

Г. П. ИВАНЦОВ

**О РОСТЕ СФЕРИЧЕСКОГО И ИГЛООБРАЗНОГО КРИСТАЛЛОВ
БИНАРНОГО СПЛАВА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 6 II 1952)

Рассмотрим задачу о росте одного сферического кристалла в неограниченном переохлажденном расплаве бинарного сплава. Как и в работе (1), посвященной кристаллизации бинарного сплава на плоской поверхности, расплав полагаем неподвижным, плотности обеих фаз — одинаковыми, пренебрегаем выделением (поглощением) теплоты растворения при изменении концентрации расплава; предполагаем, что тепловые и диффузионные явления протекают независимо (т. е. пренебрегаем термодиффузионными явлениями).

Ниже будут использованы изложенные в нашей работе (2) выражения температурного поля вокруг кристаллов сферической и иглообразной формы, растущих в переохлажденном расплаве чистого вещества.

Через C_l и C_s обозначим текущие концентрации тугоплавкого компонента в жидкой и твердой фазах, через t_l и t_s — температуры последних. Полагаем, что линия ликвидуса определяется уравнением $t_l = \varphi(C_l)$. Значения концентрации на линии солидуса выразим через концентрацию на линии ликвидуса при той же температуре в следующей форме: $C_s = C_l + f(C_l)$.

Полагаем, в порядке первого приближения, что на поверхности фронта кристаллизации ($r = \rho$) температура t_k и концентрации C_{l0} и C_{s0} удовлетворяют диаграмме состояния (см. рис. 1). Состояние переохлажденного расплава на бесконечности характеризуется t_p и C_p (точка А).

Формулировка задачи

	Поле концентраций	Поле температур
$0 < r < \rho$	$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)$	$\frac{\partial t_s}{\partial \tau} = a_s \left(\frac{\partial^2 t_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t_s}{\partial r} \right)$
$r > \rho$	$\frac{\partial C_l}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_l}{\partial r} \right)$	$\frac{\partial t_l}{\partial \tau} = a_l \left(\frac{\partial^2 t_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t_l}{\partial r} \right)$
$r = \infty$	$C_l = C_p$	$t_l = t_p$
$r = 0$	$\frac{\partial C_s}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial t_s}{\partial r} = 0$
$r = \rho$	$\begin{cases} C_{s0} - C_{l0} = f(C_{l0}) \\ D \frac{\partial C_l}{\partial r} - D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} = \\ = (C_{s0} - C_{l0}) \frac{d\varphi}{dC_l} \end{cases}$	$\begin{cases} t_l = t_s = t_k = \varphi(C_{l0}) \\ \lambda_l \frac{\partial t_l}{\partial r} + q_k \gamma \frac{d\rho}{d\tau} = \lambda_s \frac{dt_s}{dr} \end{cases}$
$\tau = 0$	$C_l = C_p$	$t_l = t_p$

Решение задачи

$$\rho = \beta \sqrt{\tau}; \quad (1)$$

$$0 < r < \rho$$

$$C_s = C_{s0}; \quad (2)$$

$$t_s = t_k; \quad (3)$$

$$r > \rho \left\{ \begin{aligned} \frac{C_p - C_l}{C_p - C_{l0}} &= \frac{\frac{e^{-u^2 R^2}}{uR} - \sqrt{\pi}(1 - \operatorname{erf}(uR))}{\frac{e^{-u^2}}{u} - \sqrt{\pi}(1 - \operatorname{erf}(u))}, \\ \frac{t_l - t_p}{t_k - t_p} &= \frac{\frac{e^{-v^2 R^2}}{vR} - \sqrt{\pi}(1 - \operatorname{erf}(vR))}{\frac{e^{-v^2}}{v} - \sqrt{\pi}(1 - \operatorname{erf}(v))}, \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$$\quad (5)$$

где $R = r/\rho$, $u = \beta/2\sqrt{D}$, $v = \beta/2\sqrt{a_l}$.

