Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 8, с. 591 – 595 © 2015 г. 25 октября

Механизм роста кристаллического зародыша в переохлажденном расплаве при больших отклонениях от равновесия

А. А. Чернов[+*1)], *А. А. Пильник*[+*]

[+]*Институт теплофизики им. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 24 августа 2015 г.

Представлена неравновесная модель роста сферического кристалла в переохлажденном расплаве. Модель корректно учитывает эффект прогрева расплава вблизи межфазной поверхности, что в значительной степени влияет на скорость роста кристалла. Найдено аналитическое решение задачи в условиях сильной нестационарности процесса и при больших отклонениях от равновесия. Показано, что решения, полученные ранее в приближении квазистационарности, справедливы лишь при сравнительно малых начальных переохлаждениях и являются частным случаем найденного в работе решения. Продемонстрировано, что для исходных переохлаждений, меньших теплового эффекта превращения (критерий Кутателадзе больше единицы), на фронте кристаллизации со временем устанавливается равновесие. При этом решение задачи становится автомодельным. При переохлаждениях, больших критического, кристалл на протяжении всего времени растет в существенно неравновесных условиях. Исследовано влияние усадки вещества на скорость роста кристалла.

DOI: 10.7868/S0370274X15200096

Известно, что подавляющее большинство современных материалов получается кристаллизацией из расплавов. Если не останавливаться на порошковой металлургии и некоторых других технологиях, плавление шихты, ее гомогенизация и последующий переход в твердое состояние – это основной путь. Отдельное место здесь занимают технологии, основанные на методе сверхбыстрой закалки из жидкого состояния, главной особенностью которого является перевод вещества в глубокое метастабильное состояние с последующим интенсивным фазовым переходом. Это позволяет получать аморфные, нанокристаллические, биоактивные и другие перспективные материалы, широко используемые в современной промышленности и технике, микроэлектронике, медицине и т. д. Так как качество и физико-химические свойства этих материалов напрямую зависят от их морфологии, умение управлять ею является действенным способом получения материалов с заданными функциональными характеристиками [1]. Для этого необходимо уметь детально описывать кинетику фазовых превращений на всех стадиях процесса.

Кристаллизация, как и любые другие фазовые переходы первого рода, происходит путем флуктуационного зарождения и роста центров новой фазы [2]. Следовательно, суммарная кинетика такого процесса определяется частотой нуклеации и скоростью роста зародышей. Значение этих величин связано с совокупностью различных термодинамических и кинетических параметров, существенных в данных условиях, и главным образом со степенью метастабильности материнской фазы. Основной задачей здесь является нахождение зависимости доли кристаллической фазы от времени, продолжительности протекания превращения, а также функции распределения зародышей по размерам. При этом если кинетическая теория флуктуационного зародышеобразования и роста кристаллов достаточно хорошо развита [3], то теплофизическим аспектам данной проблемы в литературе не уделено должного внимания. В частности, в недостаточной степени исследовано влияние тепловыделения в процессе фазового перехода на скорость роста зародышей. Существующие на данный момент времени равновесные модели описывают рассматриваемый процесс лишь при малых переохлаждениях [4]. В связи с этим исследование механизма роста кристалла при больших отклонениях от равновесия представляется актуальным.

Пусть в расплаве, имеющем температуру $T_0 < T_{\mathrm{mel}}$, где T_{mel} – равновесная температура фазового перехода, образовался и начал расти сферический кристалл. В общем случае рост кристалла происходит по следующему сценарию [5, 6]. На ранней

1)e-mail: chernov@itp.nsc.ru

стадии процесса переохлаждение расплава на фронте кристаллизации практически равно начальному и рост кристалла определяется только кинетикой фазового перехода. Постепенно (вследствие выделения скрытой теплоты фазового перехода) условия вблизи его поверхности начинают отличаться от изотермических, переохлаждение расплава уменьшается, а следовательно уменьшается и скорость его роста. Для нахождения последней требуется решить следующую краевую задачу. Перенос тепла в кристалле и расплаве описывается уравнением теплопроводности:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_s r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r}\right); \tag{1}$$

$$\rho_l c_l \left(\frac{\partial T_l}{\partial t} + v_l \frac{\partial T_l}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_l r^2 \frac{\partial T_l}{\partial r}\right), \tag{2}$$

где t – время; r – радиальная координата с началом в центре кристалла; T – температура; ρ, λ, c – плотность, теплопроводность и удельная теплоемкость соответственно (индексы "s" и "l" относятся к твердой и жидкой фазам). Отметим, что в уравнении теплопроводности для расплава (2) фигурирует конвективный член. Он обусловлен усадкой вещества при затвердевании, что приводит к возникновению течения расплава в радиальном направлении. Зависимость скорости расплава v_l от r находится из уравнения неразрывности (расплав считается несжимаемым): $v_l = -k\dot{R}R^2/r^2$, где $k = \rho_s/\rho_l - 1$ – коэффициент усадки; R – радиус кристалла; $\dot{R}$ – скорость роста кристалла.

