

На правах рукописи

Данилов Денис Анатольевич

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО
ЗАТВЕРДЕВАНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ижевск — 2001

Работа выполнена в Удмуртском государственном университете.

Научные руководители: доктор физико-математических наук
профессор, Журавлев В. А.
кандидат физико-математических наук
доцент, Галенко П. К.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор, Виноградов В. В.

кандидат физико-математических наук,
доцент, Ладьянов В. И.

Ведущая организация: Институт теоретической и прикладной механики СО РАН

Защита состоится « ____ » _____ 2001 г. в ____ ч. ____ мин. на заседании Диссертационного совета Д 004.021.01 Физико-технического института УрО РАН по адресу: 426001, г. Ижевск, ул. Кирова, 132.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института УрО РАН.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организации, просьба направлять по указанному адресу в двух экземплярах не позднее, чем за две недели до защиты.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2001 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Титоров Д. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В течение последних трех десятилетий был накоплен обширный экспериментальный материал по высокоскоростному затвердеванию чистых веществ и бинарных сплавов [1–3]. В современных экспериментах достигаются переохлаждения до 450 К и скорости роста до 70 м/с [2]. Было установлено, что высокоскоростное затвердевание протекает в условиях, находящихся вдали от локального термодинамического равновесия [3, 4]. Разработанные модели высокоскоростного затвердевания бинарных сплавов [4–6] включают отклонение от локального равновесия только на поверхности раздела фаз и позволяют описать экспериментальные данные по затвердеванию только до некоторого критического переохлаждения, выше которого наблюдается систематическое расхождение между экспериментальными данными и предсказаниями теории [6, 7]. Это обстоятельство указывает на необходимость более полного учета отклонения от локального равновесия в глубоко переохлажденной системе. В течение последнего десятилетия был разработан локально неравновесный подход к процессам высокоскоростного затвердевания [8], который учитывает отклонение от локального равновесия не только на границе раздела фаз, но и в поле диффузионного массопереноса примеси. Это приводит к описанию процесса диффузионного переноса примеси гиперболическим уравнением, включающим конечную скорость диффузии [8], и позволяет учесть отклонение от локального равновесия в концентрационном поле.

При затвердевании сплавов из глубоко переохлажденного расплава достигаются скорости роста, сопоставимые по величине и превышающие диффузионную скорость. При таких режимах затвердевания локально неравновесные эффекты играют значительную роль [8]. В связи с этим, актуальной проблемой теории является исследование влияния локально неравновесных эффектов в поле диффузионного переноса массы на процессы формирования микроструктуры при высокоскоростном затвердевании. Характерный размер микроструктуры и степень неоднородности распределения концентрации примеси в объеме твердой фазы, возникающей в процессе затвердевания, оказывает значительное влияние на физические, механические и электрические свойства материалов.

Целью работы является рассмотрение с позиций локально неравновесного подхода к диффузионному массопереносу примеси следующих задач:

1. устойчивость фронта затвердевания и формирование дендритной микроструктуры в бинарном сплаве,
2. изоконцентрационные формы роста в поле локально неравновесной диффузии примеси,
3. построение модели высокоскоростного роста дендритов в переохлажденный расплав.

Научная новизна работы состоит в исследовании влияния эффектов локально неравновесной диффузии примеси на процесс высокоскоростного затвердевания бинарного сплава. Получен критерий, связывающий динамическую устойчивость квазистационарного режима движения плоского фронта со знаком производной кинетической зависимости «квазистационарная скорость — исходное переохлаждение». Проведено исследование морфологической устойчивости плоской поверхности раздела фаз при локально неравновесной диффузии примеси в расплаве, из которого следует, что при скорости движения фронта затвердевания, превышающей диффузионную скорость, морфологическая неустойчивость может быть обусловлена только процессами теплопереноса. Определены изоконцентрационные формы роста в поле локально неравновесной диффузии примеси. Построена модель высокоскоростного роста вершины дендрита в переохлажденный расплав. Результаты расчетов показывают хорошее соответствие экспериментальным данным во всем диапазоне изменения начального переохлаждения, включая область высоких значений переохлаждения и скорости роста. Проведен сравнительный анализ вкладов различных переохлаждений на вершине дендрита в полное переохлаждение, дано объяснение перехода от диффузионно контролируемого к термически и кинетически контролируемому росту вершины дендрита.

Практическое значение работы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий получения новых материалов при объемном и поверхностном затвердевании (например, в процессах лазерной

и электронной обработки поверхности). Вследствие непосредственной связи износостойкости и микротвердости с характерным размером структуры, на основе полученных в работе решений возможно предсказать механические свойства материалов в зависимости от технологических параметров процесса затвердевания.

Основные результаты, выносимые на защиту.

1. Анализ динамической устойчивости квазистационарного режима движения плоского фронта затвердевания.
2. Анализ морфологической устойчивости плоской поверхности раздела фаз при высокоскоростном затвердевании.
3. Изоконцентрационные формы роста в поле локально неравновесной диффузии примеси.
4. Модель высокоскоростного роста вершины дендрита в переохлажденный расплав.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

Пятой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (г. Екатеринбург, 1999); 4-й Российской университетско-академической научно-практической конференции (г. Ижевск, 1999); Междисциплинарном семинаре «Фракталы и прикладная синергетика» (г. Москва, 1999); IX Национальной конференции по росту кристаллов (г. Москва, 2000).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 научных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 131 странице, содержит 15 рисунков, 5 таблиц, библиографический список состоит из 131 наименования.

Работа выполнена при поддержке INTAS совместно с исследовательской программой Международного центра фундаментальной физики в Москве, грант № 96-0457.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность темы исследования, формулируются цель и задачи работы.

Первая глава носит обзорный характер. Приведена общая характеристика процессов высокоскоростного затвердевания. Дан обзор экспериментальных данных и современных подходов к описанию процессов высокоскоростного затвердевания, в различной мере учитывающих отклонение от локально равновесного состояния на поверхности раздела, а также в объемах фаз. Продемонстрировано, что учет отклонения от локально равновесного состояния только на поверхности раздела не позволяет описать экспериментальные данные при высоких значениях переохлаждения и скорости роста.

