющих обобщенные производные по x и t в области Q .

Л и т е р а т у р а

1. Борисов В.Т., Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости.- ДАН СССР, 1961, т.136, № 3.
2. Лют М.К., Кузьминская С.Б., О затвердевании бинарных сплавов в интервале температур.- Физика металлов и металловедение, 1961, т.11, вып.6.
3. Иванцов Г.П., Диффузионное переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава.- ДАН СССР, 1951, т.81, № 2.
4. Борисов В.Т., Виноградов В.В., Духин А.И., и др. О применимости теории квазиравновесной двухфазной зоны к описанию кристаллизации слитка.- "Изв.АН СССР, сер.Металлы", 1971, № 6.

5. Отчет ЦНИИ Чермет по теме: "Исследование процессов, связанных с формированием слитка и фазовыми превращениями в металлических сплавах", № гос.регистрации 70007282, 1973.
6. Каменомостская С.Л., О задаче Стефана.- Мат.зб., 1961, т. 53, № 4.
7. Олейник О.А., Об одном методе решения общей задачи Стефана.-ДАН СССР, 1960, т.135, № 5.
8. Авдонин Н.А., Наличие переохлажденной зоны в тепловой модели процесса направленной кристаллизации слитка.- Физика и химия обработки материалов, 1972, № 4.
9. Авдонин Н.А., Мартузан Б.Я., Пыленкова Э.Н., Фридман Т.С. Решение тепловой задачи, связанной с процессом направленной кристаллизации слитков.-Латвийский Математический ежегодник, 1970, № 7.
10. Отчет Вычислительного центра ЛГУ им.П.Стучки по теме № 164 за 1973 г., № гос.регистрации 71045043. Рига, 1973.
11. Самарский А.А., Моисеенко Б.Д. Экономичная схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана.-Журнал вычислительной математики и математической физики, 1965, т.5, № 5.
12. Маллинз В., Секерка Р. Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава.-В сб."Проблемы роста кристаллов", "Мир", М., 1968.
13. Чернов А.А. Устойчивость плоского фронта роста при анизотропной поверхностной кинетике.-В сб."Механизм и кинетика роста кристаллов", ч.II, Ереван, 1972.

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С УЧЕТОМ
КИНЕТИКИ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИ-
ЗАЦИИ

Н.А.Авдонин

Классический (или Стефановский) подход к описанию процесса кристаллизации становится неудовлетворительным, если в объеме расплава или раствора возникает переохлаждение. Известно, что если переохлаждение достигает некоторой критической величины, то либо возникают дендриты, либо в объеме жидкой фазы начинается объемное зарождение и рост равноосных кристаллов. Необходимое обобщение классической постановки задачи должно включать учет указанных факторов. Ниже постановка задачи с учетом объемного зародышеобразования, данная в [1] для случая чистого расплава, обобщается на случай бинарной системы. В случае дендритного роста необходимое обобщение задачи дает известная теория двухфазной зоны В.Т.Борисова [2].

Однако в работах В.Т.Борисова исследован только частный случай отсутствия диффузии в жидкой фазе, см. [3], [4]. Ниже приводится корректная постановка задачи в общем случае. Показана возможность введения обобщенного решения для случая кристаллизации бинарной системы.

Общей постановке задачи предпослел анализ решения термо-диффузионной задачи в классической постановке на модельном примере направленной кристаллизации.

§ I. Анализ решения термо-диффузионной задачи на
модельном примере направленной кристаллизации
слитка

Рассмотрим одномерную модель процесса направленной кристаллизации слитка в установившемся режиме, [5]. Классическая постановка задачи предполагает, что кристаллизация происходит на определенной поверхности при температуре равной равновесной, $T = T_e$. В системе координат, связанной с фронтом кристаллизации $x^*(t)$,

$$x = x - x^*(t); t, \quad (1.1)$$

установившийся режим процесса направленной кристаллизации (в схематизации, принятой в [5]) описывается системой уравнений и условий:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 2\mu \frac{\partial T}{\partial x} - \alpha(T - T_1(x+x_1)) = 0; \quad -\infty < x < \infty; \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \quad -\delta < x < 0; \quad (1.3)$$

$$-\gamma \rho \lambda^{-1} \cdot v = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0+} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0-}; \quad (1.4)$$

$$\partial C / \partial x = (1-m) \cdot \nu \cdot C, \quad x=0; \quad (1.5)$$

$$T = T_e = T_A - f_l(C), \quad x=0; \quad (1.6)$$

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial(T - T_1)}{\partial x} = 0; \quad C|_{x=-\delta} = C_0; \quad (1.7)$$

$$T_1(y) = T_A - \kappa y; \quad (1.8)$$

Здесь

$$2\mu = \bar{c} \lambda^{-1} \cdot v; \quad \alpha = \alpha_0 \lambda^{-1}; \quad \nu = D^{-1} \cdot v; \quad (1.9)$$

$T_e = T_A - f_l(C)$ - уравнение линии ликвидус диаграммы фазового равновесия. Ниже будем считать, что

$$T_e = T_A - \alpha_e \cdot C; \quad \alpha_e = \text{const.} \quad (1.10)$$

$m = C_3/C_2 = \alpha_2/\alpha_3$ - коэффициент равновесного распределения; κ - температурный градиент на муфеле печи; x_1 - положение границы раздела фаз относительно координаты печи. Считаем, что концентрация C описывается уравнением диффузии (3) в пределах пограничного концентрационного слоя δ , величина которого определяется характером конвекции в растворе $\ddagger$. Диффузией в твердой фазе пренебрегаем. Кроме того, ради сокращения записи решения будем считать все теплофизические константы постоянными и одинаковыми в твердой и жидкой фазах.

Выпишем решение задачи (2) - (8):

$$T(x) = T_1(x+x_1) + 2\mu\kappa\alpha^{-1} + \frac{\gamma\rho v}{2\lambda\sqrt{\mu^2+\alpha}} \exp(\mu x - \sqrt{\mu^2+\alpha}(x)) \quad (1.11)$$

$$C(x) = C_0 \frac{1 + (m^{-1} - 1) \exp(vx)}{1 + (m^{-1} - 1) \exp(-v\delta)} \quad (1.12)$$

Положение границы раздела фаз x_1 определяется условием (6);

$$x_1 = \frac{2\mu}{\alpha} + \frac{\gamma\rho v}{2\lambda\kappa\sqrt{\mu^2+\alpha}} + \frac{\alpha_2 C_0}{\kappa \cdot m (1 + (m^{-1} - 1) \exp(-v\delta))} \quad (1.13)$$

Найдем условие, при котором возникает переохлаждение. Пусть

$$u(x) = T(x) - T_e = T(x) - T_A + \alpha_2 C(x), \quad x \leq 0; \quad (1.14)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{du}{dx} = & -\kappa \frac{\gamma\rho v}{2\lambda} \frac{\mu + \sqrt{\mu^2+\alpha}}{\sqrt{\mu^2+\alpha}} \exp[(\mu + \sqrt{\mu^2+\alpha})x] + \\ & + \frac{1-m}{m} \frac{\alpha_2 \cdot v \cdot C_0 \exp(vx)}{1 + (m^{-1} - 1) \exp(-v\delta)} \end{aligned} \quad (1.15)$$

$\ddagger$ Об оценках величины δ - см. работу [6].

Так как $u(0) = 0$, а производная u'_x возрастает, то момент возникновения переохлаждения перед фронтом кристаллизации ($u(x) < 0, x < 0$) определяется условием $u'_x(0) > 0$. Условие это приводит к неравенству:

$$v > v_k \equiv \kappa \left(\frac{\gamma \rho}{2\lambda} \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 + \alpha}}{\sqrt{\mu^2 + \alpha}} + \frac{(m^{-1} - 1) \alpha_\ell C_0}{D(1 + (m^{-1} - 1) \exp(-\gamma \delta))} \right)^{-1}; \quad (I.16)$$

Выражение в правой части неравенства (16) слабо зависит от v , поэтому можно считать, что (16) определяет критическое значение скорости v_k , при котором возникает переохлаждение. Отметим один частный случай, когда $\mu \ll 1$, а δ - достаточно велико. Этот случай имеет место при технологических скоростях v и когда конвекцией в жидкой фазе можно пренебречь. Неравенство (16) упрощается:

$$v > v_k \equiv \kappa \left(\frac{\gamma \rho}{2\lambda} + (m^{-1} - 1) \alpha_\ell D^{-1} C_0 \right)^{-1}; \quad (I.16')$$

Отметим, что в случае кристаллизации чистого расплава $\bar{v}_k = 2\lambda\kappa/\gamma\rho$, [5]. В рассматриваемом случае критическая скорость v_k значительно меньше и во многих случаях кристаллизации бинарных систем v_k будет определяться вторым слагаемым в (16'), т.е. диффузионным членом. На рис. I представлена качественная картина кристаллизации слитка. При $v < v_k$ направленная кристаллизация протекает без переохлаждения, рис. I, а. Если $v > v_k$ возникает зона диффузионного переохлаждения, рис. I, б. Если же $v > \bar{v}_k$ перед фронтом кристаллизации наблюдается и диффузионное и термическое переохлаждение, рис. I, в.

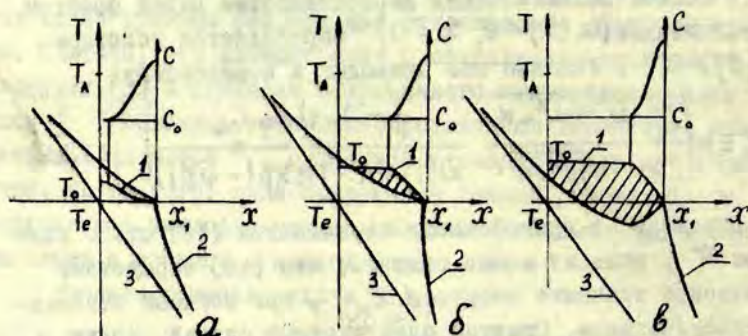


Рис. I. Осевое распределение температуры и концентрации в образце; 1 - равновесная температура; 2 - температура образца; 3 - температура печи; а) - $v < v_k$; б) - $v > v_k$; в) - $v > \bar{v}_k = 2\lambda_k / \gamma\rho$.

§ 2. Общая постановка задачи

При общем описании кристаллизации бинарной системы будем исходить из классической постановки задачи; фронт кристаллизации определяется равновесными условиями, и на нем выполняются условия баланса энергии и массового баланса. Если перед фронтом кристаллизации возникает переохлаждение, допускается возможность объемной кристаллизации. Относительный объем кристаллической фазы $\eta(\Delta T)$ в элементе общего объема ΔV определяется кинетикой объемной кристаллизации. Пусть $\lambda(\eta)$ и $\bar{c}(\eta)$ - коэффициенты теплопроводности и объемной теплоемкости, осредненные по жидкой и твердой фазам

$$\lambda(\eta) = \lambda_{\text{т}} \cdot \eta + \lambda_{\text{ж}} (1 - \eta); \quad \bar{c}(\eta) = c_{\text{т}} \cdot \eta + c_{\text{ж}} (1 - \eta); \quad (2.1)$$

$\mathcal{D}(T, c)$ - коэффициент диффузии в жидкой фазе; диффузией в твердой фазе пренебрегаем. Тогда температурное поле T

описывается единым уравнением во всей системе:

$$\operatorname{div}(\lambda(\eta) \operatorname{grad} T) = \bar{c} \frac{\partial T}{\partial t} - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - F(x, t); \quad (2.2)$$

Концентрация C удовлетворяет уравнению материального баланса в жидком сечении $1-\eta$ раствора, [2], [7]:

$$\operatorname{div}(\partial(T, C)(1-\eta) \operatorname{grad} C) = \frac{\partial(1-\eta) \cdot C}{\partial t} + \kappa C \frac{\partial \eta}{\partial t}; \quad (2.3)$$

Если сформировалась граница раздела фаз, то на этой границе должны выполняться условия:

$$\gamma \rho (1-\eta) v_n = \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{\varphi_t-} - \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{\varphi_t+}; \quad (2.4)$$

$$\partial \frac{\partial C}{\partial n} = -(1-m) \cdot C \cdot v_n; \quad (2.5)$$

$$T|_{\varphi_t-} = T|_{\varphi_t+} = T_e = T_A - f_e(C); \quad (2.6)$$

Здесь v_n - скорость перемещения границы по направлению нормали, ориентированной в сторону твердой фазы; φ_t- , φ_t+ - пределы при подходе к границе раздела фаз φ_t со стороны твердой и жидкой фаз соответственно.

