

УДК 620.192.34

©1994

## КИНЕТИКА МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ

*А.В.Осинов*

Предложена кинетическая модель, описывающая процесс зарождения и слияния зерен новой фазы в однокомпонентном расплаве. Каждая стадия этого процесса описана аналитически. Выведено основное уравнение кинетики переохлаждения и предложены методы его решения. Вычислены зависимости от времени всех основных характеристик массовой кристаллизации расплава: переохлаждения, скорости зародышеобразования, концентрации зерен, их распределения по размерам, объемной доли новой фазы. Найдены длительность стадии зародышеобразования, характерное время слияния зерен, время начала стадии теплового созревания.

Как известно, процесс массовой кристаллизации, т. е. образование в одном объеме множества кристаллов из переохлажденного расплава, вызывает большой теоретический и практический интерес [1-4]. В работах [5,6] исследовалась, в частности, стадия теплового созревания кристаллических зерен, во время которой зародыши новой фазы взаимодействуют друг с другом посредством обобщенного температурного поля. При этом зерна с радиусом меньше критического растворяются в обобщенном температурном поле, а зерна с радиусом больше критического растут [2-5]. Данная стадия наступает лишь тогда, когда размер критического зародыша догонит по оси размеров достаточно большую долю образовавшихся ранее зерен. Кинетика кристаллизации расплава до наступления этой стадии, т.е. на стадии зародышеобразования и начального падения переохлаждения, изучалась недостаточно, хотя она также оказывает большое влияние на течение всего процесса кристаллизации. Эта стадия и является предметом исследования настоящей статьи.

Отметим, что процесс зародышеобразования в расплаве рассматривался на основе капиллярной теории зарождения в целом ряде работ [1], однако кинетика кристаллизации при этом не исследовалась. В частности, не учитывалось изменение переохлаждения, что не позволило определить ни общее число образовавшихся зерен, ни их распределение по размерам. Процесс слияния зерен в этих работах также не рассматривался. Кинетика заполнения объема растущими зернами при выполнении ряда условий исследовалась в геометрико-вероятностной модели [1]. Однако она также не учитывает изменения переохлаждения, которое является основной движущей силой процесса кристаллизации, и соответственно изменения связанных с ним скорости зародышеобразования и скорости роста зерен.

## 1. Основная система уравнений

Рассмотрим однокомпонентный расплав при температуре кристаллизации  $T_0$ . При понижении температуры расплава  $T$  в нем флуктуационным путем начинают образовываться зародыши новой фазы [1]. Скорость зародышеобразования  $I$  зависит от переохлаждения  $\xi = (T_0 - T)/T_0$ , которое изменяется со временем, во-первых, из-за действия объемных стоков тепла и, во-вторых, из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации  $q$  при каждом элементарном акте поглощения одной молекулы расплава устойчивым зерном новой фазы (при испускании молекулы теплота кристаллизации, наоборот, поглощается). Предположим далее, что плотность расплава совпадает с плотностью кристалла и равна  $\rho_0$ , тогда объем системы  $V$  в процессе кристаллизации не изменяется (далее под  $\rho_0$  подразумевается полусумма плотностей расплава и кристалла). Будем также считать, что мощность объемных стоков тепла постоянна во всем объеме  $V$  и теплоемкость вещества  $s$  не зависит от температуры в некоторой характерной области кристаллизации  $T < T_0$  (как известно, при фазовом переходе первого рода теплоемкость скачка не испытывает). В качестве  $s$  можно выбрать среднее значение теплоемкости в соответствующем интервале температур.

В этом случае уравнение баланса тепла записывается в виде

$$\rho_0 V c T_0 - V \int_0^t j(t') dt' + (4\pi/3) q \Omega^{-1} V \int_0^\infty R^3 g(R, t) dR = \rho_0 V c T, \quad (1)$$

где  $\Omega$  — объем, занимаемый одной частицей;  $g(R, t)$  — функция распределения устойчивых зерен по радиусу  $R$  в момент времени  $t$ , нормированная так, что  $N(t) = \int_0^\infty g(R, t) dR$  есть концентрация стабильных

зерен [1]. Следует подчеркнуть, что в уравнении (1) предполагается выполненным условие  $(T_g/T)Z \ll 1$ , где  $Z$  — доля закристаллизованного вещества,  $T_g$  — температура зерен. Это неравенство всегда выполняется на начальной стадии кристаллизации, т.е. при малых  $Z$ . Кроме того, оно выполняется при всех  $Z$ , если кинетика кристаллизации лимитируется кинетикой перехода частиц из одной фазы в другую [5,6], что приводит к условию  $T_g/T - 1$ . Из (1) следует

$$\frac{1}{\rho_3 c_0 T_0} \int_0^t j(t') dt' - \xi(t) = \frac{4\pi q}{3\rho_0 T_0 \Omega} \int_0^\infty R^3 g(R, t) dR. \quad (2)$$