Вторая глава посвящена исследованию высокоскоростного затвердевания плоской поверхности раздела фаз. В п. 2.1 дана математическая постановка задачи о движении плоского фронта затвердевания в поле локально неравновесной диффузии примеси, включающая гиперболическое уравнение диффузионного переноса примеси и конечную диффузионную скорость V_D . В п. 2.2 проведено исследование квазистационарного режима движения плоского фронта затвердевания при различных соотношениях скорости движения фронта и диффузионной скорости в расплаве и твердой фазе.

В п. 2.3 с помощью функции Грина проведено исследование движения плоского фронта в переохлажденный расплав. С учетом кинетической фазовой диаграммы получена связь между квазистационарной скоростью движения фронта V_0 и исходным переохлаждением ΔT . На рис. 1 представлены три кинетические кривые, соответствующие трем различным типам: однозначная зависимость для сплава Ag—Cu, “С”-образная зависимость для сплава Ni—В и “S”-образная зависимость для сплава Ni—Fe. При скорости движения фронта затвердевания, равной диффузионной скорости, $V_0 = V_D$, наблюдается резкое изменение поведения зависимости «скорость фронта V_0 — исходное переохлаждение ΔT », происходит полный захват примеси и наступает безразделительное затвердевание. Таким образом, при скорости движения фронта затвердевания, равной диффузионной скорости, $V_0 = V_D$,

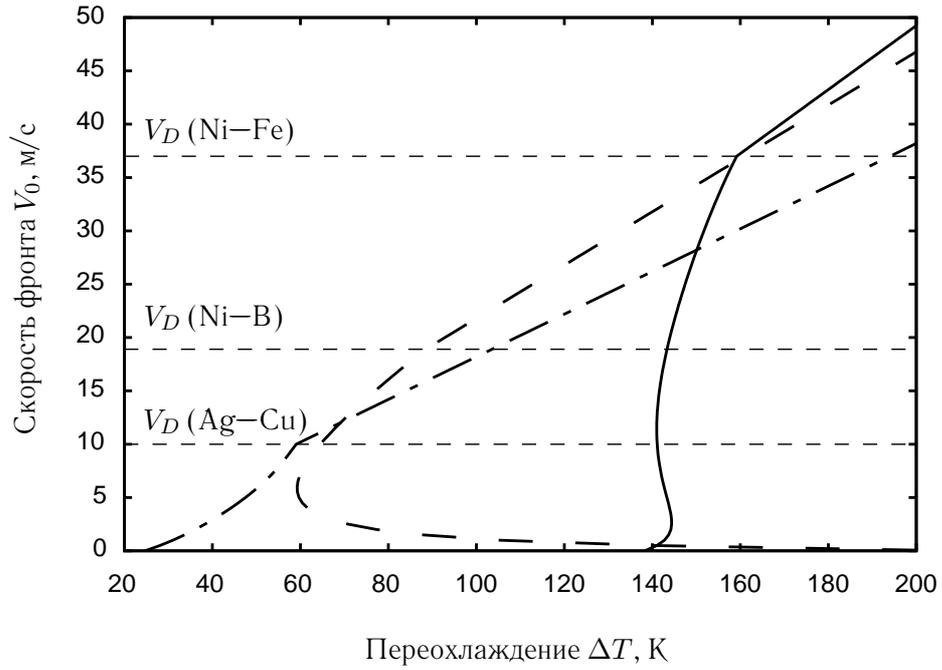


Рис. 1. Кинетические кривые «скорость фронта V_0 — переохлаждение ΔT ». Прерывистая линия с точками соответствует сплаву Ag — 3 ат. % Cu, прерывистая линия соответствует Ni — 0.3 ат. % B и сплошная линия соответствует Ni — 10.5 ат. % Fe.

наблюдается переход от диффузионно-лимитируемого к термически контролируемому режиму, наступающий полный захват примеси приводит к скачкообразному изменению наклона кинетической кривой. При $V_0 \geq V_D$ наблюдается линейная зависимость скорости роста от переохлаждения.

С помощью асимптотического разложения для концентрации и диффузионного потока примеси получено дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию скорости движения фронта $V(t) < V_D$ на больших временах $t \rightarrow \infty$

$$\frac{k}{m} \left(T_m - T_0 - \frac{V}{\mu} \right) - C_0 = \frac{D}{V^2} F(V) \frac{dV}{dt}, \quad (1)$$

где

$$F(V) = \frac{1}{m} \left(T_m - T_0 - \frac{V}{\mu} \right) \left(\frac{1 + V^2/V_D^2}{V} (1 - k) + (1 - V^2/V_D^2) \frac{dk}{dV} \right) + (1 - V^2/V_D^2) (1 - k) \left(\frac{1}{\mu m} + \frac{1}{m^2} \left(T_m - T_0 - \frac{V}{\mu} \right) \frac{dm}{dV} \right), \quad (2)$$

T_0 и C_0 — температура и концентрация примеси в расплаве вдали от фронта затвердевания, D — коэффициент диффузии примеси, V_D — диффузионная скорость, μ — кинетический коэффициент роста, k — неравновесный

коэффициент захвата примеси, m — тангенс угла наклона линии ликвидус на кинетической фазовой диаграмме. Решение $V(t) = V_0$, где постоянная скорость V_0 определена соотношением между переохлаждением и квазистационарной скоростью, является простейшим решением дифференциального уравнения (1).

Анализ уравнения (1) в окрестности нулевого значения скорости роста, $V(t) = 0$, соответствующего переохлаждению $\Delta T_0 = m_e \frac{1-k_e}{k_e} C_0$, равному равновесному интервалу затвердевания, показывает, что при данном переохлаждении зависимость скорости движения фронта от времени имеет вид

$$V(t) = (\beta t)^{-1/3}, \quad \beta = \frac{3k_e}{D\mu\Delta T_{CR}} \left(1 + \frac{\mu\Delta T_0}{V_D}\right). \quad (3)$$

Режим движения фронта с затухающей во времени скоростью $V(t) \sim t^{-1/3}$ был получен ранее в работе [9] и является переходным режимом между двумя автомоделными режимами движения плоского фронта затвердевания: движение с постоянной скоростью $V = const$ и движение со скоростью, затухающей по закону $V \sim t^{-1/2}$.