На внешних границах системы должны выполняться обычные граничные условия. Если в начальный момент времени имеется переохлажденная область, начальное условие должно включать в себя задание функции η в этой области:

$$\eta(x, 0) = \eta_0(x); T(x, 0) = T_0(x); C(x, 0) = C_0(x); \quad (2.7)$$

В случае диаграммы фазового равновесия с эвтектикой при достижении концентрации на границе раздела фаз φ_t+ эвтектической C_3 условие (5) следует заменить условием

$$C|_{\varphi_t+} = C_3; \quad (2.5')$$

Условие (6) переходит тогда в условие:

$$T|_{\varphi_t^-} = T|_{\varphi_t^+} = T_s \quad (2.6)$$

Относительный объем твердой фазы η определяется характером процессов, происходящих в объеме переохлажденного раствора. Это либо объемное зародышеобразование - зарождение и рост равноосных кристаллов в объеме раствора, либо дендритный рост в случае возникновения неустойчивости. Ниже остановимся на определении функции η , исходя из учета указанных факторов.

§ 3. Учет кинетики объемного зародышеобразования

Кинетика зародышеобразования в бинарном сплаве будет описываться классическим уравнением, имеющим такой же вид, как и в случае чистого расплава, [1], если считать, что атомы обеих компонент неразличимы. Функция f распределения числа зародышей по размерам n удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\rho(n) \frac{\partial f}{\partial n} - \dot{n} f \right], \quad n_0 < n < n_1; \quad t > 0; \quad (3.1)$$

и условиям на границах, см. [1]:

$$f = f_c, \quad n = n_0; \quad \frac{\partial f}{\partial n} = 0, \quad n = n_1; \quad (3.2)$$

Здесь

$$\dot{n} = \rho(n) \cdot \left(\frac{q \Delta T}{KT^2} - \frac{2}{3} \frac{(36 \pi V^2)^{1/3}}{KT} \cdot \frac{\sigma}{n^{1/3}} \right), \quad (3.3)$$

$$\rho(n) = \nu_0 \exp\left(-\frac{u}{KT}\right) n^{2/3} = \rho_0 n^{2/3}; \quad (3.4)$$

причем $\Delta T = T_e - T$, а равновесная температура T_e определяется уравнением линии ликвидус

$$T_e = T_A - f_c(C) \quad (3.5)$$

Зная распределение числа зародышей по размерам в элементе объема ΔV находим относительный объем кристаллической фазы:

$$\eta(\Delta T, t) = N_1^{-1} \int_{n_0}^{n_1} f(n, \Delta T, t) n dn; \quad (3.6)$$

N_1 - число атомов в объеме ΔV .

Однако для правильного описания кинетики роста зародышей в широких пределах размеров необходимо учесть влияние теплоотвода и диффузии вблизи поверхности растущих кристаллов. В выражении (3) для скорости $\dot{r}$ ΔT имеет смысл переохлаждения на поверхности растущего зародыша, в то время как в общей постановке задачи § 2 определяются лишь средняя температура T в элементарном объеме ΔV и средняя концентрация C в сечении жидкой фазы. Связь между средним переохлаждением ΔT_0 в объеме ΔV и переохлаждением ΔT на поверхности растущих кристаллов можно найти, решая термо-диффузионную задачу для отдельного зародыша. Рассмотрим рост отдельного зародыша сферической формы в объеме переохлажденного раствора. Необходимо решить систему уравнений

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha^{-2} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad z_1 < z < \infty; \quad t > 0; \quad (3.7)$$

$$\mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad z_1 < z < z_1 + \delta; \quad t > 0, \quad (3.8)$$

при условиях на поверхности кристалла $z_1(t)$:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = -\gamma \rho \dot{z}_1(t), \quad z = z_1(t); \quad (3.9)$$

$$\mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial z} = -(1-m) \dot{z}_1(t) C, \quad z = z_1(t); \quad (3.10)$$

$$\Delta T = T_e - T = T_\infty - f_c(C) - T, \quad z = z_1(t); \quad (3.11)$$

Начальные условия определяются заданием среднего перео-

хлаждения ΔT_0 в объеме ΔV :

$$T(\tau, 0) = T_0; C(\tau, 0) = C_0; \tau_1(0) = \tau_0 \quad (3.12)$$

Переохлаждение ΔT на поверхности зародыша связано со скоростью роста условием (3). Задачу (7)-(12) решим приближенно в условиях метода смены стационарных состояний. Предполагается, что возмущение температурного и концентрационного полей распространяется на определенные расстояния R и δ от растущей поверхности. Пусть

$$R = m_1(\tau_1 - \tau_0); \delta = m_2(\tau_1 - \tau_0); \quad (3.13)$$

Для тепловой задачи известна оценка $m_1 \approx 5-6$, см. [1]. δ - величина диффузионного пограничного слоя. В пределах указанных областей поля температуры и концентрации полагаются стационарными. Введя координаты

$$s = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_1 - \tau_0}, \quad t \quad (3.14)$$

выпишем стационарную задачу:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial s^2} + \left(\frac{2(\tau_1 - \tau_0)}{(\tau_1 - \tau_0)s + \tau_0} + \bar{\alpha}^2(\tau_1 - \tau_0)\dot{\tau}_1 s \right) \frac{\partial T}{\partial s} = 0; \quad (3.15)$$

$$1 < s < m_1 + 1;$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial s^2} + \left(\frac{2(\tau_1 - \tau_0)}{(\tau_1 - \tau_0)s + \tau_0} + \bar{D}^2(\tau_1 - \tau_0)\dot{\tau}_1 s \right) \frac{\partial C}{\partial s} = 0; \quad (3.16)$$

$$1 < s < m_2 + 1;$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial s} = -\gamma \rho(\tau_1 - \tau_0) \cdot \dot{\tau}_1, \quad s = 1; \quad (3.17)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial s} = - (1 - m)(\tau_1 - \tau_0) \cdot \dot{\tau}_1 \cdot C, \quad s = 1; \quad (3.18)$$

$$T = T_0, \quad s = 1 + m_1; \quad C = C_0, \quad s = 1 + m_2; \quad (3.19)$$

Решение задачи (15)-(19) легко находится, если считать, что размер начального зародыша r_0 бесконечно мал. Выпишем значения температуры и концентрации на поверхности зародыша (т.е. при $s=1$):

$$T = T_0 + \gamma r \lambda^{-1} \cdot z_1 \cdot \dot{z}_1 \int_1^{1+m_1} \exp\left(-\bar{D}^{-1} z_1 \cdot \dot{z}_1 \frac{s^2-1}{2}\right) s^{-2} ds; \quad (3.20)$$

$$C = C_0 \left(1 - \bar{D}^{-1} (1-m) z_1 \cdot \dot{z}_1 \int_1^{1+m_2} \exp\left(-\bar{D}^{-1} z_1 \cdot \dot{z}_1 \frac{s^2-1}{2}\right) s^{-2} ds\right); \quad (3.21)$$

Приближенную оценку T получим, сохраняя лишь первый член разложения $\exp$ в (20) (это соответствует предположению линейности температуры в пределах области влияния):

$$T \approx T_0 + \gamma r \lambda^{-1} \frac{m_1}{1+m} z_1 \cdot \dot{z}_1 \quad (3.20')$$

Считая, что m_2 мало оценим интеграл в (21):

$$\begin{aligned} J &= \int_1^{1+m_2} \exp\left(-\bar{D}^{-1} z_1 \cdot \dot{z}_1 \frac{s^2-1}{2}\right) \frac{ds}{s^2} = \int_0^{m_2} \exp\left(-\bar{D}^{-1} z_1 \cdot \dot{z}_1 \left(1 + \frac{u}{2}\right) u\right) \frac{du}{(1+u)^2} \approx \\ &\approx \int_0^{m_2} \exp\left(-\bar{D}^{-1} z_1 \cdot \dot{z}_1 u\right) du = \bar{D} (z_1 \cdot \dot{z}_1)^{-1} (1 - \exp(-\bar{D}^{-1} z_1 \cdot \dot{z}_1 m_2)). \end{aligned}$$

Учитывая полученную оценку, найдем приближенное значение концентрации C на поверхности кристалла:

$$C = C_0 \Delta^{-1}; \quad \Delta = 1 - (1-m)(1 - \exp(-\bar{D}^{-1} \delta \cdot \dot{z}_1)); \quad (3.21')$$

Подставляя найденные значения T и C в (5), получим искомую связь переохлаждения ΔT на поверхности кристалла с переохлаждением ΔT_0 в объеме раствора;

$$\Delta T = \Delta T_0 - (f_c (\Delta^{-1} C_0) - f_c (C_0)) - \gamma r \lambda^{-1} \frac{m_1}{1+m} z_1 \cdot \dot{z}_1; \quad (3.22)$$

Это дает необходимую поправку для скорости $\dot{r}$. Учитывая, что

$$\tau_1 = \left(\frac{3Vn}{4\pi} \right)^{1/3}; \quad \dot{\tau}_1 = \frac{1}{3} \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{2/3} \cdot n^{-1/3} \cdot \dot{n}; \quad (3.23)$$

найдем:

$$\dot{n} = \frac{a_1 (\Delta T_0 - f_e (\Delta^{-1} C_0) + f_e (C_0)) - b_1 \cdot n^{-1/3}}{1 + C_1 \cdot n^{1/3}} n^{2/3} \quad (3.24)$$

Здесь

$$a_1 = \frac{P_0 q}{KT^2}; \quad b_1 = \frac{2P_0(36\pi V^2)^{1/3}}{3KT} \sigma; \quad c_1 = \alpha_1 \frac{m_1}{1+m_1} \frac{1}{3} \frac{\gamma p}{\lambda} \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{2/3}; \quad (3.25)$$

Учет теплоотвода дает такую же поправку для скорости $\dot{n}$, как и в случае кристаллизации чистого расплава, см. (2, 13), [1]. Влияние этой поправки проанализировано в [1]. Влияние диффузии вблизи поверхности кристалла сводится к уменьшению эффективного переохлаждения; вместо ΔT_0 в формулу (24) входит

$$\Delta T_{эф} = \Delta T_0 - (f_e (\Delta^{-1} C_0) - f_e (C_0)) \quad (3.26)$$

К сожалению, в это последнее выражение входит $\dot{n}$, см. (21'). Поэтому расчеты по формуле (24) необходимо вести с использованием итераций. Однако можно проанализировать в каких пределах влияет указанная поправка. При малых значениях скорости $\dot{\tau}_1$ можно считать $\exp(-\Delta^{-1} \delta \cdot \dot{\tau}_1) \approx 1$, так что $\Delta \approx 1$. В этом случае влияние диффузии вблизи границы пренебрежимо мало. Если же $\dot{\tau}_1$ велико, то пренебрегая слагаемым $\exp(-\Delta^{-1} \delta \cdot \dot{\tau}_1)$, в выражении (21') для Δ получим $\Delta \approx m$. Тогда

$$\Delta T_{эф} = \Delta T_0 - f_e (m^{-1} C_0) + f_e (C_0) = T_A - T_0 - f_3 (C_0) = T_3 - T_0.$$

Это максимально возможное влияние учета диффузии у поверхности зародыша.

Оценку относительного объема кристаллической фазы η

получим из расчета роста отдельных зародышей без учета их взаимодействия так же, как и в работе [1] для чистого расплава. Учитывая (24), (26), получим:

$$\eta = \left(\beta_0 \int_0^t \Delta T_{эф} [f] d\tau \right)^{3/2}, \quad (3.27)$$

Здесь

$$\beta_0 = \frac{2(m_1+1)}{m_1} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{\lambda}{\gamma \rho} \approx \frac{5\lambda}{\gamma \rho} \quad (3.28)$$

$[f]$ - целая часть функции числа зародышей f , причем

$$f = \int_0^t \mathcal{J}(\Delta T_{эф}) d\tau \quad (3.29)$$

Стационарный поток зародышей $\mathcal{J}$ дается известным выражением:

$$\mathcal{J}(\Delta T) = A \exp\left(-\frac{B}{\Delta T^2}\right), \text{ где} \quad (3.30)$$

$$A = P_0 N_1 \frac{(36\pi V^2)^{1/6} \sigma^{1/2}}{\sqrt{6\pi kT}}; \quad B = \frac{16\pi V^2 T}{Kq^2} \sigma^3; \quad (3.31)$$

§ 4. Теория двухфазной зоны

В случае дендритного роста относительный объем кристаллической фазы η определяется в рамках развитой Борисовым теории двухфазной зоны. Согласно основной предпосылке этой теории переохлаждение, возникающее в жидкой зоне, мгновенно снимается, благодаря росту дендритов. Вместо переохлажденной области появляется двухфазная область, в пределах которой требуется, чтобы

$$\Delta T = T_e - T = T_A - f_c(C) - T \equiv 0; \quad (4.1)$$

Это условие однозначно определяет функцию η в пределах двухфазной области. Действительно, условие (I) выражает

концентрацию C через температуру T , поэтому можно считать, что уравнение (2.3) в общей постановке задачи определяет функцию η при заданной C . Это уравнение первого порядка относительно функции η . Для однозначного определения η требуется ее задание в начале двухфазной области. Можно показать, что в начале двухфазной зоны необходимо задавать $\eta = 0$. В противном случае, т.е. если $\eta = \eta_0 > 0$, перед началом двухфазной зоны неизбежно возникает переохлаждение (это следует из рассмотрения условий баланса тепла и массы в начале двухфазной зоны). Следует подчеркнуть, что в общей постановке задачи не требуется задания η в конце двухфазной зоны.

