

УДК 621.373.8

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ СВЕРХСТРУКТУР ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

Ф. Х. Мирзоев, Л. А. Шелепин

*Предложена модель самоорганизации пространственных структур при объемной кристаллизации переохлажденных двухкомпонентных расплавов. Показано, что если переохлаждение превышает некоторое критическое значение, определяемое внутренними свойствами среды, пространственно однородное распределение частиц твердой фазы теряет свою устойчивость и переходит в неоднородное состояние, представляющее собой периодические структуры частиц новой фазы. Получены основные характеристики самоорганизующихся структур, их зависимости от параметров среды.*

В настоящее время получили широкое распространение динамические методы термической обработки металлов и гетерогенных систем (сплавов и композиций). Особый интерес представляют технологии термообработки материалов в быстропотекающих процессах, связанных с использованием лазерного излучения. Подобные процессы характеризуются действием на вещество достаточно высоких значений градиента температуры и термонапряжений. При этом в среде происходят различные структурные и фазовые превращения, протекающие в условиях экстремально высоких скоростей нагрева, плавления и охлаждения. Лазерно-индуцированные фазовые переходы представляют значительный интерес не только как новые способы получения материалов с заданными свойствами, но и как важная область фундаментальных исследований физики неравновесных процессов, протекающих в конденсированных средах [1].

Экспериментальное исследование закономерностей кристаллизации при сверхбыстрых 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, задач типа Стефана [2]. Однако для удовлетворительных качественных и количественных оценок характеристик микроструктуры формирующейся фазы необходимо рассматривать кинетику процесса образования и роста частиц новой фазы.

Фазовые переходы из жидкого состояния в кристаллическое, протекающие в объеме переохлажденного расплава, составляют основу многих технологий получения, разделения и очистки различных веществ. Обычно такие переходы совершаются в результате роста частиц твердой фазы на зародышах, появляющихся либо флуктуационным образом, либо на инородных центрах кристаллизации в объеме переохлажденного расплава. Благодаря наличию нелинейных зависимостей между эволюцией системы кристаллов и процессами тепломассообмена при этом могут развиваться неустойчивости, приводящие к возникновению пространственных периодических структур. При этом, если кристаллизующийся расплав многокомпонентен, то развитие неустойчивости в такой системе может сопровождаться перераспределением компонентов (расслоение на фазы) и 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 [3].

Цель настоящей работы – разработка модели пространственной неустойчивости при кристаллизации в объеме переохлажденных двухкомпонентных (бинарных) расплавов, определение количественных условий возникновения пространственно неоднородных распределений кристаллов (а также концентраций компонент и температур) и основных характеристик сверхструктур. Модель базируется на системе нелинейных кинетических 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, диффузионный рост и перемещение кристаллов в пространстве их размеров и в координатном пространстве.

Рассмотрим процесс роста частиц твердой фазы в переохлажденном бинарном расплаве. Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  расплав, имеющий концентрацию

растворенного компонента  $n(x, t)$ , охлажден до температуры  $\theta(x, t)$ , которая ниже температуры кристаллизации для заданной концентрации примеси  $\theta_0$ . Затем в расплаве происходит непрерывное возникновение и рост зародышей новой фазы. Для описания динамики такой системы используем систему нелинейных уравнений баланса для температуры и плотности примесей, и кинетическое уравнение для функции распределения  $f(r, x, t)$  частиц по их радиусу  $r$ , нормированной на полное число кристаллов в единице объема ( $N_0 = \int_0^\infty f(x, r, t) dr$ )

$$\rho_m C_m \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \Delta \theta + 4\pi \rho L \int_0^\infty r^2 V(r) f(x, r, t) dr, \quad (1)$$

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} [V(r) f(x, r, t)] - \mu f(x, r, t) + D_c \Delta f(x, r, t). \quad (3)$$

Здесь  $\rho_m$  и  $\rho$  соответственно плотность смеси и твердого материала,  $L$  – удельная теплота плавления,  $k$  – коэффициент захвата, определяемый как отношение концентрации примеси в кристалле к средней концентрации примеси в материнской фазе ( $k < 1$ ),  $x$  – пространственная координата,  $V(r) = dr/dt$  – скорость роста кристаллов,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $D$  – коэффициент диффузии примесей.

