

УДК 621.373.8

## АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

Ф. Х. Мирзоев, Л. А. Шелепин

*Предложена модель временной самоорганизации структур при объемной кристаллизации переохлажденных двухкомпонентных расплавов. Показано, что если параметр накачки превышает некоторое критическое значение, определяемое внутренними свойствами среды, стационарный режим кристаллизации теряет свою устойчивость и переходит в режим автоколебаний, характеризующийся периодическими колебаниями плотности частиц новой фазы и скорости их роста, а также температуры дисперсной фазы и концентрации компонентов. Установлено, что физической причиной осцилляций служит конкуренция между источником образования частиц и стоком этих частиц под действием сил плавучести или тяжести.*

Формирование структуры вещества в процессе кристаллизации из многокомпонентных расплавов, образующихся при воздействии лазерного излучения на гетерогенные системы, определяется как условиями проведения процесса, так и кинетикой фазового превращения. Рост частиц новой фазы часто происходит в режиме автоколебаний, что является одной из причин периодической слоистости в гетерогенных системах. Эти структуры часто наблюдаются в металлических сплавах при сверхбыстрых скоростях охлаждения и проявляются в виде двух периодически чередующихся фаз, расположенных параллельно фронту кристаллизации. Важность теоретического исследования условий и механизмов возникновения автоколебательных явлений в процессах фазовых превращений в гетерогенных системах обусловлена необходимостью управления процессом синтеза материалов с заданными свойствами и составом [1].

Экспериментальное исследование закономерностей формирования кристаллизационных периодических структур при больших скоростях охлаждения сопряжено с определенными трудностями, а в ряде случаев не представляется возможным. Теоретический анализ тепловых процессов, как правило, проводят на основе математических моделей теплопроводности, известных как задачи Стефана [2]. Однако для удовлетворительных качественных и количественных оценок характеристик микроструктуры формирующейся фазы необходимо рассматривать кинетику процесса образования и роста частиц новой фазы.

Благодаря наличию существенных нелинейных связей между эволюцией системы частиц новой фазы и процессами тепломассообмена в матрице, в процессе кристаллизации могут развиваться автоволновые (или автоколебательные) неустойчивости, приводящие к возникновению пространственных и временных периодических структур. Применительно к процессам массовой кристаллизации из пересыщенных однокомпонентных растворов (или расплавов) в условиях доминирующего флуктуационного кристаллообразования и для случая пространственно однородных систем, модель автоколебательной неустойчивости рассматривалась в работе [3]. Если кристаллизующийся расплав многокомпонентен, то развитие неустойчивости в такой системе может сопровождаться перераспределением компонентов (расслоение на фазы) и, в отличие от однокомпонентного случая, необходимо учитывать наряду с уравнениями теплопроводности и кинетики фазовых превращений также уравнение диффузии компонентов и зависимость температуры фазового перехода от состава расплава. Возможность расслоения различных сплавов и композиционных материалов при их обработке мощным лазерным излучением экспериментально наблюдалась в работе [4]. Линейный анализ устойчивости пространственно однородных распределений частиц новой фазы, проведенный в работе [5], определил области существования пространственно-периодических режимов кристаллизации и пространственный масштаб кристаллизационных гетерогенных структур.

Данная работа посвящена моделированию автоколебательной неустойчивости при объемной кристаллизации переохлажденных двухкомпонентных (бинарных) расплавов, определению количественных условий возникновения автоколебаний концентраций кристаллов (а также концентраций компонент и температуры). Модель базируется на системе нелинейных уравнений реакционно-диффузионного типа для функции распределения частиц новой фазы, температуры и концентрации растворенных компонентов (примесей). Отличительной особенностью данной модели является самосогласованное

поведение системы кристаллов, примесных атомов и температуры, нелинейность функции источника частиц, диффузионный рост и перемещение кристаллов соответственно в пространстве их размеров и в координатном пространстве.

Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  расплав, имеющий концентрацию растворенного компонента  $n(x, t)$ , охлажден до температуры  $T(x, t) < T_0$  ( $T_0$  – температура кристаллизации для заданной концентрации примеси). Затем в расплаве происходит непрерывное возникновение и рост частиц новой фазы. Пусть  $f(r, x, t)$  – функция распределения частиц по их радиусу  $r$ , нормированная на полное число частиц в единице объема ( $N_0 = \int_0^\infty f(x, r, t) dr$ ). Кинетическое уравнение, описывающее динамику изменения во времени  $f(r, x, t)$  и граничное условие к нему запишем в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r}[V(r)f(x, r, t)] - \frac{f(x, r, t)}{\tau} + D_c \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, r, t), \quad (1)$$

$$V(r) f(x, r, t)|_{r=r_c} = I(\Delta T), \quad \Delta T = T_c - m_L n - T. \quad (2)$$

Уравнения баланса для температуры и концентрации компонентов имеют вид

$$\rho_1 C_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + 4\pi \rho L \int_0^\infty r^2 V(r) f(x, r, t) dr, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + 4\pi(1-k)n \int_0^\infty r^2 V(r) f(x, r, t) dr. \quad (4)$$

Здесь  $\rho_1$  и  $\rho$  соответственно плотность смеси и твердого материала ( $\rho_1 = \rho$ );  $L$  – удельная теплота плавления;  $C_1$  – теплоемкость;  $k$  – коэффициент распределения примесей ( $k < 1$ );  $x$  – пространственная координата;  $\lambda$ ,  $D$  – соответственно коэффициенты теплопроводности и диффузии компонентов;  $V(r) = dr/dt$  – скорость роста кристаллов;  $r_c = 2\gamma\Omega/\rho L\Delta T$  – критический радиус;  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения кристалла;  $\Delta T$  – переохлаждение;  $T_c$  – температура фазового перехода в отсутствие растворенных атомов;  $m_L$  – наклон линии ликвидус.

Первое слагаемое в правой части уравнения (1) характеризует изменение  $f(r, x, t)$  за счет роста частиц, второе слагаемое определяет потери ( $\tau$  – время жизни частицы) числа частиц радиуса  $r$  благодаря действию сил тяжести и плавучести или в результате осаждения на границах объема, занятого расплавом; третий член – пространственную диффузию кристаллов ( $D_c(r)$  – коэффициент диффузии частиц). В уравнении (1) не учитываются флуктуации скорости роста частиц, связанные с турбулентными потоками в жидкой матрице. Последние привели бы к появлению диффузионного

слагаемого, описывающего диффузию частиц в пространстве размеров. Для простоты считаем, что пульсации скорости роста кристаллов незначительны и ими можно пренебречь. Граничное условие (2) учитывает возникновение частиц критических размеров со скоростью  $I$ , являющейся функцией концентрационного переохлаждения ( $I = I_0 \exp[-B/(\Delta T^2/\Delta T_0^2)]$ , где  $\Delta T_0$  – начальное переохлаждение).

Если частицы растут в кинетическом режиме, то имеем

$$\frac{dr}{dt} = \beta \Delta T \left(1 - \frac{r_c}{r}\right), \quad (5)$$

где  $\beta$  – некоторый кинетический коэффициент. Считаем, что  $r_c$  насколько мал, что можно положить  $r_c \approx 0$ .

Исследуем устойчивость стационарных пространственно однородных ( $n^s, T^s, f^s$ ) решений. Величины  $f, T$  и  $n$  представим в виде

$$f = f^s(r) + \delta f(x, r, t), \quad n = n^s + \delta n(x, t), \quad T = T^s + \delta T(x, t), \quad (6)$$

где  $\delta f(x, r, t), \delta T(x, t)$  и  $\delta n(x, t)$  – малые возмущения величин  $f^s, T^s$  и  $n^s$ .

Подставляя (6) в уравнения (1)–(5) и удерживая линейные по  $\delta f(x, r, t), \delta T(x, t)$  и  $\delta n(x, t)$  члены, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta f + \frac{\partial}{\partial r} (V \delta f) + \frac{\delta f}{\tau} = \beta (\delta T + m_L \delta n) \frac{\partial f^s}{\partial r}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T + Q (\delta T + m_L \delta n) = \chi \Delta (\delta T) + 4\pi \frac{LV_s}{c} \int_0^\infty r^2 \delta f dr, \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n + Q_1 (m_L \delta n + \delta T) = D \Delta \delta n + 4\pi (1 - k) n_0 V_s \int_0^\infty r^2 \delta f dr, \quad (9)$$

$$V_s \delta f|_{r=0} = (I_n + m_L \beta f^s) \delta n + (I_T + \beta f^s) \delta T, \quad (10)$$

где  $Q = 4\pi \frac{L}{c_1} \beta \int_0^\infty r^2 f^s dr$ ;  $Q_1 = Q \frac{c}{L} (1 - k) n_s$ ,  $I_j = \frac{\partial I}{\partial j}$ ,  $j = n, T$ .