Из анализа асимптотического разложения следует, что при скорости $V \geq V_D$ фронт движется с постоянной скоростью, которая определяется температурой и концентрацией примеси вдали от фронта затвердевания. При скорости движения фронта $V(t) < V_D$ рассмотрим поведение решения эволюционного уравнения (1) в окрестности квазистационарного значения V_0 . Примем, что $V(t) = V_0 + \varepsilon(t) < V_D$, где $\varepsilon(t)$ — малое возмущение квазистационарной скорости. В первом порядке малости, из уравнения (1) следует выражение для эволюции возмущения $\varepsilon(t)$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (4)$$

где ε_0 — константа интегрирования, параметр τ_0 имеет смысл характерного времени нестационарности и определяется выражением

$$\tau_0(V_0) = \frac{D m(V_0) F(V_0)}{V_0^2 k(V_0) S(V_0)}. \quad (5)$$

Знак τ_0 определяет качественное поведение скорости движения фронта затвердевания $V(t)$. При $\tau_0 > 0$ скорость движения фронта $V(t) = V_0 + \varepsilon(t)$

стремится к квазистационарному значению V_0 . В этом случае движение фронта динамически устойчиво относительно малого возмущения скорости. При $\tau_0 < 0$ из уравнения (4) следует, что добавка $\varepsilon(t)$ растет во времени, что определяет динамическую неустойчивость движения фронта относительно малых возмущений скорости.

Как показывает анализ, для металлических сплавов значения равновесного коэффициента захвата примеси k_e и тангенса угла наклона линии ликвидус m_e таковы, что произведение функций $m(V_0)$ и $F(V_0)$ положительно, $m(V_0)F(V_0) > 0$. В этом случае знак $\tau_0(V_0)$ определяется знаком функции $S(V_0) = d(\Delta T)/dV_0$. Следовательно, можно сформулировать следующий критерий динамической устойчивости квазистационарного режима движения. Во-первых, если кинетическая кривая «скорость V_0 — переохлаждение ΔT » имеет участки с положительным наклоном $dV_0/d(\Delta T) > 0$, то квазистационарные режимы движения, соответствующие этим участкам динамически устойчивы. Это значит, что начальная точка на плоскости $V-\Delta T$, расположенная выше или ниже этих участков, со временем приближается к ним. Во-вторых, если кинетическая кривая «скорость V_0 — переохлаждение ΔT » имеет участки с отрицательным наклоном $dV_0/d(\Delta T) < 0$, то квазистационарные режимы движения, соответствующие этим участкам, динамически неустойчивы. Это значит, что начальная точка на плоскости $V-\Delta T$, расположенная в окрестности этих участков, со временем удаляется от них к участкам с положительным наклоном $dV_0/d(\Delta T) > 0$.

Исследование морфологической устойчивости плоской поверхности раздела фаз проведено в п. 2.4. Рассмотрим малое гармоническое возмущение $\phi(x, t)$ плоской поверхности раздела $z = 0$, движущейся в квазистационарном режиме со скоростью V

$$z = \phi(x, t) = \delta(t) \sin(\omega x), \quad (6)$$

где δ — амплитуда возмущения ($|\delta| \ll 1$), $\omega = 2\pi/\lambda$ — частота, λ — длина волны возмущения. На возмущенном фронте затвердевания $\phi(x, t)$ связь между температурой T_ϕ и концентрацией примеси C_ϕ определяется из кинетической диаграммы в виде

$$T_\phi = T_m + mC_\phi + \Gamma K, \quad (7)$$

где K — средняя кривизна возмущенного фронта. Для упрощения дальнейшего анализа в уравнении (7) опущено слагаемое V/μ , соответствующее кинетике осаждения частиц на фронт затвердевания. Такое упрощение не сказывается на основных результатах данного раздела.

Выражение для возмущенного распределения концентрации примеси в расплаве имеет вид

$$C - C_0 = \begin{cases} \frac{G_C D (1 - V^2/V_D^2)}{V} \left[1 - \exp\left(-\frac{Vz}{D(1 - V^2/V_D^2)}\right) \right] + (b - G_C) \delta \sin(\omega x) \exp\left(-\frac{\omega_C z}{(1 - V^2/V_D^2)^{1/2}}\right), & V < V_D, \\ 0, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (8)$$

где C_0 — концентрация примеси и G_C — градиент концентрации примеси на невозмущенной поверхности, а частота ω_C связана с частотой возмущения ω выражением

$$\omega_C = \frac{V}{2D\sqrt{1 - V^2/V_D^2}} + \left[\left(\frac{V}{2D\sqrt{1 - V^2/V_D^2}} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2}. \quad (9)$$

В локально равновесном пределе $V \ll V_D$ решение (8) переходит в полученное ранее решение [10], основанное на локально равновесной постановке задачи диффузионного переноса примеси. При отсутствии возмущения, $\delta = 0$, решение (8) совпадает с решением для квазистационарного режима движения плоского фронта затвердевания. Используя решение для возмущенного поля распределения концентрации примеси и решения для возмущенного теплового поля [10], получим критерий маргинальной устойчивости в виде

$$\begin{cases} \Gamma\omega^2 + K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S - m G_C \xi_C = 0, & V < V_D, \\ \Gamma\omega^2 + K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S = 0, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (10)$$

Критерий (10) определяет длину волны возмущения, удовлетворяющего условию нейтральной устойчивости. В локально равновесном пределе $V \ll V_D$ выражение (10) переходит в критерий маргинальной устойчивости, полученный в работе [10] на основе локально равновесного подхода к

массопереносу. Учет конечной скорости диффузии приводит к качественно новому результату, связанному с переходом к бездиффузионному затвердеванию. Как показывает выражение (10), при конечных значениях скорости движения фронта $V \geq V_D$ отсутствует градиент концентрации примеси перед фронтом затвердевания [см. решение (8)] и морфологическая устойчивость определяется соотношением стабилизирующей силы $\Gamma\omega^2$, обусловленной коэффициентом поверхностного натяжения γ , и вкладом $K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S$, обусловленным градиентами температуры G_L и G_S .

При затвердевании в переохлажденный расплав $K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S < 0$ и градиент температуры будет оказывать дестабилизирующее действие на фронт. Поэтому до наступления абсолютной тепловой устойчивости (т. е. до наступления равенства между $\Gamma\omega^2$ и $K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S$ [4]) плоский фронт будет возмущаться, приобретая ячеисто-дендритное строение. В случае направленного затвердевания $K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S > 0$, общий поток тепла направлен от фронта в твердую фазу и градиент температуры, как и поверхностное натяжение на границе раздела фаз, оказывает стабилизирующее действие на форму фронта затвердевания. В этом случае, при скорости $V < V_D$ морфологическая устойчивость фронта зависит от соотношения дестабилизирующей силы $mG_C \xi_C$, связанной с градиентом концентрации G_C , и стабилизирующей силы $\Gamma\omega^2 + K_L G_L \xi_L + K_S G_S \xi_S$, обусловленной действием суммарного положительного градиента температуры и поверхностного натяжения. При скорости $V \geq V_D$ затвердевания протекает бездиффузионно, дестабилизирующее влияние на форму фронта отсутствует ($G_C = 0$), и она остается устойчивой относительно малого возмущения.

