

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАССЛАИВАЮЩЕГОСЯ СПЛАВА

М.Б. Гейликман, Д.Е. Темкин

Показано, что в определенной области параметров возникает колебательный режим процесса, приводящий к формированию слоистой структуры. Указано положение линии кинетического перехода от этого режима к стационарному, приводящему к формированию твердой фазы однородной по составу.

Фазовое превращение первого рода, протекающее с конечной скоростью и при конечных отклонениях от равновесия, приводит к образованию фазы с неравновесными свойствами. В¹ исследован кинетический переход от роста упорядоченного кристалла к росту неупорядоченного при кристаллизации упорядочивающегося сплава. Аналогичного перехода можно ожидать при кристаллизации расслаивающегося сплава, а именно, перехода от роста расслоенного кристалла к росту кристалла однородного по составу.

Кинетика изотермической кристаллизации сплава лимитируется диффузионными процессами. Рассмотрим кристаллизацию бинарного сплава замещения из компонентов *A* и *B*. Распределение концентраций в жидкой фазе описывается уравнением диффузии, которое мы запишем в системе координат, движущейся со скоростью *V* вместе с плоской границей раздела

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_L}{\partial z}, \quad C_L(z, 0) = C_L(\infty, t) = C_0. \quad (1)$$

Здесь *C_L* – концентрация компонента *B* (индексы *L* и *S* отнесем к жидкой и твердой фазам); *D_L* – коэффициент взаимной диффузии; *C₀* – исходный состав жидкой фазы. На границе раздела, при *z* = 0, должно выполняться условие непрерывности потока

$$D_L \frac{\partial C_L}{\partial z} + V C_L = V C_S \quad \text{при } z = 0 \quad (2)$$

и кинетические условия², имеющие для сплава замещения вид

$$V = J_A + J_B, \quad V C_S = J_B, \quad V(1 - C_S) = J_A \quad \text{при } z = 0, \quad (3)$$

где *J_A* и *J_B* – потоки компонентов из жидкой фазы в твердую на их взаимной границе. В рамках линейной необратимой термодинамики

$$J_i = W_{ij}(\mu_{Lj} - \mu_{Sj}). \quad (4)$$

Здесь *i*, *j* = *A*, *B*; μ_{Li} и μ_{Si} – химические потенциалы компонентов; *W_{ij}* – кинетические коэффициенты. Мы пренебрегли диффузией в твердой фазе, что допустимо при $VL/D_S \gg 1$, где *L* – характерный масштаб структуры, возникающей при кристаллизации или в процессе распада после кристаллизации.

Твердая фаза ниже критической температуры расслоения, T_c , должна распадаться на две изоморфные фазы разного состава. При этом диаграмма равновесия твердой и жидкой фаз может иметь эвтектическую точку (рис. 1)³. Мы для простоты будем рассматривать сплав из равноценных компонентов такой, что $C_{S,c}$ в критической точке и $C_{L,e}$ в эвтектической равны $1/2$ и, кроме соотношения Онсагера $W_{AB} = W_{BA}$, выполняется условие $W_{AA} = W_{BB}$. Если эвтектическая температура T_e близка к критической T_c ($T_c - T_e \ll T_e$), то в окрестности T_e можно использовать степенное разложение для термодинамических потенциалов фаз

$$f(T, C) = f_0(T) + a(T)(C - \frac{1}{2})^2 + b(C - \frac{1}{2})^4. \quad (5)$$

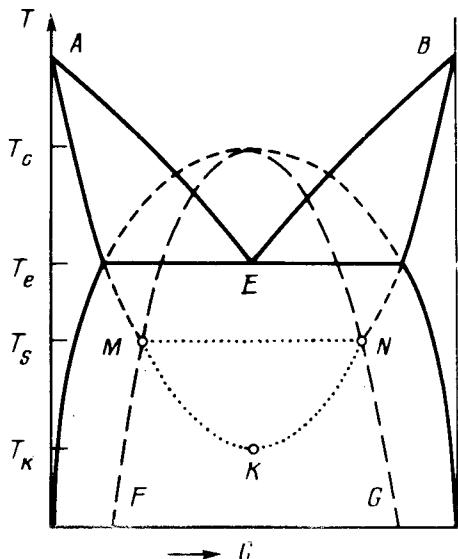


Рис. 1

В твердой фазе $a_S(T) \sim -\tau < 0$, где $\tau = (T_c - T) / T_c \ll 1$, а в жидкой $a_L > 0$, так что для нее можно пренебречь в (5) слагаемым четвертого порядка. Из формул (3) – (5) находим связь между V , C_L и C_S на границе:

$$V = 2(W_{AA} + W_{AB}) \left[\Delta(T) - \frac{a_S^2}{3b} + 3b(\eta^2 - \eta_0^2)^2 \right], \quad (6)$$

$$C_L - \frac{1}{2} = -a_L^{-1} \left(|a_S| - \frac{V}{W_{AA} - W_{AB}} \right) \eta + \frac{2b}{a_L} \eta^3. \quad (7)$$

Здесь $\eta = C_S - 1/2$; $\eta_0 = \pm \sqrt{-a_S/6b}$ – спинодальные концентрации, определяемые из условия $\partial^2 f_S / \partial C_S^2 = 0$, $\Delta(T) = f_{0L}(T) - f_{0S}(T) + a_S^2/4b$.