Из крайевых условий получаем уравнения для определения констант:

$$\frac{C_p - C_{l0}}{C_{s0} - C_{l0}} = 2u^2 [1 - \sqrt{\pi} u e^{u^2} (1 - \operatorname{erf}(u))]; \quad (6)$$

$$\frac{c_l (t_k - t_p)}{q_k} = 2v^2 [1 - \sqrt{\pi} v e^{v^2} (1 - \operatorname{erf}(v))]; \quad (7)$$

$$t_k = \varphi(C_{l0}); \quad (8)$$

$$C_{s0} - C_{l0} = f(C_{l0}), \quad (9)$$

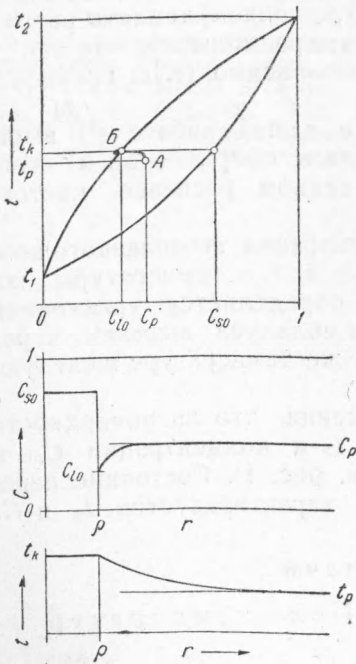


Рис. 1

где c_l в уравнении (7) — теплоемкость расплава.

Если заданы t_p , C_p , функции φ и f и значения всех физических констант, то в результате совместного решения уравнений (6)–(9) определяются β , C_{l0} , C_{s0} и t_k . Практически удобнее решать задачу в обратном порядке (задавать β , C_{l0} , C_{s0} , t_k и определять t_p и C_p).

На рис. 1 показаны схематически поля концентраций и температур для некоторого момента времени. По мере приближения фронта кристаллизации к рассматриваемому элементу расплава меняется температура и концентрация последнего (от t_p , C_p до t_k , C_{l0}), вследствие чего фигуративная точка расплава описывает на диаграмме состояния траекторию АБ. Для определения ее особенностей найдем производную, воспользовавшись уравнениями (4) и (5):

$$\frac{dt_l}{dC_l} = \frac{\partial t_l}{\partial r} / \frac{\partial C_l}{\partial r} = - \frac{t_k - t_p}{C_p - C_{l0}} \frac{\frac{e^{-u^2}}{u} - \sqrt{\pi}(1 - \operatorname{erf}(u))}{\frac{e^{-v^2}}{v} - \sqrt{\pi}(1 - \operatorname{erf}(v))}}{\sqrt{\frac{a_l}{D}} e^{R^2(u^2 - v^2)}} \quad (10)$$

Учтя, что для металлов D/a_l имеет порядок $10^{-3} - 10^{-4}$, найдем предельные значения производной (полагая $u < 1$):

$$\left(\frac{dt_l}{dC_l}\right)_{r=\infty} = -\infty; \quad (11)$$

$$\left(\frac{dt_l}{dC_l}\right)_{r=\rho} = -\frac{t_k - t_p}{C_p - C_{l0}} (1 - \sqrt{\pi}u + 2u^2 - \dots). \quad (12)$$

Кривая AB на рис. 1 качественно отвечает условиям (11) и (12). Легко составить выражение:

$$\frac{\frac{t_k - t_p}{C_p - C_{l0}}}{\frac{t_2 - t_1}{C_{s0} - C_{l0}}} = \frac{q_k}{c_l(t_2 - t_1)} \frac{D}{a_l} \frac{1}{1 - \sqrt{\pi}u + 2u^2 - \dots}. \quad (13)$$

Поскольку D/a_l очень мало, то процесс характеризуется ничтожно малым относительным перепадом температур $\frac{t_k - t_p}{t_2 - t_1}$ по сравнению с относительным перепадом концентраций (траектория фигуративной точки расплава показана на рис. 1 в утрированном виде); этим оправдывается допустимость пренебрежения термодиффузионными явлениями. Смещение вниз кривых ликвидуса и солидуса (при относительно большой скорости процесса) не внесет качественных изменений в процесс (если, конечно, не изменится форма кристалла); характер явлений, происходящих в расплаве, попрежнему будет описываться уравнениями (10) и (11) и др., в которых C_{l0} и C_{s0} будут отличаться от равновесных.

Рассмотрим задачу о росте кристаллической иглы в бинарном сплаве при следующих условиях. В неограниченном переохлажденном расплаве бинарного сплава растет одна кристаллическая игла в направлении оси OZ со скоростью w . Полагаем, что температурное поле, отнесенное к подвижной системе координат ($\zeta = z - w\tau$), не зависит от времени.