Граничные условия заключаются в следующем. В силу симметрии в центре кристалла отсутствуют тепловые потоки:

$$(\partial T_s/\partial r)_{r=0} = 0. \tag{3}$$

На границе раздела фаз выполняются условия равенства температур в твердой и жидкой фазах и теплового баланса:

$$(T_s)_{r=R-0} = (T_l)_{r=R+0} = T_R(t); \tag{4}$$

$$\rho_s L\,\dot{R} = \lambda_s(\partial T_s/\partial r)_{r=R-0} - \lambda_l(\partial T_l/\partial r)_{r=R+0}, \tag{5}$$

где L – удельная теплота фазового перехода; T_R – температура на границе раздела фаз, которая является искомой функцией от времени. Условия (4), (5) следует дополнить кинетическим уравнением, отражающим зависимость скорости роста кристалла от переохлаждения расплава на фронте кристаллизации [2, 4]:

$$\dot{R} = \varphi(\Delta T)_{r=R}, \tag{6}$$

где $\Delta T = T_{\rm mel} - T$ – переохлаждение расплава; φ – некая функция от переохлаждения. В случае нормального закона роста кристалла эта функция линейна (если размер кристалла много больше критического): $\varphi(\Delta T) = K\Delta T$, где K – кинетический коэффициент, характеризующий скорость обмена атомами между твердой и жидкой фазами. Зачастую уравнение (6) заменяют условием равенства температуры расплава на фронте кристаллизации равновесной температуре фазового перехода: $T_R = T_{\rm mel}$ (стефановское приближение). Однако такое приближение справедливо лишь на поздней стадии процесса, и то только в определенном диапазоне начальных переохлаждений.

Если рассматривать рост одиночного кристалла, то еще одним граничным условием является условие на бесконечности. Оно заключается в равенстве температуры расплава исходной на большом расстоянии от кристалла:

$$(T_l)_{r\to\infty} = T_0. \tag{7}$$

При описании роста ансамбля зародышей пользуются "ячеистыми" моделями. В соответствии с ними рассматриваемый объем кристаллизующегося вещества разбивается на некие области (в простейшем случае сферические ячейки), в которых растет по одному кристаллу. На границах ячеек записывают условия симметрии. Модель роста одиночного кристалла вполне приемлема в случае, когда размер кристалла много меньше размера ячейки.

Представленная задача может быть существенно упрощена, если считать, что температурные градиенты в кристалле достаточно малы и весь теплоотвод происходит в наружной по отношению к нему области. В данном случае требуется решить не сопряженную, а только внешнюю задачу. Как показывают численные расчеты, это предположение оправдано.

Делают и еще одно допущение, полагая, что в процессе быстро устанавливается квазистационарное состояние, при котором температура меняется со временем так медленно, что можно принять $\partial T/\partial t \simeq 0$. Тогда уравнение теплопроводности сводится к уравнению Лапласа, решение которого с учетом граничных условий имеет вид [6]

$$\begin{gathered}\theta_l(\tau,\bar{r}) = \mathrm{Ku}\,k^{-1}\,\frac{\exp(k\dot{\bar{R}}\bar{R}^2/\bar{r}) - 1}{\exp(k\dot{\bar{R}}\bar{R})};\\ \dot{\bar{R}} = 1 - \mathrm{Ku}\,k^{-1}\,[1 - \exp(-k\dot{\bar{R}}\bar{R})].\end{gathered} \tag{8}$$

Здесь введены следующие безразмерные переменные: $\theta = (T - T_0)/(T_{\rm mel} - T_0)$; $\bar{r} = r/r_0$; $\bar{R} = R/r_0$; $\tau = t/t_0$; $\mathrm{Ku} = L/(c_l\Delta T_0)$ – критерий Кутателадзе;

$r_0 = a_l/v_0$, $t_0 = a_l/v_0^2$, $v_0 = K\Delta T_0$ – характерные размер, время и скорость процесса, где $a = \lambda/(\rho c)$ – температуропроводность.