Флуктуации  $\delta f(x, r, t), \delta T(x, t)$  и  $\delta n(x, t)$  представим в виде пространственно-периодических волн

$$\delta f(x, r, t) = a_q(w, r) \exp(wt + iqx),$$

$$\delta T(x, t) = b_q(w) \exp(wt + iqx), \quad \delta n(x, t) = h_q(w) \exp(wt + iqx) \quad (11)$$

( $q$  – волновое число возмущений,  $w$  – инкремент неустойчивости).

Подставляя (11) в систему уравнений (8) – (10), получим

$$\left(w + q^2 D_c + \frac{1}{\tau}\right) a_q + V_s \frac{\partial a_q}{\partial r} f = \beta(b_q + m_L h_q) \frac{\partial f^s}{\partial r}, \quad (12)$$

$$(w + q^2 \chi + Q) b_q + Q m_L h_q = 4\pi \frac{L}{c} V_s \int_0^\infty r^2 a_q dr, \quad (13)$$

$$(w + q^2 D + m_L Q_1) h_q + (1 - k) n_0 Q b_q = 4\pi (1 - k) n_0 V_s \int_0^\infty r^2 a_q dr. \quad (14)$$

Решая уравнение (12) в квадратуре, имеем

$$a_q(w, r) p(r) V_s = \beta \int_0^r dr' p(r') \frac{df^s(r')}{dr'} (b_q + m_L h_q) + A, \quad (15)$$

где  $p(r) = \exp(\gamma r)$ ,  $\gamma = (w + D_c q^2 + \tau^{-1})/V_s$ ,  $A$  – постоянная интегрирования.

Из граничного условия (10) для  $A$  имеем

$$A = (I_n + \beta m_L f^s) \delta n + (I_T + \beta f^s) \delta T.$$

Подставляя (15) в (13) и (14), приходим к следующему дисперсионному уравнению:

$$\frac{w + Dq^2}{w + \chi q^2} = - \frac{n_s \frac{c}{L} (1 - k) [\gamma m_L J_2(w, q) + J_1(w, q) (I_n - f^s m_L \beta)]}{w + \chi q^2 + \gamma J_2(w, q) + J_1(w, q) (I_T - \beta f^s)}, \quad (16)$$

где

$$J_1(q, w) = 4\pi \beta \frac{L}{c} \int_0^\infty \frac{r^2 dr}{P(r, q, w)} \int_0^r P(r', q, w) f^s(r') dr', \quad J_2(q, w) = 4\pi \frac{L}{c} \int_0^\infty \frac{r^2 dr}{p}.$$

Оценивая интегралы в (16), после некоторых преобразований получаем

$$\frac{w + Dq^2}{w + \chi q^2} = - \frac{4\pi n_s (1 - k) \Gamma(3) [m_L \beta f^s (\gamma/\gamma_1) ((\gamma/\gamma_1)^2 - \gamma/\gamma_1 + 1) + I_n - f^s m_L \beta]}{\gamma^3 (w + \chi q^2) + (4\pi L \Gamma(3)/C) [\beta f^s (\gamma/\gamma_1) ((\gamma/\gamma_1)^2 - \gamma/\gamma_1 + 1) + I_T - f^s \beta]}, \quad (17)$$

где  $\Gamma(3)$  – гамма-функция;  $\gamma_1 = 1/V_s \tau$ .

В случае однокомпонентного расплава, из (17) получаем следующую систему уравнений для определения кривой нейтральной устойчивости  $I_T(q, I_s, T_s)$ :

$$\chi q^2 \operatorname{tg} 3\phi = -(D_c q^2 + \tau^{-1}) \operatorname{tg} \phi,$$

$$\chi q^2 (D_c q^2 + \tau^{-1})^3 = -\frac{4\pi L}{C} \Gamma(3) V_s^3 (I_T - \beta f_s) \cos^3 \phi \cos 3\phi,$$

где  $\phi = \arctg \Omega$ ,  $\Omega = \text{Im}(w)$ .