Остановимся вначале на анализе задачи в частном случае $D = 0$, исследованном В.Т.Борисовым [3]. В этом случае уравнение (2.3) разрешается относительно η :

$$\eta = 1 - \exp\left(-\int_{C_0}^C \frac{dC}{(1 - m(C) \cdot C)}\right) \quad (4.2)$$

и задача сводится к решению одного уравнения (2.2). Учитывая соотношение (I), можно считать, что η является заданной функцией T . Для полного определения этой функции необходимо задать температуру конца двухфазной зоны.

Борисов, [4] полагает эту температуру равной температуре эвтектики T_e , температуре точки минимума T_m диаграммы фазового равновесия или температуре плавления T_8 чистого компонента в соответствующих случаях диаграмм фазового равновесия, см.рис.2.

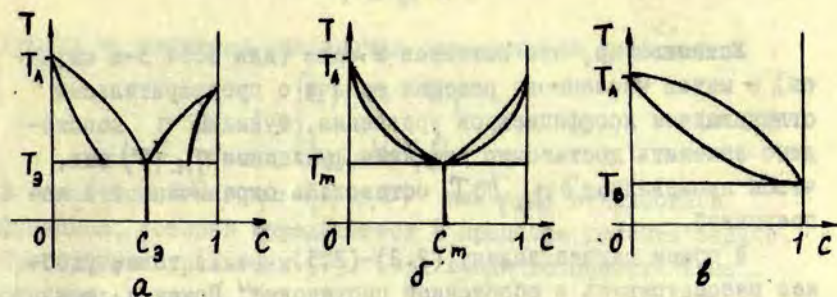


Рис. 2.

Таким образом, задача сводится к решению уравнения

$$\operatorname{div}(\lambda(\eta) \operatorname{grad} T) = \frac{\partial a}{\partial t} - F(x, t); \quad (4.3)$$

с соответствующими начальными и граничными условиями, причем a является однозначно определенной монотонно возрастающей функцией T :

$$a(T) = \bar{c} T - \gamma \rho \eta \quad (4.4)$$

$$\eta(T) = \begin{cases} 0, & T > T_0 \\ 1 - \exp\left(-\int_{c_0}^c \frac{dc}{(1-m(c))C}\right), & T_0 < T < T_0 \\ 1, & T < T_0; \quad (i = 1, 2, 3); \end{cases} \quad (4.5)$$

Здесь $T_1 = T_3$; $T_2 = T_m$; $T_3 = T_0$; $T_0 = T_A - f_0(c_0)$.

Таким образом, задача в рассмотренном случае отличается от случая кристаллизации чистого компонента, см. [8] только видом функции $\eta(T)$. Но для такого вида функции η остаются справедливыми теоремы существования и единственности обобщенного решения, [8]. Не составляют исключения и случаи особенностей производной функции η в точках T_m и T_0 , отмеченные В.Т.Борисовым [4], т.к. при таких особенностях теория обобщенного решения остается в силе.

Естественно, что остается в силе (для всех 3-х случаев) и метод численного решения задачи с предварительным сглаживанием коэффициентов уравнения. Функцию η необходимо заменить достаточно гладкими функциями $\eta_n(T)$ так, чтобы производная $\partial \eta_n / \partial T$ оставалась ограниченной и непрерывной.

В общем случае задачу (2.2)-(2.5), (4.1) также удобнее рассматривать в обобщенной постановке. Покажем, как можно ввести обобщенное решение для термо-диффузионной задачи (для простоты рассмотрим одномерный случай). Пусть область $Q_{t_1} \{l_1 \leq x \leq l_2; 0 \leq t \leq t_1\}$ состоит из трех частей - Q_1, Q_2, Q_3 . Q_1 - область, занятая жидкой фазой; Q_2 - двухфазная область; Q_3 - область, занятая твердой фазой. Формально можно считать, что уравнения теплопроводности и диффузии выполняются в каждой из этих областей:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\eta) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \bar{c} \frac{\partial T}{\partial t} - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - F(x, t); \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D(T, C) (1 - \eta) \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial ((1 - \eta) C)}{\partial t} + \kappa C \frac{\partial \eta}{\partial t}; \quad (4.7)$$

Уравнение (7) в области твердой фазы, где $\eta = 1$ вырождается в тождество, и поэтому не определяет функции C в этой области. Для определенности будем считать, что концентрация в твердой фазе равна концентрации C_φ на границе областей Q_2 и Q_3 . На границе областей Q_2 и Q_3 выполняются условия (2.4), (2.5) и условия непрерывности функций T и C . Введем новую неизвестную функцию u (считаем, что $f_e(C) = \alpha_e \cdot C$):

$$u = T - T_e = T - T_A + \alpha_e \cdot C; \quad (4.8)$$

Уравнение (6) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\eta) \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \alpha_e \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\eta) \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \bar{c} \frac{\partial u}{\partial t} - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - \alpha_e \bar{c} \frac{\partial C}{\partial t} - F; \quad (4.9)$$

Теперь η является однозначно определенной функцией u :

$$\eta(u) = \begin{cases} 0, & u > 0; \\ 1, & u < 0; \end{cases} \quad (4.10)$$

В области $u \equiv 0$ $\eta = \tilde{\eta}(x, t)$ является неизвестной функцией, которая определяется в процессе решения задачи. Преобразуем уравнения (7), (9), введя вспомогательные функции:

$$v = \int_{u_0}^u \lambda(\eta(s)) ds; \quad (4.11)$$

$$a = \bar{c}u - \gamma \rho \eta(u) - \bar{c} \alpha_e C; \quad (4.12)$$

$$b = (1 - \eta) \cdot \psi(C); \quad \psi(C) = \exp\left(\int_{C_0}^C \frac{dC}{C(1 - m(C))}\right). \quad (4.13)$$

Тогда

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \lambda(\eta(u)) \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \bar{c} \left(\frac{\partial u}{\partial t} - \alpha_e \frac{\partial C}{\partial t} \right) - \gamma \rho \frac{\partial \eta}{\partial t};$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\psi(C)}{C(1 - m)} \left((1 - \eta) \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \eta) C \frac{\partial(1 - \eta)}{\partial t} \right)$$

и уравнения (9), (7) преобразуются к виду:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \alpha_e \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\eta) \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial a}{\partial t}, \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{b \cdot \partial(u, C)}{C(1 - m)} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \partial(u, C) \cdot (1 - \eta) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\psi(C)}{C(1 - m)} \right) \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial t} \quad (4.15)$$

Рассмотрим первую краевую задачу для системы (14), (15) с однородными граничными условиями. Начальные условия должны включать задание функции η :

$$T(x, 0) = T_0(x); \quad C(x, 0) = C_0(x); \quad \tilde{\eta}(x, 0) = \eta_0(x). \quad (4.16)$$

Предположим, что существуют гладкие общие границы областей $Q_1, Q_2 - x_1(t)$ и $Q_2, Q_3 - x_2(t)$. На границе $x_1(t)$ выполняются условия непрерывности функций и потоков, на границе $x_2(t)$ условия баланса (2.4), (2.5). Проинтегрируем уравнения (14), (15) по областям Q_1, Q_2, Q_3 , предварительно помножив их на гладкие функции φ_1 и φ_2 , равные нулю на внешней границе области Q_t и при $t=t_1$. Сложив получившиеся равенства, получим:

$$\begin{aligned} & \iint_{Q_{t_1}} \left(v \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \alpha_c \lambda(\eta) \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + a \varphi_1 \right) dx dt + \int_{e_1}^{e_2} a_0 \varphi_1(x, 0) dx + \\ & + \int_0^{t_1} \left\{ \left[\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \alpha_c \frac{\partial c}{\partial x} \right) \varphi_1 \right]_{x_1}^{x_1^-} + \left[\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \alpha_c \frac{\partial c}{\partial x} \right) \varphi_1 \right]_{x_2}^{x_2^-} \right\} dt + \\ & + \int_0^{t_1} \left\{ \left[v \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_1^+} + \left[v \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right]_{x_2}^{x_2^+} + [a \varphi_1]_{x_1}^{x_1^+} \frac{dx_1}{dt} + [a \varphi_1]_{x_2}^{x_2^+} \frac{dx_2}{dt} \right\} dt = 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \iint_{Q_{t_1}} \left(\frac{\partial b}{\partial c(1-m)} \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} - \partial(1-\eta) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varphi(c)}{c(1-m)} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \varphi_2 - b \varphi_2 \right) dx dt + \\ & + \int_{e_1}^{e_2} b_0 \varphi_2(x, 0) dx + \int_0^{t_1} \left\{ \left[\frac{\partial b}{\partial c(1-m)} \frac{\partial c}{\partial x} \varphi_2 \right]_{x_1}^{x_1^-} + \left[\frac{\partial b}{\partial c(1-m)} \frac{\partial c}{\partial x} \varphi_2 \right]_{x_2}^{x_2^-} \right\} dt + \\ & + \int_0^{t_1} \left\{ \left[b \varphi_2 \right]_{x_1}^{x_1^+} \frac{dx_1}{dt} + \left[b \varphi_2 \right]_{x_2}^{x_2^+} \frac{dx_2}{dt} \right\} dt = 0; \end{aligned}$$

Здесь $a_0 = a$, $b_0 = b$, при $t=0$; $[\varphi(x)]_{x_1}^{x_2} = \varphi(x_1) - \varphi(x_2)$.

Все подстановки на границах x_1 и x_2 уничтожаются в силу непрерывности функций и потоков на границе x_1 и в силу условий (2.4), (2.5) на границе x_2 . Получаем

тождества, которые можно положить в основу определения обобщенного решения:

$$\iint_{Q_t} \left(v \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \alpha_0 \lambda \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + a \varphi_1 \right) dx dt + \int_{\ell_1}^{\ell_2} a_0 \varphi_1(x, 0) dx = 0; \quad (4.17)$$

$$\iint_{Q_t} \left(\frac{\partial b}{\partial C(1-m)} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} - \partial(1-\eta) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\psi(C)}{C(1-m)} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \varphi_2 - b \varphi_2 \right) dx dt + \int_{\ell_1}^{\ell_2} b_0 \varphi_2(x, 0) dx = 0; \quad (4.18)$$

Ограниченные измеримые функции $u, \eta_0(x, t)$ и функцию C класса $W_2^{1,0}(Q_{t_1})$, удовлетворяющие тождествам (17), (18), назовем обобщенным решением задачи (6), (7), (2.4), (2.5), (2.6).

Можно показать, что система (7), (9) является параболической по И.Г.Петровскому. Для решения этой системы можно применить метод, основанный на предварительном сглаживании коэффициентов уравнений. Фактически сглаживать необходимо только функцию $\eta(u)$ в окрестности точки $u=0$. Доказательству существования обобщенного решения задачи будет посвящена отдельная публикация.