При анализе критерия маргинальной устойчивости (10) особый интерес представляет случай, когда форма фронта затвердевания определяется конкуренцией между стабилизирующей силой поверхностного натяжения $\Gamma\omega^2$ и дестабилизирующей силой $mG_C \xi_C$, обусловленной градиентом концентрации примеси G_C . Используя выражение для градиента концентрации примеси на невозмущенном плоском фронте [8], получим условие абсолютной устойчивости в виде

$$V_A = \frac{mD(k-1)C_\infty}{\Gamma k^2} < V_D, \quad (11)$$

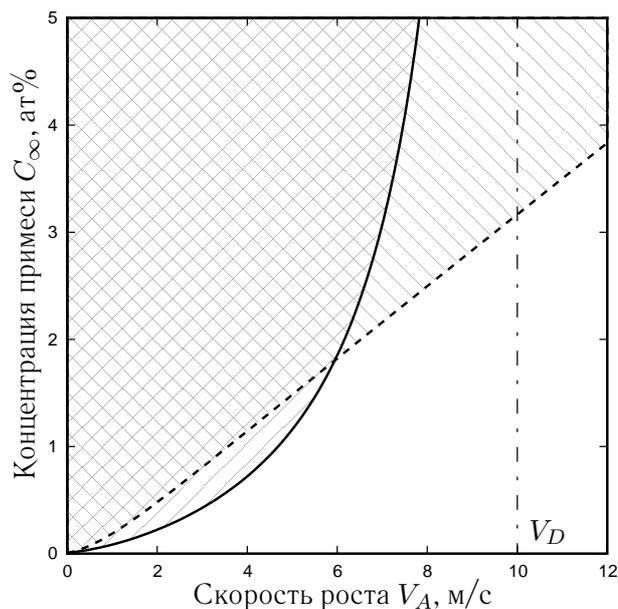


Рис. 2. Связь скорости абсолютной морфологической устойчивости V_A и концентрации примеси C_∞ . Сплошная линия соответствует уравнению (11), прерывистая линия — модель, учитывающая отклонение от локального равновесия только на поверхности раздела [10]. Область морфологической неустойчивости обозначена штрихом.

где C_∞ — концентрация примеси в расплаве вдали от фронта затвердевания. На рис. 2 приведено сравнение зависимости скорости абсолютной морфологической устойчивости от концентрации примеси в локально равновесном и локально неравновесном приближении для сплава Al–Fe. Из рисунка следует, что в сравнении с локально равновесным приближением, локально неравновесный массоперенос примеси в расплаве перед фронтом затвердевания приводит к расширению области существования неустойчивости при малых значениях концентрации примеси и к ее сужению при больших значениях концентрации примеси.

В третьей главе рассмотрены квазистационарные формы роста в поле локально неравновесной диффузии примеси. Из уравнения баланса потока массы на поверхности раздела и условия постоянства концентрации примеси вдоль поверхности в квазистационарном режиме движения следует нелинейное дифференциальное уравнение

$$(\nabla_n C)^2 - \frac{1}{V_D^2} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)^2 = \frac{C - C_S}{D} \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (12)$$

которое определяет форму поверхности затвердевания. В отличие от аналогичного уравнения, полученного в локально равновесном приближении [11], уравнение (12) содержит слагаемое $(\partial C/\partial t)^2/V_D^2$, которое следует из локально неравновесного описания переноса примеси.

Когда скорость движения поверхности меньше диффузионной скорости, $V < V_D$, решение уравнения (12) представляет собой в общем случае эллиптический параболоид

$$\frac{Vx^2}{4DF} + \frac{Vy^2}{4D(F+B)} = \frac{DF}{V}(1 - V^2/V_D^2) - (z - Vt). \quad (13)$$

При $F = F_0$ уравнение (13) описывает поверхность затвердевания. Распределение диффузионного поля примеси вокруг поверхности (13) описывается выражением

$$C = \Phi(F) = (C_f - C_0) \frac{J(F, B)}{J(F_0, B)} + C_0, \quad (14)$$

где концентрация примеси на поверхности со стороны жидкой фазы C_f определяется выражением

$$C_f = \frac{C_0}{1 - (1 - k)\Psi(F_0, B)}, \quad (15)$$

$$\Psi(F_0, B) = \sqrt{F_0(F_0 + B)} \exp(F_0) J(F_0, B). \quad (16)$$

Функция $J(F, B)$, определяется интегралом

$$J(F, B) = \int_F^\infty \frac{\exp(-F')}{\sqrt{F'(F' + B)}} dF'. \quad (17)$$

Анализ случая, когда скорость движения поверхности больше диффузионной скорости, $V > V_D$, показывает, что независимо от формы поверхности раздела распределение концентрации примеси в расплаве равно исходной концентрации C_0

$$C(x, y, z) = C_0, \quad C_f = C_0. \quad (18)$$

Этот результат имеет следующий физический смысл. Когда поверхность раздела «жидкость—кристалл» движется со скоростью $V \geq V_D$, имеет место бездиффузионное затвердевание [8]. В таком случае изотермическое затвердевание системы определяется только кинетикой присоединения частиц