Области автоколебательной неустойчивости соответствует неравенство

$$I_T > \beta f_s - \frac{\chi q^2 (D_c q^2 + \tau^{-1})^3 C}{4\pi L V_s^3 \Gamma(3) \cos^3 \phi \cos 3\phi}. \quad (18)$$

При выполнении условия (18) неустойчивость возникает по отношению к возмущениям с частотами  $\Omega = \text{tg} \phi(q, I, T_s)$ . Очевидно, что появлению неустойчивости способствует увеличение производной  $I_T$ , то есть усиление зависимости скорости генерации частиц от температуры. Критическое значение  $I_T^0$  определяется температуропроводностью, теплотой кристаллизации, скоростью образования частиц, диффузией частиц и коэффициентом их рекомбинации.

В случае двухкомпонентного расплава, из (17) имеем следующее условие неустойчивости:

$$\frac{L}{C} (I_T - \beta f_s) + \frac{\chi}{D} (1 - k) n_s (I_n - m_L \beta f_s) + \frac{\chi q^2}{4\pi \Gamma(3) V_s^3} (D_c q^2 + \tau^{-1})^3 > 0.$$

Отсюда видно, что при кристаллизации бинарного расплава на возникновение автоколебаний, кроме нелинейной температурной зависимости скорости образования частиц ( $I_T$ ), значительное влияние оказывает также ее концентрационная зависимость ( $I_n$ ).

Таким образом, из проведенного анализа следует, что аналитическая модель временной самоорганизации частиц твердой фазы должна включать в себя взаимосвязанную кинетику частиц, полей температуры и концентрации растворенных компонентов. Данная модель учитывает все основные процессы, происходящие в процессе объемной кристаллизации переохлажденных двухкомпонентных расплавов: нелинейную зависимость скорости образования частиц от концентрации компонентов и температуры, диффузионный рост, диффузию частиц и растворенных компонентов, "рекомбинацию" частиц. Физической причиной возникновения временных осцилляций в такой системе служит конкуренция между образованием частиц новой фазы, зависящим от концентрационного переохлаждения, и стремлением этих частиц рекомбинироваться. Автоколебания температуры и концентрации компонентов вызывают периодические изменения среднего радиуса растущих кристаллов и их концентраций. По-видимому, такими колебаниями можно объяснить причину возникновения слоистых периодических структур растворенных компонентов в различных гетерогенных системах при их обработке лазерным облучением [1].

Предложенная модель неравновесной кристаллизации двухкомпонентных расплавов позволяет исследовать нелинейные эффекты, связанные с кинетикой процесса, а также прогнозировать формирование структуры гетерогенных конденсированных систем, управлять процессом получения веществ с заданными свойствами и составом. Развитие данной теории для более сложных систем, учитывающих зависимости скорости роста частиц и скорости их рекомбинации от размеров, стохастичность роста частиц и т.п. не представляет принципиальных трудностей. Ее также можно легко обобщить и на случай двухкомпонентной системы, состоящей из точечных дефектов и их кластеров, генерирующихся при лазерном воздействии на твердые тела.

Авторы признательны В. С. Голубеву за обсуждение результатов работы. Один из авторов (Ф.Х.М.) благодарит РФФИ за финансовую поддержку (проект 00-02-17664).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Laser and Electron-beam Processing of Materials / Eds. by C. W. White and P. S. Peercy. N.Y.: Acad. Press, 1980, 769 p.
- [2] Mullins W. W. and Sekerka R. F. J. Appl. Phys., **35**, 444 (1964).
- [3] Буевич Ю. А., Мансуров В. В., Наталуха И. А. ИФЖ, **49**, N 2, 233 (1985).
- [4] Шиганов И. Н. Вестник МГТУ, N 3, 25 (1998).
- [5] Мирзоев Ф. Х., Шелепин Л. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 10, 32 (2000).

Поступила в редакцию 29 декабря 2000 г.