Обозначения:

T - температура; C - концентрация компонента В; $T_1(x)$ - температура печи; T_e - температура равновесия; T_ℓ, T_s - температура ликвидуса и солидуса соответственно; T_A, T_B - температура плавления чистого компонента А, компонента В соответственно; C_ℓ, C_s - концентрация на линиях ликвидуса и солидуса; $m = C_s / C_\ell$ - коэффициент равновесного распределения; λ - коэффициент теплопроводности; $\bar{c}$ - объемная теплоемкость; ρ - плотность; γ - скрытая удельная теплота фазового перехода; v - скорость кристаллизации; v_n - нормальная составляющая скорости кристаллизации; δ - толщина диффузионного пограничного слоя; α_0 - коэффициент теплообмена; ∂ - коэффициент

диффузии; ν_0 - частота колебаний атомов у поверхности зародыша; U - энергия активации диффузии через границу раздела фаз; K - константа Больцмана; V - объем одной частицы; σ - поверхностное натяжение; q - скрытая теплота плавления на одну частицу; n - число частиц в одном зародыше; N_1 - число частиц в объеме ΔV ; $\alpha^2 = \lambda / \bar{c}$ - коэффициент температуропроводности; $W_2^{1/2}(\theta_t)$ гильбертово пространство функций, имеющих обобщенные производные по x в области G_t .

Литература

1. Авдонин Н.А., Черепанова Т.А. К постановке задачи о кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. - Настоящий сборник, с.6.
2. Борисов В.Т. Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости. - ДАН СССР, 1961, т.136, № 3.
3. Борисов В.Т., Виноградов В.В., Духин А.И. и др. О применимости теории квазиравновесной двухфазной зоны к описанию кристаллизации слитка. - "Изв.АН СССР, сер. Металлы", 1971, № 6.
4. Отчет ЦНИИ-Чермет "Исследование процессов, связанных с формированием слитка и фазовыми превращениями в металлических сплавах", № гос.регистрации 70007282,М, 1973.
5. Авдонин Н.А. Наличие переохлажденной зоны в тепловой модели процесса направленной кристаллизации слитка, "Физика и Химия обработки материалов", 1972, № 4.
6. Авдонин Н.А., Лурия А.А., Смирнов В.А., Титюник Л.И. Исследования колебаний фронта кристаллизации и примеси в термодиффузионной задаче о кристаллизации слитков, В об. "Тепло- и массоперенос", Минск, 1972, т.8, с.239.
7. Лихт М.К., Кузьминская С.Б. О затвердевании бинарных сплавов в интервале температур. - "Физика металлов и металловедение, 1961, т.II, вып.6.
8. Авдонин Н.А. Теория двухфазной зоны и обобщенное решение задачи Стефана. - Настоящий сборник, с.39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА В ДВУМЕРНОМ СЛУЧАЕ

М. В. Кояло

В работе [1] была исследована одномерная модель процесса направленной кристаллизации слитка в квазистационарном случае и показано, что при скорости кристаллизации $v > v_k$ перед фронтом кристаллизации возникает переохлажденная зона. Причина ее появления физически очевидна: скрытая теплота фазового перехода не успевает отводиться от фронта. В двумерном случае возможность появления переохлаждения становится далеко не очевидной: линия раздела фаз может принимать такие формы, чтобы обеспечить достаточный теплоотвод от этой поверхности. Очевидно, что исследование двумерного случая в аналитическом виде чрезвычайно сложно. В работе ставится цель численного анализа решения двумерной задачи. Как и в работе [1], это делается на модели направленной кристаллизации слитка. Рассмотрим осесимметрический случай. Упрощенно процесс направленной кристаллизации можно представить так: в печи сопротивления, имеющей форму длинной цилиндрической трубы (муфеля), поступательно движется цилиндрический слиток радиусом R с постоянной скоростью v . Будем считать, что на муфеле печи температура известна. Для определения температурного поля слитка будем рассматривать задачу Стефана, записанную в координатах, связанных с движущимся слитком.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = c \rho \frac{\partial u}{\partial t} \quad \begin{matrix} 0 < r < R \\ -\infty < z < +\infty \\ t > 0 \end{matrix} \quad (I)$$

$$u(r, z, 0) = T_1(z) \quad (2)$$

$$-\lambda \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=R} = \varepsilon \sigma \left[(u+273)^4 - (T_1(z+vt))^4 \right] \quad (3)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial (u - T_1(z+vt))}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

$$\gamma \rho \frac{\partial F}{\partial t} - \left[\lambda \operatorname{grad} u \Big|_{F=0} - \lambda \operatorname{grad} u \Big|_{F=0}, \operatorname{grad} F \right] = 0 \quad (5)$$

$$u|_F = T_n \quad (6)$$

где $F(z, x, t) \equiv u(z, x, t) - T_n = 0$ - уравнение границы раздела фаз, причем предполагаем, что оно разрешено относительно x в виде: $x - x^*(z, t) = 0$, $x^*(z, t)$ - положение границы раздела фаз.

В пространственном случае для нахождения обобщенного решения задачи Стефана, как правило, применяется метод сглаживания коэффициентов уравнения, предложенный Олейник [2]. Однако обобщенное решение в принципе не допускает переохлаждения, т.к. любая точка с температурой плавления T_n должна являться точкой фазового перехода. Целью настоящей работы является исследование возможности переохлаждения. Для этой цели задачу следует ставить в классической постановке, т.е. постановке, которая по существу допускает переохлаждение. В этом плане идея "выпрямления фронтов", [3] является наиболее приемлемой при постановке и решении двумерной задачи. Этот метод в принципе может дать переохлаждение, т.к. положение границы раздела фаз становится фиксированным. Однако предложенный в работе [3] численный метод не достаточно обоснован: отсутствует обоснование метода расчета граничных условий с кривой производной и границы раздела фаз.

В задаче (I)-(6) сделаем замену переменных:

$$\begin{cases} x' = z - s(z, t) + vt \\ z' = z \\ t' = t \end{cases} \quad (7)$$

$s(z, t)$ - положение границы раздела фаз в системе координат, связанной с неподвижной печью; тогда $z^*(z, t) = s(z, t) - vt$. Тогда дифференциальные операторы примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z'} - \frac{\partial s}{\partial z'} \frac{\partial}{\partial x'} \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x'} \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t'} - \left(\frac{\partial s}{\partial t'} - v \right) \frac{\partial}{\partial x'} \end{aligned} \quad (8)$$

В результате замены переменных задача запишется так:
(опуская знак')

$$\lambda \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - 2\lambda \frac{\partial s}{\partial z} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \lambda \left[1 + \left(\frac{\partial s}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\lambda}{z} \frac{du}{\partial z} + \quad (9)$$

$$\begin{aligned} &+ \left[-\lambda \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} - \frac{\lambda}{z} \frac{\partial s}{\partial z} - c\rho v + c\rho \frac{\partial s}{\partial t} \right] \frac{\partial u}{\partial x} = c\rho \frac{\partial u}{\partial t} \\ u(z, x, 0) &= T_1 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial s}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{z=0} = 0 \quad (11)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial x} (u - T_1) = 0 \quad (12)$$

$$-\lambda \frac{\partial u}{\partial z} + \lambda \frac{\partial s}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{z=R} = \varepsilon \sigma [(u + 273)^4 - (T_1 + 273)^4] \quad (13)$$

$$\gamma p \frac{\partial z}{\partial t} = \lambda \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial z} \right)^2 \right] \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right]_{x=0+} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial z} \right) \Big|_{x=0-} + \gamma p v \quad (I4)$$

$$z(\tau, 0) = 0 \quad (I5)$$

Обратим внимание, что коэффициенты уравнения усложнились, в краевом условии появилась "косая" производная. Зато в новых координатах граница раздела фаз становится прямой $x=0$.

Будем решать задачу (9)-(I5) конечно-разностным методом, точнее, методом расщепления, как указано в работе [4], стр.35. Для того, чтобы применить метод прогонки, необходимо взять конечную область изменения координаты x :

$-A < x < A$, так чтобы условие (I2) выполнялось с достаточной точностью. Пусть на $[0, R]$ взята равномерная сетка с шагом h , а на $[-A, A]$ равномерная сетка с шагом ℓ . Обозначим $R/h = M$, $2A/\ell = L$. Пусть шаг по времени τ . Возьмем следующую конечно-разностную аппроксимацию задачи:

$$\begin{aligned} & \lambda \frac{u_{i+1,j}^{k+1/2} - 2u_{ij}^{k+1/2} + u_{i-1,j}^{k+1/2}}{h^2} + \frac{\lambda}{h\ell} \frac{u_{i+1,j}^{k+1/2} - u_{i-1,j}^{k+1/2}}{2h} = c\rho \frac{u_{ij}^{k+1/2} - u_{ij}^k}{\tau} + \\ & + 2\lambda \frac{z_i^k - z_{i-1}^k}{h} \frac{u_{i+1,j+1}^k - u_{i-1,j+1}^k - u_{i+1,j-1}^k + u_{i-1,j-1}^k}{4h\ell}; \\ & \lambda \left[1 + \left(\frac{z_i^k - z_{i-1}^k}{h} \right)^2 \right] \frac{u_{ij+1}^{k+1} - 2u_{ij}^{k+1} + u_{ij-1}^{k+1}}{\ell^2} + \\ & + \left[-\lambda \frac{z_{i+1}^k - 2z_i^k + z_{i-1}^k}{h^2} - \frac{\lambda}{h\ell} \frac{z_{i+1}^k - z_{i-1}^k}{2h} - c\rho v + \right. \\ & + c\rho \frac{z_i^{k+1} - z_i^k}{\tau} \left. \right] \frac{u_{ij+1}^{k+1} - u_{ij-1}^{k+1}}{2\ell} = c\rho \frac{u_{ij}^{k+1} - u_{ij}^{k+1/2}}{\tau} + \\ & + 2\lambda \frac{z_i^k - z_{i-1}^k}{h} \frac{u_{i+1,j+1}^{k+1/2} - u_{i-1,j+1}^{k+1/2} - u_{i+1,j-1}^{k+1/2} + u_{i-1,j-1}^{k+1/2}}{4h\ell}, \\ & i = 1, 2, \dots, M-1; j = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (I6)$$

В силу симметрии $\frac{\partial s}{\partial z}|_{z=0} = 0$ в (II). Аппроксимируя это условие на полушаре, получим краевое условие:

$$u_{0j}^{k+1/2} = u_{1j}^{k+1/2} \quad j = 1, 2, \dots, L-1 \quad (17)$$

Линеаризуя правую часть в (13), получим условие:

$$-\lambda \frac{u_{mj}^{k+1/2} - u_{m-1j}^{k+1/2}}{h} + \lambda \frac{3_m^k - 3_{m-1}^k}{h} \frac{u_{mj+1}^k - u_{mj-1}^k}{2e} =$$

$$= \varepsilon \sigma [(u_{mj}^{k+1/2} + 273)(u_{mj}^k + 273)^3 - (T_1 + 273)^4] \quad (18)$$

Заметим, что второе слагаемое с "косой" производной взято с предыдущего временного слоя.

Если взять температуру на печи равной $T_1(x) = -ax + T_n$ где x - координата в системе, связанной печью, то условие (12) в конечных разностях запишется так:

$$u_{i0}^{k+1} = u_{i1}^{k+1} + ae$$

$$u_{iL-1}^{k+1} = u_{iL}^{k+1} + ae \quad (19)$$

Учитывая, что $\frac{\partial u}{\partial z}|_{x=0} = \frac{\partial u}{\partial z}|_{x=0-} = 0$, условие Стефана

выпишем так:

$$\gamma \rho \frac{z_i^{k+1} - z_i^k}{\tau} =$$

$$= \lambda \left[h \left(\frac{z_i^k - z_{i-1}^k}{h} \right)^2 \right] \left(\frac{u_{ij_0+1}^k - u_{ij_0}^k}{e} - \frac{u_{ij_0}^k - u_{ij_0-1}^k}{e} \right) + \gamma \rho v \quad (20)$$

где линия j_0 характеризуется координатой $x=0$ и на этой линии $u_{ij_0} = T_n \quad i = 0, 1, \dots, M$

Итак, в новых координатах мы решаем уравнение теплопроводности для двух областей и на общей их границе имеем краевое условие $u = T_n$. Заметим, что для данной методики существенно наличие границы раздела фаз в начальный момент, тогда условие (15) примет вид:

$$z_i^0 = 0 \quad i = 0, 1, \dots, M \quad (21)$$

Расчет по вышеописанной схеме быстро приводит к колебаниям сначала вблизи поверхности $z=R$, а затем всего поля, несмотря на уменьшение временного шага. Так как колебания начались с поверхности слитка ($z=R$), возникает подозрение, что это происходит из-за плохой аппроксимации условия (18) с косой производной. Действительно, при указанной выше схеме счета на целом шаге $k+1$ прогонка вдоль линии $z=R$ не производится. В результате происходит как бы "отрыв" решения $u(z, x, t)$ на поверхности $z=R$ от решения на линии $z=R-h$ вблизи поверхности, что приводит к сильному искажению нормальной составляющей потока на поверхности. Это, в свою очередь, приводит к колебаниям решения сначала вблизи поверхности, а затем и всего поля. Известно, что в случае задания нормальной производной на границе счет по схеме аналогичной выше дает хорошие результаты, см., например, [5]. Чтобы выяснить влияние условия (13) на расчеты решалась задача с заданием нормальной производной на границе:

$$-\lambda \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=R} = \varepsilon \sigma [(u+273)^4 - (T_1+273)^4] \quad (22)$$

Счет продолжался до $t=0,14$ часа, причем появляется небольшая переохлажденная зона вблизи поверхности (максимальное переохлаждение $1,4^\circ\text{C}$). Чтобы ликвидировать "отрыв" решения на границе необходима прогонка граничного условия (13). Прогонка этого условия с использованием схемы, предложенной в [4], стр. II4 не приводит к большей устойчивости.