Как видно из (6), скорость как функция η имеет максимум при $\eta = 0$ и два симметричных минимума при $\eta = \pm \eta_0$. Величина $\Delta(T)$ равна нулю при $T = T_e$ и положительна при $T < T_e$. При температуре T_S , определяемой условием $\Delta(T_S) = a_S^2/3b$, происходит пересечение линий солидусов AM и BV с линиями спинодали FM и GN (рис. 1), и ниже T_S скорость положительна при всех C_S . Зависимость C_L (C_S) (формула (7)) имеет вид, показанный на рис. 2. С понижением температуры кристаллизации увеличивается $\Delta(T)$, характеризующая переход исходной фазы, и соответственно увеличивается V . При некоторой температуре, которую обозначим T_k , C_L становится монотонно возрастающей функцией C_S . Очевидно в окрестности T_k формулу (7) можно переписать в виде

$$C_L - \frac{1}{2} = -\epsilon(T)\eta + \frac{2b}{a_L} \eta^3, \quad (8)$$

где $\epsilon(T) \sim (T - T_k)/T_k \ll 1$. Используя эту малость, упростим задачу (1) – (4).

Если $C_0 \approx \frac{1}{2}$, то характерная область изменения C_S определяется положениями максимума и минимума на кривой $C_L(C_S)$, т. е. $C_S - \frac{1}{2} \sim \epsilon^{1/2}$. При этом $C_L - \frac{1}{2} \sim \epsilon^{3/2} \ll C_S - \frac{1}{2}$. Кроме того в нулевом приближении по ϵ скорость V можно считать не зависящей от C_S , взяв ее значение при $C_S = 1/2$. Используя эти оценки, оставим в (2) лишь главные члены:

$$D_L \frac{\partial C_L}{\partial z} \simeq V(C_S - \frac{1}{2}) \equiv V\eta \quad \text{при } z = 0. \quad (9)$$

Отсюда легко оценить характерную длину l изменения $C_L(z, t)$, а именно, $lV/D_L \sim \epsilon \ll 1$.

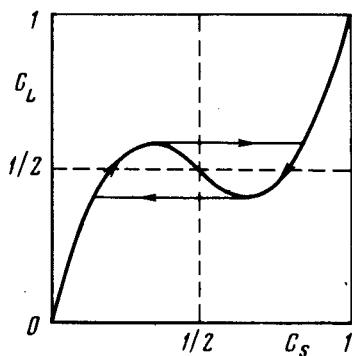


Рис. 2

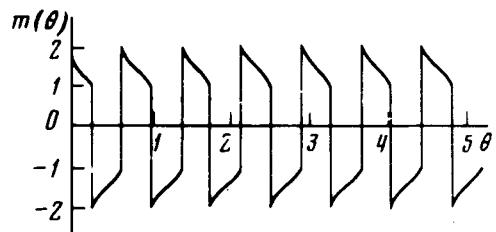


Рис. 3

Поэтому второй член в правой части уравнения (1) в ϵ раз меньше первого и им можно пренебречь. Это означает, что при нахождении поля концентраций в жидкой фазе можно не учитывать движение межфазной границы. В таком случае решение уравнения (1) при условии (9)⁴ дает для концентрации $C_L(t)$ на границе раздела выражение

$$C_L - \frac{1}{2} = -V \int_0^t \frac{\eta(t') dt'}{\sqrt{\pi D_L(t-t')}}. \quad (10)$$

Мы для простоты рассмотрим случай $C_0 = 1/2$. Подставляя в левую часть (10) C_L из формулы (8) и вводя безразмерное время $\theta = tV^2/\epsilon^2 D_L$, приходим к интегральному уравнению

$$m(\theta) - \frac{m^3(\theta)}{3} = \int_0^\theta \frac{m(\theta') d\theta'}{\sqrt{\pi(\theta - \theta')}}, \quad \text{где } m = (C_S - 1/2)(6b/\epsilon a_L)^{1/2}. \quad (11)$$

Уравнение (11) определяет зависимость от времени состава твердой фазы на границе. Результат численного решения этого уравнения приведен на рис. 3. Зависимость m от θ имеет вид разрывных колебаний с периодом $\theta_0 = 0,76$. Соответственно размерный период $t_0 = 0,76\epsilon^2 D_L/V^2$. Скачки C_S происходят при достижении точек максимума и минимума, а весь колебательный процесс кристаллизации идет по траектории, показанной стрелками на рис. 2. Концентрация C_L колеблется с тем же периодом, но остается непрерывной. Поскольку в твердой фазе диффузия отсутствует, рис. 3 дает одновременно концентрационный профиль слоистой структуры, образующейся в твердой фазе. Период этой структуры равен $L = Vt_0 = 0,76\epsilon^2 D_L/V$.

При $C_0 = 1/2$ ниже T_k кристаллизация происходит в стационарном режиме, при котором состав твердой фазы постоянен и равен исходному, $C_S = C_0$. Анализ устойчивости показал, что при $\partial C_L / \partial C_S < 0$ стационарный режим неустойчив и в нашем случае возникает режим

разрывных колебаний. Таким образом, линия MKN (рис. 1), на которой $\partial C_L / \partial C_S = 0$, есть линия кинетических переходов от колебательного режима кристаллизации (выше этой линии) к стационарному.

Более детальный анализ различных режимов кристаллизации во всей плоскости $C_0 - T$ будет дан в другой публикации.

Авторы благодарят А.А.Чернова, А.А.Мигдала и Д.Е.Хмельницкого за интерес к работе и полезные обсуждения, О.Л.Шалынину за помощь в проведении численных расчетов.

Литература

1. Чернов А.А. ЖЭТФ, 1967, 53, 2090.
2. Темкин Д.Е. Кристаллография, 1976, 21, 473.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статическая физика, 1976, М.: Наука, 325.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред., 1954, М.: Гостехиздат, стр. 245.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР

Центральный
научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П.Бардина

Поступила в редакцию
7 июля 1982 г.