Функция  $g$ , входящая в (2), подчиняется в свою очередь уравнению неразрывности в пространстве размеров [7]

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial(vg)}{\partial R} = 0, \quad (3)$$

$$g(R, 0) = 0, \quad g(R_0, t) = (I(\xi(t))/v) \Big|_{R=R_0}, \quad (4)$$

которое справедливо лишь при отсутствии слияния зерен, т.е. при малых  $Z$ . Здесь  $v = dR/dt$  — скорость роста зерен,  $R_0$  — минимальный размер устойчивых зерен [7]. Так как время установления стационарного распределения околокритических зерен гораздо меньше характерного изменения  $\xi$ , то функция  $I$  является квазистационарной, т.е.  $I(t) = I(\xi(t))$  [7]. По этой же причине вкладом неустойчивых, распадающихся зерен в (1) можно пренебречь.

Согласно результатам работ [5,6,8], практически для всех механизмов роста скорость  $v$  зависит от  $R$  степенным образом

$$v = \alpha \xi R^{-m}, \quad (5)$$

где  $m$  — показатель роста зерен,  $\alpha$  — кинетический коэффициент. Рост зерен с  $m = 0$  соответствует, например, режиму с лимитирующей кинетикой межфазного перехода молекул, а также режиму с послойным ростом зерен;  $m = 1/2$  соответствует режиму с лимитирующим процессом теплопроводности при интенсивном перемешивании расплава, а  $m = 1$  без перемешивания;  $m = 2$  соответствует режиму с послойным ростом зерен при постоянном числе винтовых дислокаций или двумерных зародышей на поверхности зерна.

Обратимся теперь к вычислению зависимости  $I(\xi)$ . В рамках капиллярной модели зарождения [1] свободная энергия  $F$  образования зерна радиуса  $R$  записывается в виде

$$F(R) = 4\pi\sigma R^2 - (4\pi/3)\Omega^{-1}q\xi R^3, \quad (6)$$

где  $\sigma$  — эффективная межфазная энергия границы раздела расплав-кристалл. Здесь для простоты не учитываются влияние кривизны поверхности зерна [9] и энергии дислокаций [8], а также вклады, даваемые полем температур вблизи зерна [10]. Отсюда легко вычисляются критический радиус зерна и высота активационного барьера

$$R_c = 2\sigma\Omega/\xi q, \quad H_a = 16\pi\sigma^3\Omega^2/3\xi^2 q^2. \quad (7)$$

Как известно, скорость зародышеобразования в капиллярной модели

$$I = n_1 [-F''(R_c)/2\pi k_B T]^{1/2} W(R_c) \exp(-H_a/k_B T), \quad (8)$$

где  $n_1$  — концентрация молекул расплава,  $W(R_c)$  — коэффициент диффузии в пространстве размеров в точке  $R = R_c$ . Согласно общепринятой модели [1],

$$W(R_c) = \frac{\Omega l}{4\pi R_c^2} \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где  $l$  — среднее межатомное расстояние в зерне,  $E$  — энергия активации вязкого течения. Отсюда из (6)–(9) находим

$$I(\xi) = I_* \xi^2 \sqrt{1 - \xi} \exp\left(-\frac{E/k_B T_0 + b/\xi^2}{1 - \xi}\right). \quad (10)$$

Здесь использованы обозначения

$$b = 4\pi\sigma^3\Omega^2/3q^2k_B T_0,$$

$$I_* = (n_1 q^2 l / 8\pi\sigma\Omega h) \sqrt{k_B T_0 / \sigma}.$$

Как следует из (10), зависимость  $I$  от  $\xi$  имеет куполообразный вид с точкой максимума  $\xi_m$ , лежащей при реальных значениях констант примерно в интервале 0.4–0.6. При  $\xi > \xi_m$  зависимость  $I(\xi)$  уменьшается с ростом  $\xi$  из-за увеличения барьера зародышеобразования, а при больших  $E/k_B T_0$  — еще и из-за резко увеличивающейся вязкости расплава, которая уменьшает частоту перескока молекул из расплава в зерна. Поэтому при  $\xi > \xi_m$  возможно стеклование расплавов [1].