Условие (13) можно рассматривать как уравнение первого порядка относительно $u(z, x, t)$. Для этого уравнения на линии $z=R$ заданы два граничных условия при $x = \pm A$, т.е. имеем переопределенную задачу. Уравнение (13) заменим уравнением, содержащим малый параметр ε , :

$$\varepsilon \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \lambda \frac{\partial z}{\partial t} \frac{\partial u}{\partial x} = \lambda \frac{\partial u}{\partial z} + \varepsilon \sigma [(u+273)^4 - (T_1+273)^4] \quad (23)$$

Будем решать задачу с новым условием (23) считая, что решение этой задачи сходится к решению задачи с условием (13) при $\varepsilon_1 \rightarrow 0$. Для прогонки вдоль линии $z = R$ уравнение (23) аппроксимировалось следующим образом:

$$\varepsilon_1 \frac{u_{m,j+1}^{k+1} - 2u_{m,j}^{k+1} + u_{m,j-1}^{k+1}}{\ell^2} + \lambda \frac{s_m^k - s_{m-1}^k}{h} \frac{u_{m,j+1}^{k+1} - u_{m,j-1}^{k+1}}{2\ell} =$$

$$= \lambda \frac{u_{m,j}^{k+1} - u_{m-1,j}^{k+1/2}}{h} + \varepsilon \sigma \left[(u_{m,j}^{k+1} + 273)(u_{m,j}^{k+1/2} + 273)^3 - (t_j + 273)^4 \right] \quad (24)$$

при этом брались следующие граничные условия:

$$u_{m0}^{k+1} = u_{m1}^{k+1} + a\ell$$

$$u_{mL-1}^{k+1} = u_{mL}^{k+1} + a\ell \quad (25)$$

Отметим, что для (24) выбор параметра ε_1 ограничен, необходимое условие устойчивости разностной схемы (24):

$$\frac{\varepsilon_1}{\ell^2} > \lambda \frac{|s_m^k - s_{m-1}^k|}{2h\ell} \quad (26)$$

Расчеты по указанной схеме дают устойчивое решение до $t = 0,17$ часа ($\tau = 0,0001$ часа), причем получено значительное переохлаждение (см. табл. I)*. Однако дальнейший счет оказывается неустойчивым. Следует отметить, что причина этой неустойчивости, по-видимому, уже не связана с аппроксимацией граничного условия (13), т.к. устойчивость нарушена не раньше, чем при счете задачи с условием (22).

ж

В таблице дан фрагмент температурного поля в области, охватывающей переохлажденную зону, а также положение границы раздела фаз.

Так как устойчивого выхода на квазистационар получить не удастся, то проследим динамику развития переохлаждения на существенно нестационарной задаче, а именно, в качестве начального условия возьмем решение одномерной квазистационарной задачи при скорости прохода равной v_k [1]:

$$u(x) = T_n - \alpha x + 2\beta \alpha^{-1} + L v_0 \exp(\beta(x-x_1) - \sqrt{\beta^2 + \alpha}|x-x_1|)$$

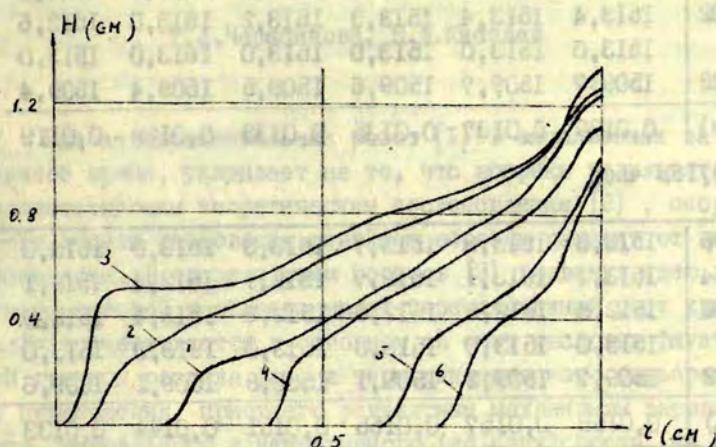
$$x_1 = 2\beta \alpha^{-1} + \frac{L v_0}{\alpha}; \beta = \frac{c p v_0}{2\lambda}; L = \frac{\gamma p}{2\lambda \sqrt{\beta^2 + \alpha}}; v_k = \frac{2\lambda \alpha}{\gamma p}; \quad (27)$$

Причем $s(z, 0) = x_1$

При задании такого условия можно ожидать быстрого развития зоны переохлаждения, т.к. поверхность слитка вблизи $x = x_1$ находится в холодной части печи. Результаты расчета представлены на рис.1. Здесь даны положения изотермы $u = T_n$, которая не является границей раздела фаз. Граница кристаллизации (после принятой замены переменной) совпадает с осью Oz . Между осью Oz и изотермой $u = T_n$ находится зона переохлаждения. Из рисунка видно, что вначале зона переохлаждения увеличивается за счет сильного охлаждения с поверхности слитка, а затем уменьшается, так как скорость прохода, по-видимому, меньше критической скорости.

Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $\lambda = 18$ ккал/м час град; $C = 0,1$ ккал/кг град; $\rho = 5310$ кг/м³; $\alpha = 1000$ град/м; $\gamma = 145$ ккал/кг; $v = 0,12$ м/час; $T_n = 1513^\circ\text{C}$; $h = 0,001$ м; $\ell = 0,002$ м; $A = 0,06$ м; $R = 0,01$ м.

В заключение считаю необходимым поблагодарить Н.А. Авдонина за помощь в постановке задачи и постоянные консультации в ходе работы.



1 - 0.36 сек., 2 - 0.72 сек. 3 - 1.08 сек.
4 - 8.64 сек. 5 - 18.0 сек. 6 - 21.6 сек.

Рис. I. Развитие переохлажденной зоны во времени.

В статье приняты следующие обозначения: λ - коэффициент теплопроводности; C - удельная теплоемкость; ρ - плотность; α - температурный градиент на печи; γ - удельная теплота плавления; v - скорость прохода слитка; T_n - температура плавления, u - температура.

Таблица 1

$t=0,145$ часа		z (м)					
x (м)		0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
-0,004		1514,1	1514,1	1514,0	1513,8	1513,5	1513,1
-0,002		1513,4	1513,4	1513,3	1513,2	1513,0	1512,6
0		1513,0	1513,0	1513,0	1513,0	1513,0	1513,0
0,002		1509,7	1509,7	1509,6	1509,5	1509,4	1509,4
S (м)		0,0137	0,0137	0,0135	0,0133	0,0128	0,0119
$t=0,165$ часа		z (м)					
x (м)		0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
-0,006		1513,8	1513,8	1513,7	1513,3	1513,0	1513,0
-0,004		1513,1	1513,1	1512,7	1512,7	1512,4	1512,1
-0,002		1512,8	1512,8	1512,6	1512,6	1512,4	1512,0
0		1513,0	1513,0	1513,0	1513,0	1513,0	1513,0
0,002		1509,7	1509,2	1509,1	1508,8	1509,1	1509,6
S (м)		0,0158	0,0157	0,0155	0,0151	0,0144	0,0133

Л и т е р а т у р а

1. Авдонин Н.А. Наличие переохлажденной зоны в тепловой модели процесса направленной кристаллизации. — "Физика и химия обработки материалов", 1972, № 4.
2. Олейник О.А. Об одном методе решения общей задачи Стефана. — ДАН СССР, 1960, т.135, № 5.
3. Будах Б.М. и др. Метод выпрямления фронтов для решения задач типа Стефана в многомерном случае. — "Вычислительные методы и программирование" М., 1967, вып.8.
4. Яненко Н.Н. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. — Новосибирск, 1967.
5. Авдонин Н.А., Мартузан Б.Я., Пыленкова Э.Н., Фридман Т.С. Решение тепловой задачи, связанной с процессом направленной кристаллизации слитков. — Латв.математический ежегодник, 1970, т.7.

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ НА КИНЕТИКУ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Т.А.Черепанова, В.Ф.Киселев

Ряд экспериментальных работ [1], выполненных за последнее время, указывает на то, что вопреки результатам, соответствующим теоретическим исследованиям [2], скорость роста вблизи равновесия линейным образом зависит от переохлаждения. В связи с этим Борисов [3] выдвинул идею, согласно которой в области малых переохлаждений рост кристалла осуществляется в основном за счет тепловых флуктуаций границы раздела фаз, и термодинамического барьера для ее перемещения, присущего регулярным механизмам зародышевого, спирального и непрерывного (по Кану) роста, не существует. Считая флуктуационные изменения концентраций атомов твердой фазы в различных атомных слоях растущей поверхности в рамках кановской модели межфазной границы статистически независимыми, им было показано, что их учет приводит к нормальному закону роста. Вопрос об обосновании использованной модели и описания динамики процессов на границе раздела фаз во всей области частот и длин волн остался пока открытым.

В настоящей работе реализован феноменологический подход [4], позволяющий исследовать влияние тепловых флуктуаций границы раздела фаз на кинетику роста при кристаллизации из расплава путем образования двумерных зародышей.

1. Постановка задачи

Рассмотрим кинетику флуктуационных Δf_n и регулярных $\langle f_n \rangle$ изменений плотности числа двумерных зародышей f_n , содержащих n частиц. f_n представим в виде:

$$f_n = \langle f_n \rangle + \Delta f_n. \quad (1)$$

Предположим, что плотность f_n мала, так что взаимодействием зародышей можно пренебречь. Считая, что зародыши расположены на поверхности растущей грани кристалла неупорядоченно, изменение термодинамического потенциала $\delta\Phi$ при изменении f_n на Δf_n запишем в виде:

$$\delta\Phi = \sum_n K_0 T \delta f_n \left[\ln \frac{f_n}{f_0} + \frac{R(n)}{K_0 T} \right], \quad (2)$$

где f_0 - плотность маточной жидкой фазы, K_0 - константа Больцмана, $R(n)$ - изменение потенциала при образовании зародыша, содержащего n частиц:

$$R(n) = - \frac{L \Delta T}{T} n + 2 \pi a_0 \gamma n^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь L - скрытая теплота плавления, γ - краевая свободная энергия в расчете на одну краевую молекулу, a_0 - межатомное расстояние. Обозначая через f_n^0 равновесную функцию распределения:

$$f_n^0 = f_0 \exp \left[- \frac{R(n)}{K_0 T} \right]$$

и подставляя в (2), получим:

$$\delta\Phi = \sum_n K_0 T \delta f_n \ln \frac{f_n}{f_n^0}. \quad (4)$$

Равновесные значения $f_n = f_n^0$ соответствуют при этом минимуму Φ , и химический потенциал зародышей, содержащих n частиц,

$$\mu_n = K_0 T \ln \frac{f_n}{f_n^0}. \quad (5)$$

Переходя от дискретного и непрерывному спектру значений n , в случае малого отклонения от равновесия для потока числа зародышей в пространстве размеров n получим:

$$J(n) = -v_n f_n \frac{\partial \mu_n}{\partial n}, \quad (6)$$

где $b_n = \frac{2\pi D}{k_B T a_0} n^{1/2}$ - подвижность n -зародыша, D - коэффициент самодиффузии в жидкой фазе, a_0 - межатомное расстояние, b_n определяется из уравнения для скорости изменения n [5]:

$$\dot{n} = -b_n P. \quad (7)$$

Равенство нулю термодинамической силы

$$P = \frac{dR(n)}{dn} \quad (8)$$

определяет величину критического зародыша. При $n < n_{kp} = \left(\frac{\pi \gamma a_0 T}{L \Delta T}\right)^2$ устойчивой является жидкая фаза. При $n > n_{kp}$ рост зародыша энергетически выгоден, и $\dot{n} > 0$.