Уравнение (3) описывает эволюцию во времени функции распределения кристаллов по размерам. Первое слагаемое в правой части (3) характеризует изменение  $f(r, x, t)$  за счет роста кристаллов, второе слагаемое определяет потери ( $\mu$  – скорость процесса) 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 координатном пространстве). В уравнении (3) не учитываются возможные флуктуации радиуса частиц (связанные с турбулентными потоками в жидкой матрице), которые привели бы к появлению в нем диффузионного члена. Для упрощения будем считать, что пульсации скорости роста кристаллов весьма слабы и пренебрежем ими.

В случае, когда скорость роста частиц лимитируется диффузионным подводом тепла к поверхности кристалла, имеем следующий закон роста кристаллов:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda}{\rho L r} \left( \Delta \theta - \frac{2\gamma\theta_0\Omega}{k_B r} \right), \quad (4)$$

где  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения кристалла;  $\Omega$  – объем, приходящийся на один атом;  $\Delta\theta = \theta_0 - m_L n - \theta$ . ( $m_L$  – наклон линии ликвидус.)

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

$$f = f^s(r) + \delta f(x, r, t), \quad n = n^s + \delta n(x, t), \quad \theta = \theta^s + \delta\theta(x, t), \quad (5)$$

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

Подставляя (5) в уравнения (1) – (4) и удерживая линейные по  $\delta f(x, r, t)$ ,  $\delta\theta(x, t)$  и  $\delta n(x, t)$  члены, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T + \chi Q^2 (\delta T + m_L \delta n) = \chi \Delta (\delta T) + 4\pi \frac{L}{c} \int_0^\infty V \delta f r^2 dr, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta n = D \Delta \delta n - (1 - k) \left( \frac{\lambda m_L Q^2}{\rho L} - 4\pi \int_0^\infty r^2 V f^s dr \right) \delta n - (1 - k) n_0 \frac{\lambda Q^2}{\rho L} \delta\theta + \\ + 4\pi (1 - k) n_0 \int_0^\infty r^2 V \delta f dr, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta f + \frac{\partial}{\partial r} (V \delta f) + \mu \delta f = -\delta n \frac{\partial}{\partial r} (V_n f^s) - \delta\theta \frac{\partial}{\partial r} (V_\theta f^s), \quad (8)$$

где  $Q^2 = 4\pi \int_0^\infty r f^s(r) dr$ ,  $V_n = \partial V / \partial n$ ,  $V_\theta = \partial V / \partial \theta$ .

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

$$\begin{aligned} \delta f(x, r, t) = a_q(w, r) \exp(wt + iqx), \quad \delta\theta(x, t) = b_q(w) \exp(wt + iqx), \\ \delta n(x, t) = h_q(w) \exp(wt + iqx). \end{aligned} \quad (9)$$

Подставляя (9) в систему уравнений (6) – (8), получим

$$(w + q^2 D + \mu) a_q + \frac{\partial}{\partial r} (V a_q) = -h_q \frac{\partial}{\partial r} (V_n f^s) - b_q \frac{\partial}{\partial r} (V_\theta f^s), \quad (10)$$

$$[w + (q^2 + Q^2) \chi] b_q + \chi Q^2 m_L h_q = 4\pi \frac{L}{c} \int_0^\infty r^2 V a_q dr, \quad (11)$$

$$\left( w + q^2 D - (1 - k) \frac{m_L n_0 \lambda}{\rho L} Q^2 - J_0 \right) h_q - (1 - k) \frac{n_0 \lambda}{\rho L} Q^2 b_q =$$

$$= 4\pi(1-k)n_0 \int_0^\infty r^2 V a_q dr. \quad (12)$$

Решая уравнение (10) в квадратуре, имеем

$$a_q(w, r) = \frac{1}{p(r)V(r)} \int_{r_c}^r dr' p(r') \frac{d}{dr'} \left[ \frac{\lambda f^s(r')}{\rho L r'} \right] (b_q + m_L h_q), \quad (13)$$

где

$$p(r) = \exp \int_{r_c}^r dr' \frac{w + D_c q^2 + \mu}{V(r')},$$

$r_c$  – критический радиус частицы.