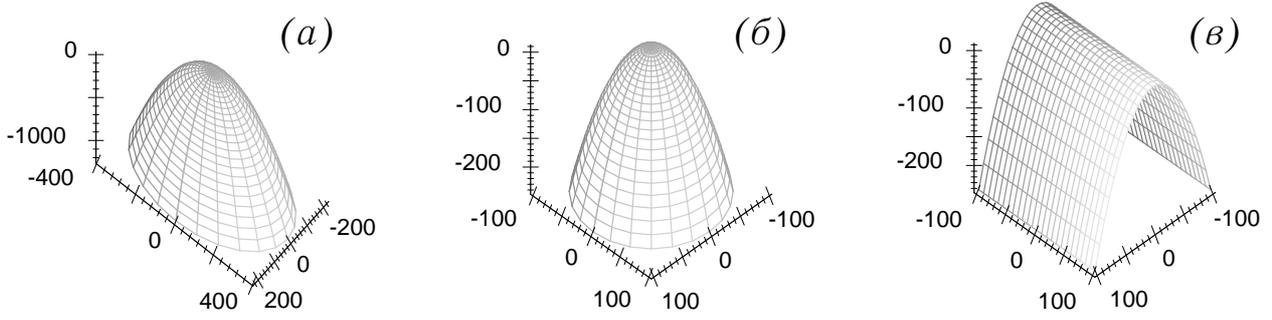


Рис. 3. Трехмерные формы растущих кристаллов при $V < V_D$, $V/V_D = 0.5$, представленные в безразмерных координатах $(z - Vt)/(D/V_D)$, $x/(D/V_D)$, $y/(D/V_D)$. Формы соответствуют случаям: (а) эллиптический параболоид с параметрами $F_0 = 5$, $B = 10$; (б) параболоид вращения с параметрами $F_0 = P_C = 5$, $B = 0$; (в) параболический цилиндр с параметрами $F_0 = P_C/2 = 5$, $B = \infty$.

(атомов или молекул) на поверхность раздела, и форма поверхности может иметь произвольную макроскопическую конфигурацию в однородном концентрационном поле.

На рис. 3 представлены различные формы роста, следующие из уравнения (13) при $V < V_D$. При конечных значениях параметров F и B общие решения (13) и (15) описывают форму эллиптического параболоида и концентрацию примеси на его поверхности при $V < V_D$ (рис. 3, а). При значении параметра $B = 0$ из уравнения (13) определяется форма поверхности раздела

$$z - Vt = \frac{R(1 - V^2/V_D^2)}{2} \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{R^2(1 - V^2/V_D^2)} \right), \quad (19)$$

которая является параболоидом вращения (рис. 3, б). Концентрационное поле вокруг такого параболоида описывается уравнением

$$C = (C_f - C_0) \frac{E_1(P_C u)}{E_1(P_C)} + C_0, \quad (20)$$

где

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-s)}{s} ds$$

— экспоненциальная интегральная функция, $P_C = VR/2D$ — концентрационное число Пекле, R — радиус кривизны вершины параболы. Функция u в уравнении (20) определяется выражением

$$u = \frac{z - Vt + \sqrt{(z - Vt)^2 + (1 - V^2/V_D^2)(x^2 + y^2)}}{R(1 - V^2/V_D^2)}. \quad (21)$$

Из уравнений (15) и (16) при $B = 0$ и $F_0 = P_C$ следует выражение для концентрации примеси на поверхности параболоида вращения

$$C_f = \frac{C_0}{1 - (1 - k)\text{Iv}(P_C)}, \quad (22)$$

где

$$\text{Iv}(x) = x \exp(x) E_1(x) \quad (23)$$

— функция Иванцова [11]. Градиент концентрации примеси на поверхности раздела (19) направлен по нормали к поверхности и в соответствии с уравнениями (19)–(23) имеет вид

$$\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_{u=1} = - \frac{(1 - k)C_0 V}{2D [1 - (1 - k)\text{Iv}(P_C)]} \frac{\sqrt{1 + \frac{1 - 2(z - Vt)/R}{1 - V^2/V_D^2}}}{1 - \frac{z - Vt}{R(1 - V^2/V_D^2)}}. \quad (24)$$

Переменная z в уравнении (24), согласно уравнению (19), принимает значения в интервале $-\infty \leq z - Vt \leq R(1 - V^2/V_D^2)/2$.

В четвертой главе представлена модель высокоскоростного роста вершины дендрита в переохлажденный расплав, которая учитывает локально неравновесные эффекты в диффузионном поле и на поверхности раздела жидкой и твердой фаз. Полное переохлаждение на вершине дендрита описывается выражением

$$\Delta T = T_m + m_e C_0 - T_0,$$

где T_m — температура плавления чистого вещества, m_e — тангенс угла наклона линии ликвидус на равновесной фазовой диаграмме состояния, C_0 и T_0 соответственно концентрация примеси и температура в расплаве вдали от поверхности затвердевания, и представляет собой сумму вкладов переохлаждений

$$\Delta T = \begin{cases} \Delta T_T + \Delta T_R + \Delta T_C + \Delta T_N + \Delta T_K, & V < V_D, \\ \Delta T_T + \Delta T_R + \Delta T_N + \Delta T_K, & V \geq V_D. \end{cases} \quad (25)$$

Где

$$\Delta T_T = T_f - T_0 = \frac{\Delta H}{\kappa} \text{Iv}(P_T) \quad (26)$$

— термическое переохлаждение на вершине дендрита, вызванное тепловым потоком в объем переохлажденного расплава [11],

$$\Delta T_R = \frac{2\Gamma}{R} \quad (27)$$

— переохлаждение, обусловленное эффектом Гиббса–Томсона,

$$\Delta T_C = m(C_0 - C_f) = \begin{cases} -mC_0 \frac{(1-k)\text{Iv}(P_C)}{1 - (1-k)\text{Iv}(P_C)}, & V < V_D, \\ 0, & V \geq V_D \end{cases} \quad (28)$$

— концентрационное переохлаждение на вершине дендрита, следующее из выражения (22) для концентрации примеси на поверхности параболоида вращения, растущего со скоростью $V < V_D$ и уравнения (18) при скорости $V \geq V_D$,

$$\Delta T_N = (m_e - m)C_0 \quad (29)$$

— переохлаждение, вызванное различием между равновесной температурой ликвидуса $T_m + m_e C_0$ и температурой ликвидуса $T_m + m C_0$ на кинетической фазовой диаграмме,

$$\Delta T_K = V/\mu \quad (30)$$

— кинетическое переохлаждение. В уравнениях (26)–(30) использованы следующие обозначения: T_f и C_f — соответственно температура и концентрация примеси на вершине дендрита, $P_T = VR/2a$ — тепловое число Пекле, a — температуропроводность, $P_C = VR/2D$ — концентрационное число Пекле, ΔH — скрытая теплота перехода, κ — теплоемкость, D — коэффициент диффузии примеси, V_D — диффузионная скорость в объеме расплава, μ — кинетический коэффициент роста, Γ — параметр капиллярности, $\text{Iv}(P)$ — функция Иванцова, определяемая уравнением (23).