Используя (6), уравнение, описывающее эволюцию можно записать в виде:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -\frac{\partial J(n)}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left[b_n f_n \frac{\partial \mu_n}{\partial n} \right]. \quad (9)$$

Однако недостатком его является то, что оно носит диссипативный характер, а поэтому не описывает тепловых флуктуаций f_n . Для описания с помощью (9) флуктуационных изменений Δf_n введем в правую часть уравнения фиктивную случайную стороннюю силу $F(n, t)$. Ансамбль случайных сил должен быть таким, чтобы "изготовленные" с их помощью флуктуации плотности числа зародышей совпали с локально равновесными тепловыми флуктуациями Δf_n . Для нахождения корреляционной функции сторонних сил воспользуемся флуктуационно-диссипативной теоремой, которая устанавливает связь между матрицей спектральной плотности флуктуаций $F(n, t)$ и обобщенной восприимчивостью (линейным откликом системы на внешнее воздействие). А именно, пусть спектральные амплитуды $F(n, \omega)$ и термодинамически сопряженной координаты $X(n, \omega)$ связаны уравнением:

$$F(n, \omega) = \hat{A}_n X(n, \omega), \quad (10)$$

где $\hat{A}_n$ - линейный оператор, действующий на $X(n, \omega) = \int x(n, t) \cdot e^{i\omega t} dt$ в пространстве n . Тогда, согласно флуктуационно-диссипативной теореме [6]

$$\langle F(n, \omega) F^*(n', \omega') \rangle = g(\omega, n, n') \delta(\omega - \omega') \quad (11)$$

$$\text{и } g(\omega, n, n') = \frac{i K_B T}{2\pi\omega} (\hat{A}_{n'}^* - \hat{A}_n) \delta(n - n')$$

Здесь $*$ означает операцию комплексного сопряжения.

Выбор обобщенных сил и координат определяется выражением для производства энтропии:

$$\dot{S} = - \frac{1}{T} \int x(n, t) \dot{F}(n, t) dn.$$

В первом приближении по флуктуациям

$$\Delta\mu(n, t) = K_B T \frac{\Delta f_n}{\langle f_n \rangle};$$

$$\Delta J(n, t) = - \epsilon_n \langle f_n \rangle \frac{\partial \Delta\mu(n, t)}{\partial n}.$$

Производство энтропии, обусловленное флуктуационными процессами, можно записать в виде:

$$\dot{S} = - \frac{1}{T} \int_S K_B T \frac{\Delta f_n}{\langle f \rangle} \cdot \frac{\partial \Delta J(n, t)}{\partial n} dn,$$

где S - площадь растущей грани. В соответствии с этим примем, что

$$X(n, t) = \frac{\Delta\mu}{K_B T} = \frac{\Delta f_n}{\langle f_n \rangle}; \quad \dot{F} = K_B T \frac{\partial J^{cr}(n, t)}{\partial n} \quad (12)$$

Здесь J^{cr} - сторонний поток, соответствующий сторонней силе F . Уравнение (9) запишем в виде:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = - \frac{\partial J(n)}{\partial n} - \frac{1}{3K_B T} \cdot \frac{\partial F(n, t)}{\partial t}; \quad (13)$$

где $\langle F(n, t) \rangle = 0$

и усреднение производится по ансамблю случайных сил. В результате для $X(n, t)$ в линейном приближении по $\frac{\partial \Delta \mu(n, t)}{\partial n}$ имеем уравнение:

$$\langle f_n \rangle \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{2\pi D}{a_0^2} \frac{\partial}{\partial n} \left(n^{1/2} \langle f \rangle \frac{\partial x}{\partial n} \right) - \frac{1}{3K_B T} \frac{\partial F(n, t)}{\partial t}. \quad (I4)$$

Учитывая (I0), (I2) для $\hat{A}_n$, получаем выражение:

$$\hat{A}_n = -3K_B T \left[\langle f_n \rangle + \frac{2\pi D}{a_0^2 i \omega} \left(\frac{d}{dn} (n^{1/2} \langle f_n \rangle) \frac{d}{dn} + n^{1/2} \langle f_n \rangle \frac{d^2}{dn^2} \right) \right]. \quad (I5)$$

Согласно (II)

$$\langle F(n, \omega) F^*(n', \omega') \rangle = \frac{(K_B T)^2 3D}{a_0^2 \omega^2} \left[(n')^{1/2} \langle f_{n'} \rangle \frac{d^2}{d(n')^2} + n^{1/2} \langle f_n \rangle \frac{d^2}{dn^2} \right] \delta(n - n') \delta(\omega - \omega').$$

Регулярная часть потока, связанная с эволюцией $\langle f_n \rangle$, имеет вид:

$$\langle J \rangle = -b_n \langle f_n \rangle \frac{\partial \langle \mu_n \rangle}{\partial n}$$

В I-м приближении по флуктуациям из (I3) имеем:

$$\frac{\partial \langle f_n \rangle}{\partial t} = K_B T \frac{\partial}{\partial n} \left\{ b_n \left[\frac{\partial \langle f_n \rangle}{\partial n} - \langle f_n \rangle \frac{\partial \ln f_n^0}{\partial n} - \frac{\langle f_n \rangle}{2} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\langle \Delta f_n^2 \rangle}{\langle f_n^2 \rangle} \right) \right] \right\} = - \frac{\partial \langle J(n) \rangle}{\partial n}. \quad (I7)$$

Корреляционные функции $\langle \Delta f_n^2 \rangle$ находятся, как будет показано ниже, из (14), (16).

В дальнейшем мы ограничимся отысканием решения уравнения

$$\frac{\partial \langle J(n) \rangle}{\partial n} = 0, \quad (18)$$

предполагая при этом, что поправки в поток, обусловленные взаимодействием флуктуаций, малы. Граничное условие для f_n при больших n имеет вид [5]:

$$f_n/n = G = 0, \quad (G > n_{кр}). \quad (19)$$

2. Получение корреляционных функций

Из (10) для $X(n, \omega)$ получим:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dn} \left[n^{\frac{1}{2}} \langle f_n \rangle \frac{dX(n, \omega)}{dn} \right] + \frac{i \omega a_0^2 \langle f_n \rangle}{2 \pi \mathcal{D}} X(n, \omega) = \\ = - \frac{i \omega a_0^2}{2 \pi \mathcal{D} K_B T_3} F(n, \omega). \end{aligned} \quad (20)$$

Подставляя в (20) решение уравнения (18), полученное без учета флуктуационных членов, для асимптотического поведения $X(n, \omega)$ при больших n с граничным условием (19) найдем:

$$X(y, \omega) = - \frac{a_0^2 i \omega}{2 \pi \mathcal{D} K_B T_3} \left[u_1(y, \omega) \int_y^{G^{1/2}} \frac{u_2(\xi, \omega) \cdot 2\xi}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} F(\xi, \omega) d\xi + \right. \quad (21)$$

$$+ u_2(y, \omega) \int_{n_0^{1/2}}^y \frac{u_1(\xi, \omega) \cdot 2\xi}{W(\xi, \omega) \cdot f_{\xi}^0} F(\xi, \omega) d\xi -$$

$$- u_1(y, \omega) \frac{u_2(G^{1/2}, \omega)}{u_1(G^{1/2}, \omega)} \cdot \int_{n_0^{1/2}}^{G^{1/2}} \frac{u_1(\xi, \omega) \cdot 2\xi}{W(\xi, \omega) \cdot f_{\xi}^0} F(\xi, \omega) d\xi \Bigg];$$

где

$$u_1(y, \omega) = \frac{\exp\left[-\frac{a}{4}\left(y - \frac{\beta}{a}\right)^2 - \frac{4\lambda(4\lambda + a\beta)}{a^3}\right]}{a^{1/4}\left(y - \frac{\beta}{a} - \frac{8\lambda}{a^2}\right)^{1/2}} W_{-\kappa, m}(-z);$$

$$u_2(y, \omega) = u_1(y, \omega) \cdot W_{-\kappa, m}^{-1}(-z) \cdot W_{\kappa, m}(z);$$

$$\kappa = \frac{2\lambda(4\lambda + a\beta)}{a^3} - \frac{1}{4}; m = \frac{1}{4}; z = \frac{a}{2}\left(y - \frac{8\lambda + a\beta}{a^2}\right)^2;$$

$$\lambda = \frac{i\omega a^2}{2\pi\Phi}; a = \frac{2L\Delta T}{K_0 T^2}; \beta = \frac{2\pi a_0 \gamma}{K_0 T}; y = n^{1/2};$$

$$W(\xi, \omega) = u_1(\xi, \omega) \frac{du_2(\xi, \omega)}{d\xi} - u_2(\xi, \omega) \frac{du_1(\xi, \omega)}{d\xi};$$

$W_{\kappa, m}(z), W_{-\kappa, m}(-z)$ - функции Уиттекера,

n_0 - некоторое фиксированное значение $n \ll n_{кр}$

В результате, используя (16), для корреляционной

функции имеем:

$$\begin{aligned}
 < X(y, \omega) X^*(y, \omega) > = G(y, \omega) = \\
 &= \frac{a_i^2}{2\pi^2 \mathcal{D}_i} \left[u_1(y, \omega) u_1^*(y, \omega) \int_y^{G^{1/2}} \left[\frac{u_2(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_2^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{u_2^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_2(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi + \right. \\
 &\quad \left. + u_2(y, \omega) u_2^*(y, \omega) \int_{n_0}^y \left[\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi + \right. \\
 &\quad \left. + u_1(y, \omega) u_1^*(y, \omega) \frac{u_2(G^{1/2}, \omega) u_2^*(G^{1/2}, \omega)}{u_1(G^{1/2}, \omega) u_1^*(G^{1/2}, \omega)} \int_{n_0}^{G^{1/2}} \left[\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi - \right. \\
 &\quad \left. - u_2(y, \omega) u_2^*(y, \omega) \frac{u_2^*(G^{1/2}, \omega)}{u_1^*(G^{1/2}, \omega)} \int_{n_0}^y \left[\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi - \right. \\
 &\quad \left. - u_1(y, \omega) u_2^*(y, \omega) \frac{u_2(G^{1/2}, \omega)}{u_1(G^{1/2}, \omega)} \int_{n_0}^y \left[\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi - \right. \\
 &\quad \left. - u_2(y, \omega) u_1^*(y, \omega) \frac{u_2(G^{1/2}, \omega)}{u_1(G^{1/2}, \omega)} \int_{n_0}^y \left[\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi - \right. \\
 &\quad \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi -
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
 & -u_1(y, \omega) u_1^*(y, \omega) \frac{u_2^*(G^{1/2}, \omega)}{u_1^*(G^{1/2}, \omega)} \cdot \int_y^{G^{1/2}} \left[\frac{u_2(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \\
 & \left. + \frac{u_1^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_2(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi - \\
 & -u_1(y, \omega) u_1^*(y, \omega) \frac{u_2(G^{1/2}, \omega)}{u_1(G^{1/2}, \omega)} \cdot \int_y^{G^{1/2}} \left[\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega) f_\xi^0} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_2^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega)} \right) + \right. \\
 & \left. + \frac{u_2^*(\xi, \omega)}{W^*(\xi, \omega) f_\xi^0} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{u_1(\xi, \omega)}{W(\xi, \omega)} \right) \right] d\xi \Bigg\}.
 \end{aligned}$$

Окончательно в t -представлении

$$\langle \chi(n_1, t) \chi(n_2, t + \Delta t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega \Delta t} G(n_1, n_2, \omega) d\omega. \quad (23)$$

Как известно, полюса $G(y, \omega)$ в комплексной плоскости определяют спектр элементарных возбуждений, давая тем самым в нашем случае полное спектральное описание флуктуаций. Используя асимптотические оценки интегралов в (22), нетрудно показать, что характерные флуктуационные времена τ , соответствующие единственному характерному размеру $n_{кр}$, зависящему от переохлаждения, определяются нулями дисперсионного уравнения

$$2\kappa - \frac{32\lambda^2}{a^3} = 0. \quad (24)$$

Из (24) для τ имеем:

$$\tau_1 \sim \frac{1}{i\omega_1} \sim \frac{a_0 K_0^2 T^3}{2\pi^2 \gamma \mathcal{D} L} \cdot \frac{1}{\Delta T}, \quad \tau_2 \sim \frac{1}{i\omega_2} \sim \frac{a_0^3 K_0 T^3 \gamma}{\mathcal{D} L^2} \cdot \frac{1}{\Delta T^2}. \quad (25)$$