Подставляя (13) в (11) и (12), приходим к следующему дисперсионному уравнению:

$$(w + q^2 \chi) \left( w + q^2 D - J_0 + \frac{4\pi(1-k)n_0 \lambda m_L}{\rho L} J_1(q, w) \right) = 4\pi \lambda (w + D q^2 - J_0) J_1(q, w), \quad (14)$$

где

$$J_1(q, w) = \int_0^\infty \frac{r^2 dr}{P(r, q, w)} \int_{r_c}^r \frac{P(r', q, w) f^s(r') dr'}{V r'}, \quad J_0 = 4\pi(1-k) \int_0^\infty r^2 V f^s dr.$$

Оценивая приближенно интегралы в (14) и полагая  $w \ll D q^2, \chi q^2$ , получаем

$$\omega = -D_c q^2 - \mu + \frac{\alpha g q^2}{1 + g q^2}, \quad (15)$$

где

$$g = \left[ Q^2 \left( 1 + \frac{\chi (1-k)n_0 m_L}{\rho L} \right) \right]^{-1}, \quad \alpha = \frac{2\gamma \lambda}{\theta_0 \rho L r_c^3}.$$

Из (15) следует, что для каждого  $q^2$ , удовлетворяющему неравенству  $q_{1c}^2 < q^2 < q_{2c}^2$ , где  $q_{1,2c}^2$  – корни уравнения  $w(q_{1,2c}^2) = 0$ , инкремент неустойчивости  $w(q^2) > 0$ , то есть развивается неустойчивость с образованием пространственно-периодических структур частиц новой фазы, а также температуры и компонентов.

Для максимальных значений инкремента и волнового числа имеем

$$w_n = \frac{2}{g} \left( \frac{\alpha g + D_c}{2} - \sqrt{\alpha g D_c} \right) - \mu, \quad q_m = \frac{1}{\sqrt{g}} (\sqrt{\alpha g / D_c} - 1)^{1/2}.$$

Таким образом, при выполнении определенных условий в системе хаотически распределенных частиц твердой фазы возможен фазовый переход в неоднородное состояние. Причина возникновения такого состояния связана с тем, что благодаря пространственному диффузионному перемещению кристаллов зависимость  $w(q^2)$  приобретает резонансный характер; в системе кристаллов возникают флуктуации с волновыми векторами, близкими к  $q_m$  и нарастающие с максимальной скоростью  $\approx w_m$ . В результате в среде формируется периодическая структура с характерным волновым числом  $q \approx |q|_m$ . Для периода возникшей структуры имеем

$$d_L = \frac{2\pi}{q_m} = \frac{2\pi\sqrt{g}}{(\sqrt{\alpha g/D} - 1)^{1/2}}. \quad (16)$$

Из (16) следует, что  $\alpha g/D > 1$ . Отсюда имеем

$$\Delta\theta > \Delta\theta_* = (2\gamma\Omega/k_B)(\theta_0 4\pi\rho L D N_0)^{1/4}. \quad (17)$$

Таким образом, проведенный анализ показал, что процесс формирования периодических структур кристаллов в переохлажденных расплавах носит стадийный характер. Если на начальной стадии процесса формирования сверхструктур кристаллы распределены хаотически, и периодическая структура отсутствует, то когда параметр накачки (концентрационное переохлаждение) превышает критическое значение, определяемое (17), в системе происходит фазовый переход: однородное распределение кристаллов переходит в неоднородное, представляющее собой периодическую структуру с масштабом, определяемым формулой (16). Возникновению периодической структуры способствуют увеличение поверхностного натяжения кристаллов и концентрации растворенных атомов.

Подставляя в (16) теплофизические характеристики кристаллов, а также  $N_0 = 10^8 \text{ см}^{-3}$ ,  $r = 10^{-3} \text{ см}$ ,  $D_c = 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , для периода сверхструктур получаем оценку  $d_L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , что примерно соответствует экспериментальным данным [3].

Из проведенного анализа следует, что теоретическая модель самоорганизации частиц твердой фазы должна включать в себя взаимосвязанную кинетику кристаллов, полей температуры и концентрации растворенных компонентов. Данная модель учитывает все основные процессы, происходящие в процессе кристаллизации переохлажденных двухкомпонентных расплавов: испарение частиц, рост частиц за счет диффузионного подвода атомов (диффузионный рост), диффузионное перемещение частиц в координатном пространстве, "рекомбинацию" частиц.

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

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Laser and Electron Beam Processing of Materials. Ed by C. W. White, P. S. Peercy. N. Y.: Academic Press, 1980, p. 769.
- [2] Mullins W. W. and Sekerka R. F. J. Appl. Phys., **35**, 444 (1964).
- [3] Шиганов И. Н. Вестник МГТУ, N 3, 25 (1998).

Поступила в редакцию 10 октября 2000 г.