Отличительной особенностью системы уравнений (25)–(30) является отсутствие концентрационного переохлаждения на вершине дендрита при конечных скоростях $V \geq V_D$ [см. уравнение (28)]. Результат $\Delta T_C = 0$ при $V \geq V_D$ является следствием равенства $C_f = C_0$, которое следует из трехмерного решения (18) для распределения концентрации примеси.

Система уравнений (25)–(30) дает связь между переохлаждением ΔT , скоростью роста V и радиусом кривизны R вершины дендрита. Для определения зависимости «скорость роста вершины — исходное переохлаждение», следуя гипотезе маргинальной устойчивости [4, 5], примем, что радиус кривизны вершины дендрита R равен минимальной длине волны возмущения плоского фронта затвердевания, удовлетворяющего условию нейтральной устойчивости (10)

$$R = \lambda = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (31)$$

Используя в уравнении (10) выражение для градиента концентрации примеси на вершине параболоида вращения, следующее из уравнения (24), и выражение для градиента температуры [4, 11], получим уравнение, определяющее зависимость радиуса кривизны R от скорости роста V вершины дендрита ($T_Q = \Delta H/\kappa$ — адиабатическая температура)

$$R = \begin{cases} \frac{\Gamma}{\sigma} \left[T_Q P_T \xi_T - \frac{2m(1-k)C_0 P_C \xi_C}{(1-V^2/V_D^2)(1-(1-k)\text{Iv}(P_C))} \right]^{-1}, & V < V_D, \\ \frac{\Gamma}{\sigma T_Q P_T \xi_T}, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (32)$$

где

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2}, \quad \xi_T = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 1/(\sigma P_T^2)}}, \quad (33)$$

$$\xi_C = \begin{cases} 1 + \frac{2k}{1 - 2k - \sqrt{1 + (1 - V^2/V_D^2)/(\sigma P_C^2)}}, & V < V_D, \\ 0, & V \geq V_D. \end{cases} \quad (34)$$

В локально равновесном приближении, при $V \ll V_D$, уравнения (32)–(34) приводят к модели, основанной на локально равновесном подходе к описанию процессов массопереноса примеси [5]. При скорости роста, равной или превышающей диффузионную скорость в объеме расплава, $V \geq V_D$, уравнения (32)–(34) предсказывают переход к полностью термически контролируемому ($\xi_C = 0$) радиусу дендритной вершины.

Сравнение результатов расчетов по модели (25)–(34) с экспериментальными данными проводилось для сплавов Cu – 30 ат. % Ni, Ni – 0.7 ат. % В и Ni – 1 ат. % Zr, затвердевание которых было экспериментально исследовано в работах [3, 7, 12] методом электромагнитной левитации.

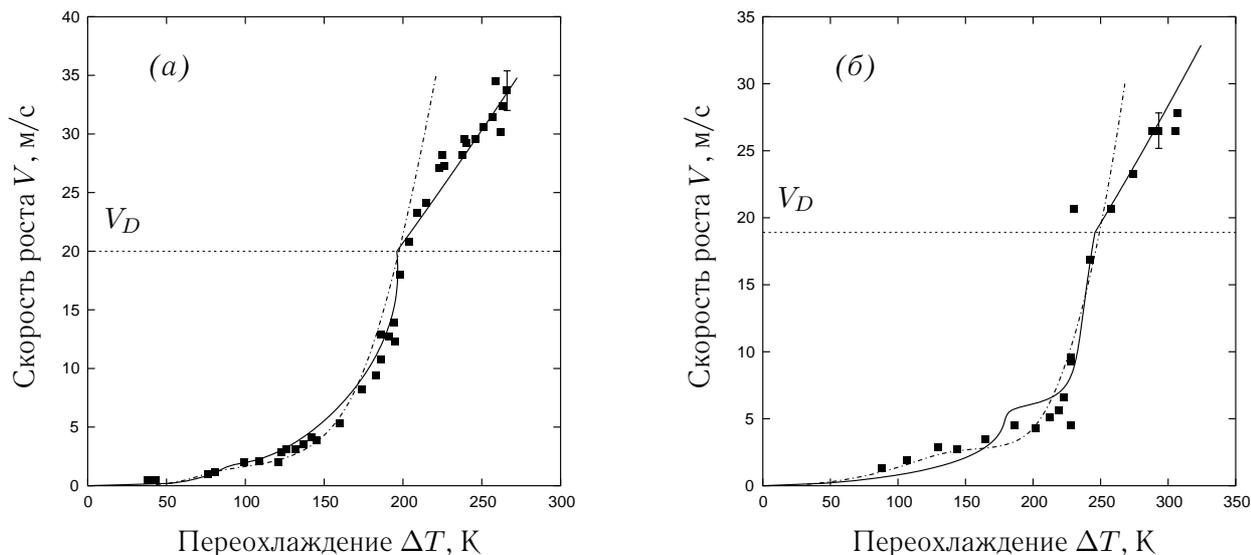


Рис. 4. Скорость роста вершины дендрита V в зависимости от начального переохлаждения ΔT для сплавов Cu–Ni (а) и Ni–В (б). Точками обозначены экспериментальные данные [3, 7]. Сплошная линия соответствует локально неравновесной модели (25)–(34), прерывистая линия — расчет по локально равновесной модели [5].

Рис. 4, а, б и 5, а демонстрируют сравнение результатов расчетов по модели (25)–(34) с данными экспериментов по высокоскоростному дендритному росту в переохлажденный расплав. Из рисунков видно, что модель высокоскоростного дендритного роста (25)–(34) удовлетворительно описывает экспериментальные данные во всем диапазоне переохлаждений (сплошная линия), в отличие от модели [5], основанной на локально равновесном описании диффузии примеси (пунктирная линия на рис. 4, а, б) и описывающей экспериментальные данные только в области малых и средних переохлаждений.