3. Вычисление поправок к скорости роста кристалла

Решая уравнение (18) с граничным условием (19), в первом приближении по флуктуациям получим выражение для регулярной части потока числа зародышей:

$$\langle J(n) \rangle = \frac{K_0 T}{\int_{n_0}^G \frac{dn}{b_n f_n^0}} + \frac{K_0 T}{2} \frac{\int_{n_0}^G \frac{\langle x^2(n, t) \rangle}{b_n f_n^0} dn}{\left[\int_{n_0}^G \frac{dn}{b_n f_n^0} \right]^2}. \quad (26)$$

Подставляя (23) в (26) и производя оценки интегралов, дающих длинноволновый вклад в $\langle J(n) \rangle$, получим:

$$\begin{aligned} \langle J(n) \rangle \approx & \frac{D}{a_s^2} f_{n_{кр}}^0 \left(\frac{L \Delta T}{K_0 T^2} \right)^{1/2} + \\ & + \frac{D b^2}{a_s^2 j a^4} \cdot \int_0^\infty \frac{d\omega \lambda^2(\omega)}{\left(2\kappa - \frac{32\lambda^2}{a^3} \right) \left(2\kappa - \frac{32\lambda^2}{a^3} \right)}, \end{aligned} \quad (27)$$

где ввиду сложности выражений для поправки к $\langle J(n) \rangle$, обусловленной взаимодействием флуктуаций, приведен лишь один из типичных членов. При этом основной вклад в (26), приводящий к (27), дают $n \sim n_{кр}$. Интеграл в (27) вычислим, замыкая контур интегрирования в верхней полуплоскости, с помощью теоремы о вычетах. Положение полюсов определяется (25). Окончательно оценка (27) дает:

$$\langle J(n) \rangle \sim \frac{D}{a_s^2} f_{n_{кр}}^0 \left(\frac{L \Delta T}{K_0 T^2} \right)^{1/2} + \frac{D \gamma L}{j a_0 K_0^2 T^3} \cdot \Delta T. \quad (28)$$

Основной вклад в (27), приведенный в (28), вносят $\omega \sim \omega_1$. Запишем (28) в виде:

$$\langle J(n) \rangle \sim \frac{1}{3} [\nu_0 + \omega_1] :$$

В случае, когда скорость зарастания грани определяется временем τ_0 появления одного критического зародыша, частота $\nu_0 \sim \tau_0^{-1}$. Полученные оценки (28) разумны, если $\nu_0 > \omega_1$, т.е. в случае, когда рост грани осуществляется путем полинуклеарного зародышеобразования. Определим среднюю частоту ν появления зародыша согласно [7]:

$$\int_0^{1/\nu} \pi \langle J(n) \rangle (V_\infty t)^2 dt \sim 1,$$

где V_∞ - радиальная скорость разрастания сверхкритического зародыша:

$$V_\infty = \frac{L \Delta T}{K_B T^2 a_0}.$$

В результате для регулярной части скорости роста $\langle V \rangle$ получим:

$$\langle V \rangle \sim \ell \left[\frac{\pi V_\infty^2}{3} \frac{\partial}{\partial a_0^2} f_{n_{кр}}^0 \left(\frac{L \Delta T}{K_B T^2} \right)^{1/2} \right]^{1/3} \omega_1 \ell. \quad (29)$$

Здесь ℓ - высота ступени.

Таким образом, учет тепловых флуктуаций границы раздела фаз приводит к нормальному закону роста

$$\Delta V = \beta \Delta T$$

с кинетическим коэффициентом

$$\beta \sim \frac{\gamma L \ell}{a_0 K_B^2 T^3}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов В.Т., Голиков И.Н., Матвеев Ю.Е. - В сб. трудов ЦНИИЧМ, 1966, вып.69, Металлургиядат.
2. Кан Дж., Хиллинг У., Сирс Дж. Молекулярный механизм кристаллизации. - УФН, 1967, т.91, вып.4, с.691.
3. Борисов В.Т. Флуктуационная теория нормального роста кристаллов. - В об. докл. IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов "Механизм и кинетика роста кристаллов", 1972, т.2, Ереван.
4. Cherepanova T.A. Phenomenological approach to studying the kinetics of the phases boundary fluctuations and its influence on the mechanism of the crystal growth.- IV International conference on crystal growth, Collected Abstracts, 1974, Japan, Tokyo.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, 1945, М-Л.
6. Рытов С.М. О тепловых флуктуациях в распределенных системах. - ДАН СССР, 1956, т.110, в.3, с.371.
7. Hilling W.B. A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws. - Acta Metall., 1966, v.14, p.1868.

ФЛУКТУАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Т.А. Черепанова

Рассмотрим кинетику роста атомарно шероховатых граней в случае малых отклонений системы от равновесия. Для этого разделим систему кристалл-расплав на атомные слои, параллельные границе раздела фаз. Каждый слой будем характеризовать концентрацией C_i твердых атомов, где i - номер слоя. При $i \rightarrow -\infty$ $C_i \rightarrow 1$, при $i \rightarrow \infty$ $C_i \rightarrow 0$. Тогда в рамках кановской модели переходной области между кристаллом и расплавом [1,2] свободная энергия системы

$$\frac{\Delta F}{N_{KT}} = \delta \left[\sum_{n=-\infty}^0 (1-C_n) - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \right] + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\theta C_n (1-C_n) + (C_{n-1} - C_n) \ln (C_{n-1} - C_n) \right]$$

Здесь $\delta = \Delta \mu / kT$ - разность химпотенциалов жидкой и твердой фаз, $\theta = 2q / 3kT$, N - полное число частиц в слое, линейный размер которого равен характерному размеру статистически независимо флуктуирующих участков поверхности растущей грани. Зависимость ΔF от положения границы раздела фаз α при $T = T_0$ имеет вид периодической цепочки потенциальных ям. Значения ΔF в точках ее абсолютных максимумов (минимумов) при замене α на $\alpha \pm a$ - одинаковы, и вероятности перехода системы в состояния $\alpha + a$ и $\alpha - a$ равны. С возрастанием переохлаждения разность максимальных значений ΔF

$$\Delta F_{\max} |_{\alpha \rightarrow \alpha - a} - \Delta F_{\max} |_{\alpha \rightarrow \alpha + a} = N_{KT} \delta$$

растет, а высота барьера для однородного перемещения размытой границы в сторону больших α уменьшается, достигая нулевого значения при некотором критическом переохлаждении $\Delta T = \Delta T^*$. Ясно, что процесс кристаллизации в области $\Delta T < \Delta T^*$ связан с переходом системы через термодинамический барьер и может быть реализован лишь флуктуационным путем, в то время как предложенные ранее механизмы роста [1] носят регулярный характер, и потому описывают кинетику роста для $\Delta T > \Delta T^*$.

Цель настоящей работы - показать, что в области малых переохлаждений $\Delta T < \Delta T^*$ кинетика роста кристалла определяется флуктуационным механизмом. Для учета спонтанных тепловых флуктуаций можно рассмотреть случайные блуждания атомных слоев границы раздела фаз в пространстве концентраций атомов твердой фазы на отдельных слоях путем прямого моделирования случайных элементарных событий изменения концентрации в слое. Другой подход, реализованный в этом сообщении, состоит в описании эволюции ансамбля невзаимодействующих растущих граней, находившихся в начальный момент времени в одинаковых состояниях. Тогда задача о кристаллизации сводится к нахождению функций распределения отдельных атомных слоев по концентрациям атомов твердой фазы в этих слоях.

I. Вывод уравнений для функций распределения

Обозначим через $f_i(n_i, n_j, t)$ вероятность того, что в момент времени t i -ый слой имеет $n_i = c_i N$ твердых атомов, если концентрация атомов в других слоях - c_j ($-\infty < j < \infty$, $j \neq i$). Тогда вероятность перехода i -го слоя в единицу времени из состояния с n_i частицами в состояние с $n_i + 1$ частицами можно записать в виде:

$$i_{n_i \rightarrow n_i + 1} = f_i(n_i, n_j, t) \cdot \nu(n_{i-1} - n_i)$$

Здесь ν - частота поступления атомов расплава к поверхности, отнесенная к одному узлу решетки. Аналогично

$$i_{n_i+1 \rightarrow n_i} = f_i(n_i+1, n_j, t)(n_i+1 - n_{i+1})\beta_i(n_i+1, n_j)$$

где $\beta_i(n_i, n_j)$ - вероятность отрыва в единицу времени частицы от узла i -го слоя с n_i частицами в нем. Движение границы раздела фаз определяется вероятностью перехода

$$\begin{aligned} J_{n_i \rightarrow n_{i+1}} &= i_{n_i \rightarrow n_{i+1}} - i_{n_{i+1} \rightarrow n_i} = \\ &= \nu(n_{i-1} - n_i) f_i(n_i, n_j, t) - \\ &- (n_i+1 - n_{i+1}) \beta_i(n_i+1, n_j) f_i(n_i+1, n_j, t) \end{aligned} \quad (1)$$

Находя β_i из условия равновесия $J_{n_i \rightarrow n_{i+1}} = 0$, получаем:

$$\begin{aligned} J_{n_i \rightarrow n_{i+1}} &= \nu(n_{i-1} - n_i) f_i^\circ(n_i, n_j) \left[\frac{f_i(n_i, n_j, t)}{f_i^\circ(n_i, n_j)} - \right. \\ &- \left. \frac{f_i(n_i+1, n_j, t)}{f_i^\circ(n_i+1, n_j)} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

с равновесной функцией распределения $f_i^\circ(n_i, n_j)$.

Ограничимся в дальнейшем рассмотрением процессов с характерным временем много большим характерных флуктуационных времен системы, так что успевает набраться статистика флуктуационных изменений числа частиц твердой фазы в слоях. Это означает, что спектр спонтанных тепловых флуктуаций можно считать непрерывным. Математически это эквивалентно предположению о дифференцируемости функций

$$f_i(n_i, n_j, t) \quad \text{по } n_i$$

$$J_{n_i \rightarrow n_{i+1}} = -\nu(n_{i-1} - n_i) f_i^\circ(\vec{n}) \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{f_i(\vec{n}, t)}{f_i^\circ(\vec{n})} \right]$$

где $\vec{n}$ означает совокупность значений n_j во всех слоях $(-\infty < j < \infty)$. В результате уравнение, описывающее эволюцию $f_i(\vec{n}, t)$, можно представить в виде:

$$\frac{\partial f_i(\vec{n}, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ v(n_{i-1} - n_i) \left[\frac{\partial f_i(\vec{n}, t)}{\partial n_i} - \frac{\partial \ln f_i^0(\vec{n})}{\partial n_i} \cdot f_i(\vec{n}, t) \right] \right\} \quad (3)$$

Для определения $f_i^0(\vec{n})$ выразим скорость изменения числа частиц в слое $\dot{n}_i$ через $\beta_i(\vec{n})$:

$$\dot{n}_i = v(n_{i-1} - n_i) - (n_i - n_{i+1})\beta_i(\vec{n}) \quad (4)$$

Как было показано в [2], считая $\mu_i / kT < 1$,

$$\dot{n}_i = - \frac{v(n_{i-1} - n_i)}{kT} \cdot \mu_i \quad (5)$$

где μ_i - "химпотенциал" i -го слоя:

$$\mu_i = \frac{\partial \Delta F}{\partial n_i}$$

Сравнивая (4), (5) и учитывая связь $\beta_i(\vec{n})$ с $f_i^0(\vec{n})$ получим:

$$\frac{\partial f_i(\vec{n}, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[v(n_{i-1} - n_i) \frac{\partial f_i(\vec{n}, t)}{\partial n_i} - \dot{n}_i f_i(\vec{n}, t) \right] \quad (6)$$

где $\dot{n}_i$ определяется (5). Равновесная функция распределения

$$f_i^0(\vec{n}) \sim \exp \left[- \frac{1}{kT} \int \mu_i(\vec{n}) dn_i \right]$$

Как и следовало ожидать, уравнение (6) имеет вид уравнения Эйнштейна-Фоккера-Планка с "коэффициентом диффузии" i -го слоя в пространстве n_i , обычным образом связанным с подвижностью этого слоя:

$$D_i = \nu(n_{i-1} - n_i) = K T b(0) = -K T \frac{\dot{n}_i}{\mu_i}$$

В переменных C_i перепишем (6) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i(\vec{c}, t)}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial c_i} \left[\frac{\nu(c_{i-1} - c_i)}{N} \frac{\partial f_i(\vec{c}, t)}{\partial c_i} + \right. \\ & \left. + \frac{\nu(c_{i-1} - c_i)}{N K T} \frac{\partial \Delta F}{\partial c_i} f_i(\vec{c}, t) \right] = - \sum_i \frac{\partial J_i}{\partial c_i} \end{aligned} \quad (7)$$

Решая систему уравнений (7) с начальными условиями:

$$f_i(\vec{n}, t) \Big|_{t=0} = \begin{cases} 1 & \text{при } \vec{c} = \vec{c}^{(0)} \left(\begin{matrix} c_i^{(0)} = 1, i \leq -1 \\ c_i^{(0)} = 0, i \geq 0 \end{matrix} \right) \\ 0 & \text{при } \vec{c} \neq \vec{c}^{(0)} \end{cases}$$

и граничными условиями:

$$J_i(\vec{c}, t) \Big|_{c_i=0} = J_i(\vec{c}, t) \Big|_{c_i=1} = 0,$$

найдем скорость перемещения границы раздела фаз:

$$V = a \frac{d}{dt} \int_0^1 c_i F_i(c_i, t) dc_i$$

где $F_i(c_i)$ - укрупненные функции распределения

$$F_i(c_i, t) = \int_0^1 f_i(\vec{c}, t) \prod_j T_j dc_j, \quad -\infty < j < \infty, j \neq i$$

Детальному исследованию решения уравнений (7) будет посвящено отдельное сообщение.