Формулировка задачи

Поле концентраций

Поле температур

Твердая фаза:

$$-\frac{w}{D_s} \frac{\partial C_s}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial \zeta^2}$$

$$-\frac{w}{a_s} \frac{\partial t_s}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 t_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 t_s}{\partial \zeta^2}$$

Расплав:

$$-\frac{w}{D} \frac{\partial C_l}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 C_l}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_l}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_l}{\partial \zeta^2}$$

$$-\frac{w}{a_l} \frac{\partial t_l}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 t_l}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t_l}{\partial r} + \frac{\partial^2 t_l}{\partial \zeta^2}$$

$$\left. \begin{array}{l} r = \infty \\ \zeta = \infty \end{array} \right\} C_l = C_p$$

$$t_l = t_p$$

На границе фаз:

$$C_{s0} - C_{l0} = f(C_{l0})$$

$$t_l = t_s = t_k = \varphi(C_{l0})$$

$$D \frac{\partial C_l}{\partial n} - D_s \frac{\partial C_l}{\partial n} = (C_{s0} - C_{l0})_s \frac{dn}{d\tau}$$

$$\lambda_l \frac{\partial t_l}{\partial n} + q_k \gamma \frac{dn}{d\tau} = \lambda_s \frac{\partial t_s}{\partial n}$$

Последнее условие преобразовывается к виду (полагая $\frac{\partial C_s}{\partial n} = 0$, $\frac{\partial t_s}{\partial n} = 0$):

На границе фаз:

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_l}{\partial \zeta}\right)^2 = \frac{C_{s0} - C_{l0}}{D} \omega \frac{\partial C_l}{\partial \zeta} \quad \left(\frac{\partial t_l}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial t_l}{\partial \zeta}\right)^2 = -\frac{q_k \gamma}{\lambda} \omega \frac{\partial t_l}{\partial \zeta}$$

Решение задачи

Твердая фаза ($g < 1$):

$$C_s = C_{s0}; \quad (14)$$

$$t_s = t_k. \quad (15)$$

Расплав ($g > 1$):

$$\frac{C_p - C_l}{C_p - C_{l0}} = \frac{\text{Ei}\left(-\frac{\omega \rho}{2D} g\right)}{\text{Ei}\left(-\frac{\omega \rho}{2D}\right)}; \quad (16)$$

$$\frac{t_l - t_p}{t_k - t_p} = \frac{\text{Ei}\left(-\frac{\omega \rho}{2a_l} g\right)}{\text{Ei}\left(-\frac{\omega \rho}{2a_l}\right)}, \quad (17)$$

где
$$g = \frac{\zeta}{\rho} + \sqrt{\left(\frac{r}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\zeta}{\rho}\right)^2}. \quad (18)$$

Изотермические поверхности и поверхности одинаковых концентраций являются софокусными параболоидами вращения, определяемыми уравнением (18), в котором ρ — радиус закругления вершины иглы; контур иглы определяется значением $g = 1$.

Из крайних условий получаем для определения констант:

$$\frac{C_p - C_{l0}}{C_{s0} - C_{l0}} = -\frac{\omega \rho}{2D} e^{\omega \rho / 2D} \text{Ei}\left(-\frac{\omega \rho}{2D}\right), \quad (19)$$

$$\frac{c_l(t_k - t_p)}{q_k} = -\frac{\omega \rho}{2a_l} e^{\omega \rho / 2a_l} \text{Ei}\left(-\frac{\omega \rho}{2a_l}\right), \quad (20)$$

$$t_k = \varphi(C_{l0}), \quad (21)$$

$$C_{s0} - C_{l0} = f(C_{l0}). \quad (22)$$

Совместным решением этих уравнений определяются $\omega \rho$, t_k , C_{l0} , C_{s0} по заданным t_p и C_p .

Отмечаем, что в результате решения найдено произведение $\omega \rho$. Это означает, что при заданных условиях могут расти как тонкие иглы (малое ρ) с большой скоростью ω , так и более толстые с малой скоростью. Нужно думать, что рост иглы будет происходить с максимальной скоростью, свойственной данному сплаву при температуре t_k .

Легко показать, что характер траектории AB в случае роста иглы тот же, что и в случае сферического кристалла.

Отмечаем, что в обоих рассмотренных случаях траектория AB не меняется с течением времени, пока остаются в силе условия задачи.

Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии

Поступило
17 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. П. Иванцов, ДАН, 81, № 2 (1951). ² Г. П. Иванцов, ДАН, 58, № 4 (1947).