На рис. 5, б представлены вклады различных переохлаждений на вершине дендрита в полное переохлаждение ΔT . Видно, что вклад переохлаждения ΔT_R уменьшается в окрестности значения полного переохлаждения $\Delta T(V_A)$, связанного со скоростью абсолютной морфологической устойчивости V_A [уравнение (11)]. Это происходит вследствие увеличения радиуса вершины R [уравнения (27) и (32)] и перехода к плоскому фронту на диффузионном масштабе. Также в окрестности критического значения $\Delta T(V_A)$ увеличивается роль термического переохлаждения ΔT_T . Дальнейшее увеличение полного переохлаждения показывает вырождение диффузионно-

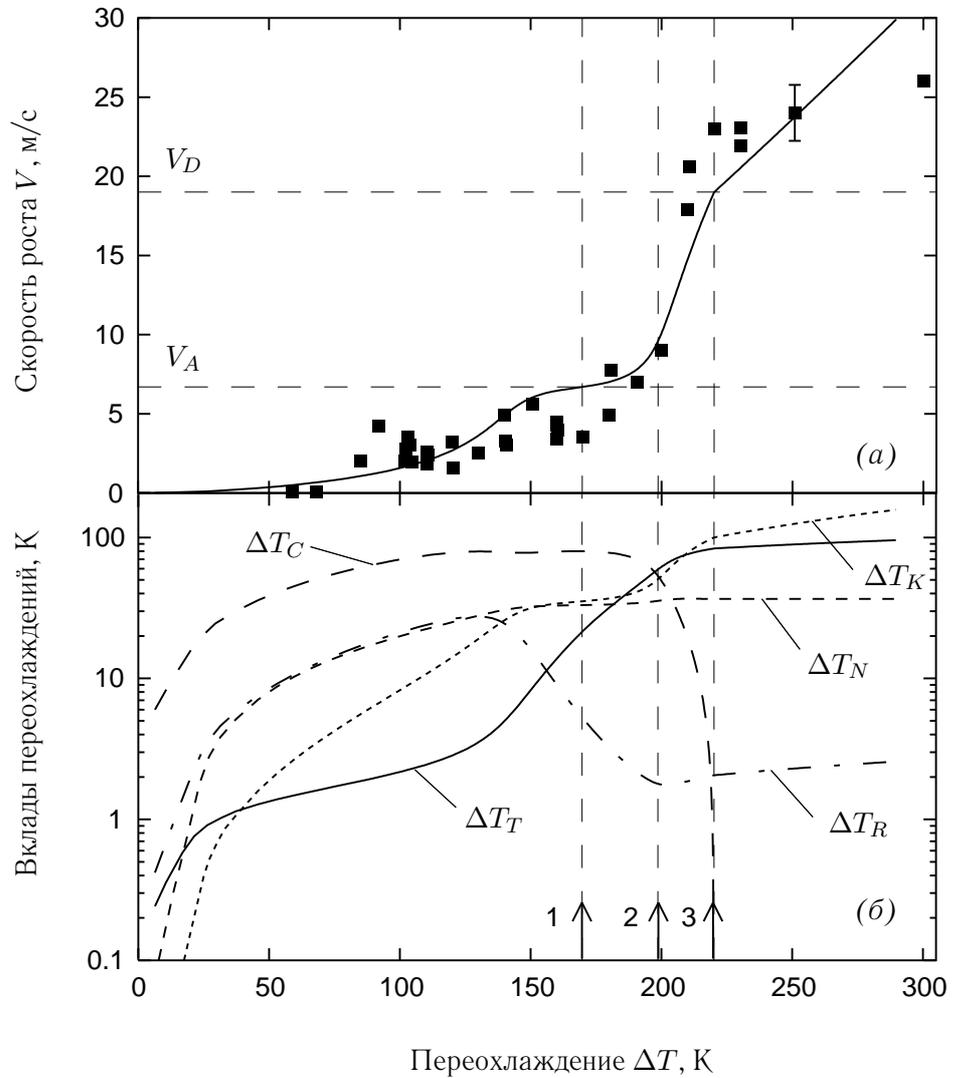


Рис. 5. Различные функции от полного переохлаждения ΔT для сплава Ni–Zr. (а) Скорость роста V вершины дендрита, точки соответствуют экспериментальным данным [12], линия — расчет по модели (25)–(34). (б) Индивидуальные вклады переохлаждений: ΔT_T , ΔT_R , ΔT_C , ΔT_N , ΔT_K [уравнения (26)–(30)].

лимитируемого роста, связанного с концентрационным переохлаждением ΔT_C , при возрастающей роли термического переохлаждения ΔT_T . При втором критическом переохлаждении $\Delta T = \Delta T^*$ переохлаждение, вызванное кривизной поверхности, ΔT_R , достигает минимума, а вклады термического переохлаждения ΔT_T и концентрационного ΔT_C становятся равны друг другу. Отметим, что при $\Delta T = \Delta T^*$ вклад концентрационного переохлаждения ΔT_C начинает резко падать и обращается в ноль при третьем критическом переохлаждении $\Delta T = \Delta T(V_D)$. Таким образом, интервал переохлаждений $\Delta T^* < \Delta T < \Delta T(V_D)$ соответствует переходу от диффузионно-лимитируемого и термически контролируемого роста к чисто термически контролируемому росту дендритов.

При переохлаждении $\Delta T = \Delta T(V_D)$ происходит качественное изменение поведения скорости роста и переход к линейной зависимости (рис. 5, *a*), который сопровождается переходом к термически контролируемому радиусу вершины [см. уравнение (32)]. Зависимость радиуса вершины дендрита $R(\Delta T)$ имеет излом при переохлаждении $\Delta T = \Delta T(V_D)$. Как было показано в экспериментах, существует масштабное подобие между радиусом вершины дендрита и расстоянием между вторичными ветвями. Следовательно, в эксперименте может ожидать изменение всей морфологии растущего дендрита в точке $\Delta T = \Delta T(V_D)$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Исследовано влияние эффекта релаксации диффузионного потока примеси на процесс высокоскоростного затвердевания бинарных сплавов. При малых скоростях $V \ll V_D$ справедливо локально равновесное приближение, которому соответствует классический закон Фика. При скорости движения фронта $V \sim V_D$ учет локально неравновесных эффектов, связанных с релаксацией диффузионного потока, приводит к значительному количественному различию между локально равновесным и локально неравновесным приближением.

2. Проанализировано движение плоского фронта затвердевания в условиях локально неравновесной диффузии примеси. В квазистационарном режиме движения рассмотрено два случая: когда диффузионная ско-

рость принимает одинаковое значение в жидкой и твердой фазах, и когда диффузионная скорость в твердой фазе меньше, чем в расплаве.

3. С помощью функции Грина для телеграфного уравнения записано решение задачи о движении плоского фронта в переохлажденный расплав в рамках односторонней модели изотермического затвердевания. Получено асимптотическое разложение для данного решения при больших временах $t \rightarrow \infty$. Проведен анализ динамической устойчивости квазистационарного режима движения (т. е. анализ устойчивости относительно малых возмущений скорости движения плоского фронта). Получен критерий, связывающий динамическую устойчивость со знаком производной на кинетической кривой «скорость фронта — начальное переохлаждение».