В случае нулевой усадки ($k = 0$) решение (8) упрощается, а зависимость радиуса кристалла от времени может быть получена в явном виде [4]:

$$\theta_l(\tau,\bar{r}) = \mathrm{Ku}\,\dot{\bar{R}}\bar{R}^2/\bar{r};$$
$$\bar{R}(\tau) = \mathrm{Ku}^{-1}(\sqrt{1+2\mathrm{Ku}\,\tau}-1). \tag{9}$$

Из (9) следует, что при $\tau \ll \mathrm{Ku}^{-1}$ процесс кристаллизации протекает как изотермический, переохлаждение расплава на фронте кристаллизации равно начальному ($\theta_R \approx 0$), а скорость роста кристалла определяется только кинетикой фазового перехода: $\bar{R}(\tau) \approx \tau$. На больших временах ($\tau \gg \mathrm{Ku}^{-1}$) температура расплава на фронте кристаллизации постепенно приближается к равновесной ($\theta_R \to 1$), а роль теплопроводности возрастает и делается решающей. Вокруг кристалла формируется квазистационарный температурный пограничный слой, а зависимость радиуса кристалла от времени уже не включает в себя кинетический коэффициент: $\bar{R}(\tau) \approx \sqrt{2\mathrm{Ku}^{-1}\tau}$.

Заметим, что решение (8) справедливо лишь при малых скоростях роста кристалла, что соответствует малым переохлаждениям расплава. В случае больших отклонений от равновесия требуется иной подход (подобно тому как это было сделано при моделировании роста газового пузырька в сильно пересыщенном растворе [7]). Переход к переменным τ и $\chi = \bar{r}/\bar{R}$ сведет краевую задачу (1)–(7) к задаче с неподвижными границами (в приближении однородности температурного поля внутри кристалла):

$$\frac{\partial\theta_l}{\partial\tau} - \frac{\dot{\bar{R}}}{\bar{R}}\left(\frac{k}{\chi^2}+\chi\right)\frac{\partial\theta_l}{\partial\chi} = \frac{1}{\bar{R}^2}\frac{1}{\chi^2}\frac{\partial}{\partial\chi}\left(\chi^2\frac{\partial\theta_l}{\partial\chi}\right); \tag{10}$$

$$(\theta_l)_{\chi=1} = \theta_R; \tag{11}$$

$$\bar{R}\dot{\bar{R}} = -[(k+1)\mathrm{Ku}]^{-1}\left(\partial\theta_l/\partial\chi\right)_{\chi=1}; \tag{12}$$

$$(\theta_l)_{\chi\to\infty} = 0; \tag{13}$$

$$\dot{\bar{R}} = 1-\theta_R. \tag{14}$$

Найдем квазистационарное решение уравнения (10) с учетом граничных условий (11)–(13):

$$\theta_l(\tau,\chi) = \theta_R(\tau)\times$$
$$\times\left\{1-\frac{\int_1^\chi \exp\left[-\left(\frac{\zeta^2}{2}-\frac{k}{\zeta}\right)\bar{R}\dot{\bar{R}}\right]\frac{d\zeta}{\zeta^2}}{\int_1^\infty \exp\left[-\left(\frac{\zeta^2}{2}-\frac{k}{\zeta}\right)\bar{R}\dot{\bar{R}}\right]\frac{d\zeta}{\zeta^2}}\right\}. \tag{15}$$

Используя найденный профиль температуры, получим неявное уравнение на $\bar{R}\dot{\bar{R}}$:

$$\bar{R}\dot{\bar{R}}\int_1^\infty \exp\left[-\left(\frac{\zeta^2}{2}-\frac{k}{\zeta}-\frac{1}{2}+k\right)\bar{R}\dot{\bar{R}}\right]\frac{d\zeta}{\zeta^2} =$$
$$= \theta_R[(k+1)\mathrm{Ku}]^{-1}. \tag{16}$$

Из уравнения (16) следует, что функция $\bar{R}\dot{\bar{R}}$ является функцией температуры на фронте кристаллизации θ_R и не зависит явным образом от времени: $\bar{R}\dot{\bar{R}} = \bar{a}^*[\theta_R(\tau)]/2$. Здесь $\bar{a}^*$ – искомая функция, которая с учетом (14) находится из следующего дифференциального уравнения:

$$\dot{\theta}_R = 2(1-\theta_R)^2[(d\bar{a}^*/d\theta_R)+\bar{a}^*/(1-\theta_R)]^{-1}. \tag{17}$$

Численные расчеты показывают, что рост температуры на фронте кристаллизации θ_R происходит достаточно медленно в масштабе характерного времени установления квазистационарного состояния. Это делает правомерным допущение о квазистационарности процесса (но только в переменных τ и χ).