2. Вероятности переходов и кинетика роста кристаллов в рамках одноуровневой модели

Поскольку вопрос существования стационара для (7) остается пока открытым, ограничимся в дальнейшем рассмотрением более формального, но достаточно простого случая одноуровневой модели [2], где стационарное решение име-

ет физическим смыслом. Эта модель, по-видимому, должна качественно описать кинетику роста грани с большими значениями θ . Выражение для свободной энергии с точностью до константы, не зависящей от концентрации, имеет вид:

$$\frac{\Delta F}{NKT} = \theta c(1-c) + (1-c) \ln(1-c) + c \ln c - \delta c \quad (8)$$

Условие стационарности приводит (7) к уравнению:

$$\frac{d}{dc} \left\{ \frac{\nu(1-c)}{N} \left[\frac{df}{dc} + \frac{d\Delta F}{dc} \frac{f}{KT} \right] \right\} = - \frac{dJ}{dc} = 0 \quad (9)$$

Как было показано в [2] при $\theta > 2$ $\Delta F(c)$ имеет два минимума в области малых концентраций C_0 и концентраций близких к единице C_1 . Высота потенциального барьера для перехода из состояния C_0 в слое к состоянию C_1 на его подложке мала. Поэтому в области малых переохлаждений граничные условия для (9) запишем в виде:

$$f(c_0) = \frac{1}{2}; \quad f(c) \Big|_{c=G^+} = 0 \quad (10a)$$

$$f'(c_1) = \frac{1}{2}; \quad f'(c) \Big|_{c=G^-} = 0 \quad (10б)$$

где f - есть функция распределения некоторого фиксированного слоя i , f' - функция распределения слоя $i-1$. Через C_0 , C_1 обозначены значения концентраций, обеспечивающих минимум ΔF , ($c_0 < c_1$). G^+ , G^- - концентрации несколько большие (меньшие) значений, обеспечивающего максимум ΔF ($\Delta F'$). При этом

$$\frac{\Delta F'}{NKT} = \theta c(1-c) + (1-c) \ln(1-c) + c \ln c + \delta(1-c) \quad (11)$$

Решая уравнение (9) с граничным условием (10а), получим следующие выражения для f_i и вероятности перехода J^+ системы из состояния с концентрацией C_0 в состояние G^+ в i -ом слое:

$$f = \frac{1}{2} \exp \left[- \frac{\Delta F(c) - \Delta F(c_0)}{kT} \right] \cdot \frac{\int_{C_0}^{G^+} \frac{dc}{1-c} \exp \left[\frac{\Delta F(c)}{kT} \right]}{\int_{C_0}^{G^+} \frac{dc}{1-c} \exp \left[\frac{\Delta F(c)}{kT} \right]} \quad (12)$$

$$J^+ = \frac{\nu}{2N} \frac{\exp \left[\frac{\Delta F(c_0)}{kT} \right]}{\int_{C_0}^{G^+} \frac{dc}{1-c} \exp \left[\frac{\Delta F(c)}{kT} \right]}$$

Решение (9) с граничными условиями (10б) дает:

$$f' = \frac{1}{2} \exp \left[- \frac{\Delta F'(c) - \Delta F'(c_1)}{kT} \right] \cdot \frac{\int_{G^-}^{C_1} \frac{dc}{1-c} \exp \left[\frac{\Delta F'(c)}{kT} \right]}{\int_{G^-}^{C_1} \frac{dc}{1-c} \exp \left[\frac{\Delta F'(c)}{kT} \right]}$$

$$J^- = \frac{\nu}{2N} \cdot \frac{\exp \left[\frac{\Delta F'(c_1)}{kT} \right]}{\int_{G^-}^{C_1} \frac{dc}{1-c} \exp \left[\frac{\Delta F'(c)}{kT} \right]} \quad (13)$$

Здесь J^- — вероятность перехода системы из состояния C_1 в состояние G^- в $i-1$ -м слое. Окончательно вероятность продвижения границы раздела фаз на одно межплоскостное расстояние в единицу времени имеет вид: $J = J^+ + J^-$

и скорость роста

$$V = \alpha (J^+ + J^-) \quad (14)$$

Интегралы в (12 и (13) оценим асимптотически.

В результате для V в области малых переохлаждений $\Delta T < \Delta T^*$ получаем нормальный закон роста:

$$V = \frac{\gamma a \sqrt{\mathcal{N}}}{2\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{2\theta - \frac{1}{c^*(1-c^*)}} \cdot \delta \exp \left[-\frac{\Delta F(c^*) - \Delta F(c_0)}{kT} \right] \quad (15)$$

где c^* - значение концентрации, обеспечивающее максимум функции $\Delta F(c)$

Обозначения

- q - теплота плавления.
- k - константа Больцмана.
- T_0 - температура плавления.
- T - температура системы.
- a - межплоскостное расстояние.

Литература

1. Кан Дж., Теория роста кристалла и движения границы раздела фаз в кристаллических материалах. -УФН, 1967, т.91, вып.4, с.677.
2. Джексон К., Ульманн Д., Хант Дж. О механизме роста кристаллов из расплава. -В сб. Проблемы роста кристаллов, 1968, с.27, Мир.

Рефераты

УДК 536.421.4 + 536.421.1

К постановке задачи о кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. Авдонин Н.А., Черепанова Т.А. "Вопросы теории кристаллизации, I", 1974.

Анализируется общая постановка задачи с учетом возможности кристаллизации в объеме переохлажденного расплава. Кинетика объемной кристаллизации описывается на основе классической теории зародышеобразования. При описании роста зародышей в объеме расплава учитывается роль теплоотвода вблизи поверхности центров кристаллизации. На границе твердой фазы берутся условия двух типов - для случая существования границы раздела фаз и для случая спонтанной кристаллизации в объеме. Библиографий II.

УДК 536.421.4 + 536.421.1

Анализ задачи кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования. Авдонин Н.А., Кояло И.Э. "Вопросы теории кристаллизации, I", 1974.

При условии задания переохлаждения анализируется скорость зарождения и роста кристаллов в объеме расплава. Теоретические расчеты сопоставляются с данными эксперимента по кристаллизации никеля и направленной кристаллизации арсенида галлия. Обратное влияние объемной кристаллизации на распределение температуры в системе проанализировано на простой модели в квазистационарном случае. Показано, что при скорости объемной кристаллизации стремящейся к бесконечности решение стремится к решению задачи теории двухфазной зоны. Приводятся примеры численного решения задачи с учетом объемной кристаллизации при двух типах

условий на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Рис.3. Библиографий 9.

УДК 536.421.4 + 536.421.1

Теория двухфазной зоны и обобщенное решение задачи Стефана. Авдонин Н.А. "Вопросы теории кристаллизации, I", 1974.

Постановка задачи в рамках известной теории двухфазной зоны В.Т.Борисова исследуется на простом случае кристаллизации чистого расплава. На модельном примере дается полный анализ решения при наличии двухфазной зоны. Показано, что известная теория обобщенного решения задачи Стефана распространяется на случай существования двухфазной зоны. Приводятся примеры численного решения задачи при наличии двухфазной зоны в одномерном и осесимметрическом случае.

Рис.4. Библиографий 10.

УДК 536.421.4 + 536.421.1

Описание процессов затвердевания бинарных систем с учетом кинетики объемной кристаллизации. Авдонин Н.А.

"Вопросы теории кристаллизации, I", 1974.

Приводится корректная постановка задачи, описывающая кристаллизацию бинарных растворов в целом. Допускается возможность объемной кристаллизации в переохлажденном (пересыщенном) растворе. Кинетика объемного зародышеобразования, как и в случае кристаллизации чистого расплава, описывается известным уравнением Френкеля-Зельдовича. Показано, что для правильного описания роста зародышей необходимо учитывать теплоотвод и диффузию вблизи поверх-

ности кристаллов. Введено понятие обобщенного решения для термо-диффузионной задачи при наличии двухфазной зоны.

Рис.2. Библиографий 8.

УДК 536.24

Исследование возможности переохлаждения расплава в двумерном случае. Кояло М.В. "Вопросы теории кристаллизации, 1", 1974.

Задача Стефана в классической постановке решается разностным методом с использованием идеи "выпрямления фронта". Для повышения устойчивости счета в краевом условии с косою производной вводится член с "искусственной вязкостью". Показана возможность появления переохлажденной зоны.

Рис.1, табл.1. Библиографий 5.

УДК 536.421.4 + 536.421.1

Влияние флуктуаций границы раздела фаз на кинетику роста кристаллов. Черепанова Т.А., Киселев В.Ф.

В рамках феноменологического подхода исследована кинетика тепловых флуктуаций границы раздела фаз в процессе кристаллизации путем двумерного зародышеобразования. Для описания флуктуаций до усреднения по ним используется уравнение Зельдовича-Becker-Döring. Показано, что учет взаимодействия флуктуаций в случае полинуклеарного роста приводит к линейной зависимости скорости роста кристаллической грани от переохлаждения.

Библиографий 7.

УДК 536.421.4 + 536.421.1

Флуктуационный механизм роста кристаллов. Черепанова Т.А.

В работе предложен подход, позволяющий учесть спонтанные тепловые флуктуации концентраций атомов твердой фазы в атомных слоях растущей грани кристалла с размытой границей раздела фаз. Получено уравнение, описывающее эволюцию во времени функций распределения отдельных слоев по концентрациям. Показано, что в области малых переохлаждений реализуется флуктуационный механизм роста, приводящий к линейной зависимости скорости от переохлаждения.

Библиографий 2

Содержание

	стр.
Предисловие	3
Авдониин Н.А., Черепанова Т.А. К постановке задачи о кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования	6
Авдониин Н.А., Кояло И.Э. Анализ задачи кристаллизации расплава с учетом объемного зародышеобразования.....	18
Авдониин Н.А. Теория двухфазной зоны и обобщенное решение задачи Стефана.....	39
Авдониин Н.А. Описание процессов затвердевания бинарных систем с учетом кинетики объемной кристаллизации	56
Кояло М.В. Исследование возможности переохлаждения расплава в двумерном случае	75
Черепанова Т.А., Киселер В.Ф. Влияние флуктуирующей границы раздела фаз на кинетику роста кристаллов	85
Черепанова Т.А. Флуктуационный механизм роста кристаллов	97
Рефераты	105

Ученые записки, том 216

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

I

Редактор Б. Мартузан
Технический редактор К. Судник
Корректор И. Никитина

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

Подписано к печати 20.XI.1974г. ЯТ 21300. Зак. № 1203.
Ф/б 60x84/16. Бумага М1. Физ.п.л. 7,3. Уч.-и.л. 5,2
Тираж 450 экз. Цена 52 к.

Отпечатано на ротационной машине, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

LU bibliotēka



200024320

Цена 52 к.

PT-75
216

Учен. зап. (ЛГУ им. Петра Стучки), 1974, т.216, I-109.