4. Проанализировано влияние локально неравновесной диффузии примеси в расплаве на морфологическую устойчивость плоской поверхности раздела фаз. Получен критерий, определяющий длину волны возмущения плоской поверхности, соответствующего условию нейтральной устойчивости. Показано, что при скорости роста, превышающей диффузионную скорость в объеме жидкой фазы, концентрационное поле в расплаве не зависит от возмущения формы плоской поверхности затвердевания и соответствует начальному распределению концентрации примеси, а морфологическая неустойчивость поверхности может быть вызвана только процессами теплопереноса. Таким образом, в изотермическом случае, учет локально неравновесного массопереноса примеси в расплаве определяет предельную границу области существования морфологической неустойчивости, равную диффузионной скорости.

5. Рассмотрены квазистационарные формы роста в поле локально неравновесной диффузии примеси, соответствующие изоконцентрационной поверхности затвердевания. Показано, что в общем случае при скорости роста меньшей диффузионной скорости, изоконцентрационная поверхность затвердевания описывается уравнением эллиптического параболоида. Получено выражение для распределения концентрации примеси вокруг параболоидальной поверхности затвердевания. При скорости роста, превышающей диффузионную скорость, распределение концентрации примеси в расплаве равномерно, и не накладывает ограничений на возможные фор-

мы роста. Рассмотрены частные случаи изоконцентрационных форм роста, следующие из общего решения: параболоид вращения, параболический цилиндр и параболическая пластина.

6. Построена модель высокоскоростного роста вершины дендрита, учитывающая эффект релаксации диффузионного потока примеси в объеме расплава. Модель предсказывает переход к бездиффузионному режиму затвердевания ствола дендрита при скорости роста вершины, равной диффузионной скорости. Этот переход сопровождается скачкообразным изменением угла наклона кинетической кривой «скорость роста вершины — полное переохлаждение», окончанием диффузионно и термически контролируемого роста и началом только термически контролируемого роста вершины дендрита в точке $V = V_D$. Сравнение результатов расчетов по модели локально неравновесного дендритного роста с экспериментальными данными [3, 7, 12] показывает, что модель удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость скорости роста вершины дендрита от полного переохлаждения во всем диапазоне изменения значения полного переохлаждения для различных металлических бинарных сплавов.

7. Вклад локально неравновесных эффектов в поле диффузионного массопереноса примеси в формирование структуры при высокоскоростном затвердевании бинарных сплавов увеличивается с увеличением скорости движения поверхности раздела фаз и увеличением отклонения от равновесного состояния. При достижении фронтом затвердевания диффузионной скорости происходит переход от диффузионно и термически контролируемого роста к бездиффузионному затвердеванию, определяемому процессами теплопереноса в объемах фаз и кинетическими эффектами на поверхности раздела.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Galenko P. K., Danilov D. A. Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in binary alloy melt // *Physics Letters A.* — 1997. — V. 235. — P. 271–280.
2. Galenko P. K., Danilov D. A. Model for free dendritic alloy growth under interfacial and bulk phase nonequilibrium conditions // *Journal of Crystal Growth.* — 1999. — V. 197. — P. 992–1002.
3. Галенко П. К., Данилов Д. А. Квазистационарные формы роста кристаллов при локально-неравновесной диффузии примеси // *Инженерно-физический журнал.* — 2000. — Т. 73. — N 6. — С. 1278–1288.
4. Galenko P. K., Danilov D. A. Selection of the dynamically stable regime of rapid solidification front motion in an isothermal binary alloy // *Journal of Crystal Growth.* — 2000. — V. 216. — P. 512–536.
5. Galenko P. K., Danilov D. A. Steady-state shapes of growing crystals in the field of local nonequilibrium diffusion // *Physics Letters A.* — 2000. — V. 272. — P. 207–217.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мирошниченко И. С. Влияние скорости охлаждения на процессы кристаллизации металлических сплавов // *Рост и дефекты металлических кристаллов.* Под ред. Д. Е. Овсиенко. — Киев: Наук. думка, 1972. — С. 385–401.
- [2] Herlach D. M. Containerless undercooling and solidification of pure metals // *Annu. Rev. Mater. Sci.* — 1991. — V. 21. — P. 23–44.
- [3] Herlach D. M. Direct measurements of crystal growth velocities in undercooled melts // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1994. — V. 179/180. — P. 147–152.

- [4] Kurz W., Fisher D. J. Fundamentals of Solidification. — Aedermannsdorf: Trans Tech Publication, 1992. — 305 p.
- [5] Lipton J., Kurz W., Trivedi R. Rapid Dendrite Growth in Undercooled Alloys // *Acta Metall.* — 1987. — V. 35. — P. 957–964.
- [6] Arnold C. B., Aziz M. J., Schwarz M. et al. Parameter-free test of alloy dendrite-growth theory // *Phys. Rev. B.* — 1999. — V. 59. — N 1. — P. 334–343.
- [7] Eckler K., Cochrane R. F., Herlach D. M. et al. Evidence for a transition from diffusion-controlled to thermally controlled solidification in a metallic alloys // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 45. — N 9. — P. 5019–502.
- [8] Galenko P., Sobolev S. Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys // *Phys. Rev. E.* — 1997. — V. 55. — N 1. — P. 343–352.
- [9] Кудинов Г. М., Темкин Д. Е., Любов Б. Ю. Влияние границы раздела фаз на кинетику изотермического превращения в сплавах // *Физика Металлов и Металловедение.* — 1978. — Т. 46. — N 3. — С. 540–547.
- [10] Trivedi R., Kurz W. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions // *Acta Metall.* — 1986. — V. 34. — N 8. — P. 1663–1670.
- [11] Иванцов Г. П. Тепловые и диффузионные процессы при росте кристаллов // *Рост кристаллов.* Под ред. А. В. Шубникова, Н. Н. Шефталя. — М.: Академия Наук, 1961. — Т. 3. — С. 75–84.
- [12] Schwarz M., Arnold C. B., Aziz M. J. et al. Dendritic Growth Velocity and Diffusive Speed in Solidification of Undercooled Dilute Ni–Zr Melts // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1997. — V. 226–228. — P. 420–424.