Рис. 1 иллюстрирует распределение поля температур в кристалле и расплаве в различные момен-

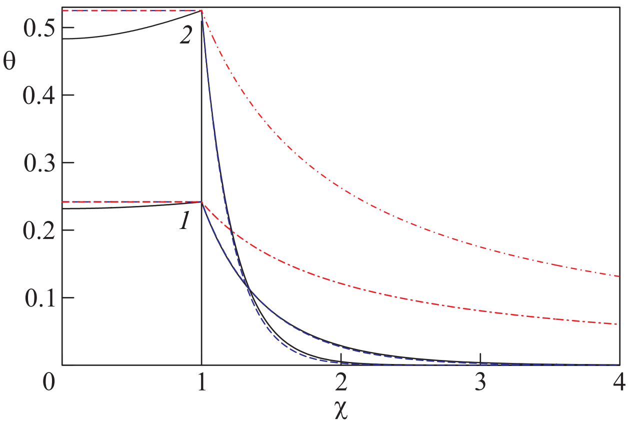

Рис. 1. (Цветной онлайн) Распределение температурного поля в кристалле и расплаве в различные моменты времени: $\tau = 1$ (*1*); $\tau = 10$ (*2*). Сплошная линия – численное решение, штриховая – аналитическое решение (15), штрихпунктирная – квазистационарное решение (9)

ты времени. На рис. 2 показаны зависимости радиуса кристалла и переохлаждения расплава на фронте кристаллизации от времени. Расчеты выполнены для $\mathrm{Ku} = 2$. Из рисунков видно, что полученное аналитическое решение (15)–(17) достаточно хорошо согласуется с численным, в то время как квазистационарное решение (9) здесь не работает.

Из анализа уравнений (15)–(17) следует, что при $\mathrm{Ku} \geqslant 1$ температура расплава на фронте кристаллизации асимптотически стремится к равновесной

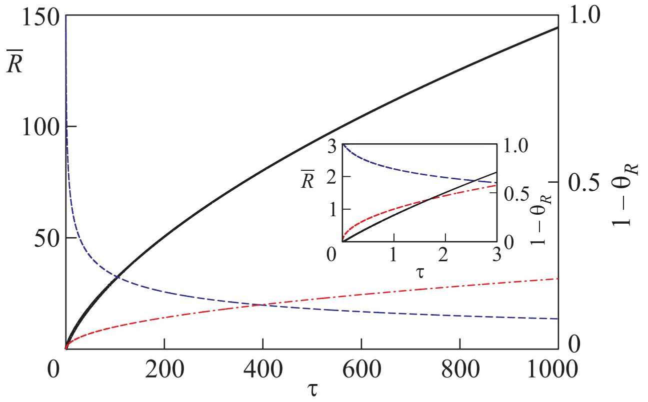

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости радиуса кристалла (сплошная линия) и переохлаждения расплава (пунктир) на фронте кристаллизации от времени. Штрихпунктирная линия – квазистационарное решение (9)

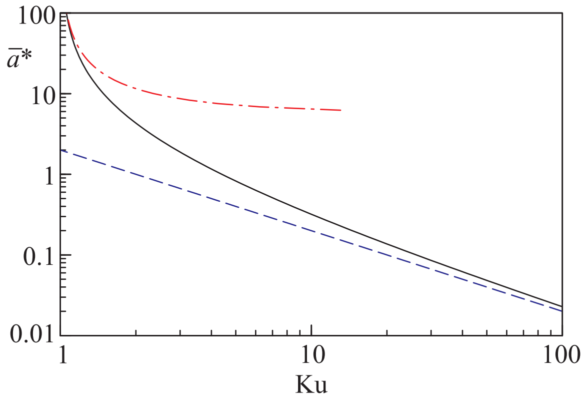

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости коэффициента $\bar{a}^*$ от числа Кутателадзе Ku. Сплошная линия – численный расчет по формуле (20), штриховая и штрихпунктирная линии – расчет по формулам (21), (22)

температуре фазового перехода, а функция $\bar{a}^*$ – к некой константе. Температурное поле вокруг кристалла становится функцией только одной переменной χ, а решение краевой задачи – автомодельным:

$$\theta_l(\chi) = 1 - \frac{\int_1^\chi \exp\left[-\left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta}\right)\frac{\bar{a}^*}{2}\right]\frac{d\zeta}{\zeta^2}}{\int_1^\infty \exp\left[-\left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta}\right)\frac{\bar{a}^*}{2}\right]\frac{d\zeta}{\zeta^2}}; \qquad (18)$$

$$\bar{R}(\tau) = \sqrt{\bar{a}^*\tau}. \qquad (19)$$

Константа $\bar{a}^*$ находится из следующего неявного уравнения:

$$\frac{\bar{a}^*}{2}\int_1^\infty \exp\left[-\left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} - \frac{1}{2} + k\right)\frac{\bar{a}^*}{2}\right]\frac{d\zeta}{\zeta^2} = [(k+1)\mathrm{Ku}]^{-1}. \qquad (20)$$

Эту стадию кристаллизации можно охарактеризовать как равновесную. Отметим, что, как и в (9), в полученном решении скорость роста кристалла описывается корневой зависимостью от времени (но с другим коэффициентом). Однако в отличие от (9) решение (18)– (20) является точным.

В общем случае зависимость $\bar{a}^*$ от Ku может быть найдена численно (рис. 3). Вместе с тем при малых и больших переохлаждениях имеются наглядные приближения. При малых переохлаждениях ($\mathrm{Ku} \gg 1$; $\bar{a}^* \ll 1$)

$$\theta_l(\chi) \approx 1 - \chi^{-1}; \quad \bar{a}^* \approx 2[(k+1)\mathrm{Ku}]^{-1}. \qquad (21)$$

В этом случае полученное решение (21) в точности совпадает с (9). При больших переохлаждениях ($\mathrm{Ku} \gtrsim 1$; $\bar{a}^* \gg 1$) решение имеет вид

$$\theta_l(\chi) \approx \exp[-(\bar{a}^*/2)(k+1)(\chi-1)];$$
$$\bar{a}^* \approx 6(1-2k)/(1-\mathrm{Ku}^{-1}), \qquad (22)$$

что еще раз подчеркивает неправомерность использования решений (8), (9) в широком диапазоне переохлаждений.

Влияние усадки вещества на скорость роста кристалла может быть выражено простыми соотношениями: $\bar{a}^*(\mathrm{Ku}, k)/\bar{a}^*(\mathrm{Ku}, 0) \approx (1+k)^{-1}$ при $\mathrm{Ku} \gg 1$; $\bar{a}^*(\mathrm{Ku}, k)/\bar{a}^*(\mathrm{Ku}, 0) \approx (1+2k)^{-1}$ при $\mathrm{Ku} \gtrsim 1$, т.е. влияние усадки при увеличении переохлаждения на стадии равновесной кристаллизации возрастает.

Отметим одну немаловажную деталь. Из соотношения (22) видно, что при $\mathrm{Ku} \to 1$ коэффициент $\bar{a}^* \to \infty$. Так как полученное автомодельное решение (18)–(20) является асимптотическим, это означает, что в данном случае время установления равновесного состояния стремится к бесконечности.

При $\mathrm{Ku} < 1$ кристалл растет примерно по тому же сценарию, что и при $\mathrm{Ku} \geqslant 1$, с той лишь разницей, что температура расплава на фронте кристаллизации стремится не к равновесной температуре фазового перехода, а к температуре $\theta_R^* = \mathrm{Ku}$. При этом относительная толщина температурного погранслоя вокруг кристалла непрерывно уменьшается и достигает предельно малой величины. Последнее связано с тем, что по мере роста кристалла практически все тепло, выделяющееся в процессе фазового перехода, идет на прогрев кристаллизующегося расплава до температуры θ_R^*. Следовательно, на протяжении всего процесса кристалл растет в существенно неравновесных условиях. Зависимость радиуса кристалла от времени на данной стадии линейна (см. уравнение (14)): $\bar{R}(\tau) = (1-\mathrm{Ku})\,\tau$.

Таким образом, полученное решение полностью описывает кинетику роста сферического кристалла в сильно неравновесных условиях в широком диапазоне переохлаждений с учетом усадки вещества при затвердевании.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 15-19-10025).

---

1. A. A. Chernov and A. A. Pil'nik, Int. J. Heat Mass Transfer **55**, 294 (2012).
2. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, М. (1984).
3. D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth-Heinemann, Boston (2000).
4. Б. Я. Любов, *Теория кристаллизации в больших объемах*, Наука, М. (1975).
5. A. A. Chernov, Int. J. Heat Mass Transfer **52**, 3290 (2009).
6. A. A. Chernov, J. Eng. Thermophys. **18**, 238 (2009).
7. A. A. Chernov, V. K. Kedrinsky, and A. A. Pil'nik, Phys. Fluids **26**, 116602 (2014).