Конкретизировав функцию  $j(t)$ , из системы (2),(3) с учетом (4), (5),(10) можно определить зависимость от времени всех основных характеристик процесса массовой кристаллизации на начальной стадии: переохлаждения, скорости зародышеобразования, концентрации зерен и их распределения по размерам.

## 2. Кинетика массовой кристаллизации при мгновенном создании переохлаждения

Пусть  $j(t) = J_0\delta(t)$ , т.е. начальное переохлаждение  $\xi_0 = J_0/\rho_0 c T_0$  создается мгновенно в момент времени  $t = 0$ . Тогда из (2) следует

$$1 - \xi(t)/\xi_0 = (4\pi q/3\Omega J_0) \int_0^\infty R^3 g(R, t) dR. \quad (11)$$

Выразим из уравнения (3) функцию  $g$  через  $\xi$ . Для этого, следуя [7,11], введем новые переменные

$$\rho(R) = \int_{R_0}^R R^m dR = (R^{m+1} - R_0^{m+1}) / (m+1), \quad (12)$$

$$y(t) = \alpha \int_0^t \xi(t') dt'. \quad (13)$$

Тогда (3) переписывается в виде  $\partial\varphi/\partial y + \partial\varphi/\partial\rho = 0$ , где  $\varphi = g(R, t)R^{-m}$ . Следовательно,  $\varphi$  является функцией только одной переменной [11], т.е.  $\varphi(R, t) = \varphi(x) \equiv \varphi(y(t) - \rho(t))$ , которая находится из начального и граничного условий (4)

$$\varphi(x) = \begin{cases} I(\xi(x))/\alpha\xi(x), & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь использовано обозначение  $\xi(x) \equiv \xi(t(x))$ . Заметим, что для зерен, дающих заметный вклад в процесс снижения переохлаждения, справедливо неравенство  $R^{m+1} \gg R_0^{m+1}$  [7], поэтому

$$R(\rho) = [(m+1)\rho]^{1/(m+1)}.$$

Введем еще одну переменную

$$\psi = 1 - \xi/\xi_0, \quad (15)$$

имеющую смысл относительного изменения переохлаждения, и разложим показатель экспоненты

$$H(\xi) \equiv (E/k_B T_0 + b/\xi^2)/(1 - \xi)$$

в выражении (10) в ряд Тейлора по  $\psi$

$$H = H(\xi_0) + \Gamma\psi + \Xi\psi^2 + \dots, \quad (16)$$

где

$$\Gamma = -\xi_0 H'(\xi_0), \quad \Xi = 2^{-1} \xi_0^2 H''(\xi_0).$$

Нетрудно видеть, что в области, достаточно далекой от области стеклования, т.е. примерно при  $\xi_0 < 0.8\xi_m$ , справедливы соотношения

$$\Xi \sim \Gamma \sim i_{cr} \gg 1,$$

где  $i_{cr}$  — число молекул в зерне критического размера. Поэтому в области зародышеобразования  $\Gamma\psi < 1$  имеем  $\Xi\psi^2 \ll 1$ ; следовательно, в этой области выполняется следующая аппроксимация [11,12]:

$$I(x) = I_0 \exp(-\Gamma\xi(x)), \quad (17)$$

$$I_0 \equiv I_* \xi_0^2 \sqrt{1 - \xi} \exp(-H(\xi_0)).$$

Здесь из-за очень резкого падения скорости зародышеобразования  $I$  с ростом  $\psi$  (что вызвано условием  $\Gamma \gg 1$ ) предэкспоненциальной зависимостью  $I$  от  $\psi$  пренебрегается вовсе. В этом же приближении

$$\varphi(x) = \varphi_0 \exp(-\Gamma\psi(x)), \quad (18)$$

$\varphi_0 \equiv I_0/\alpha\xi_0$  (здесь и ниже считаем, что  $\varphi = 0$  при  $x < 0$ ).

Подставив (18) в (11) и сделав замену переменных, получим интегральное уравнение кинетики переохлаждения

$$\psi(y) = A \int_0^y (y-x)^k \exp(-\Gamma\psi(x)) dx, \quad (19)$$

где

$$A = 4\pi(m+1)^k q I_0 / 3\alpha\xi_0 \Omega J_0, \quad k = 3/(m+1)$$

(коэффициент  $k$  может принимать значения 1, 3/2, 2, 3 в зависимости от механизма роста зерен). Общее решение уравнения (19) имеет вид

$$\psi(y) = u_k(y/y_0)/\Gamma, \quad (20)$$

где

$$y_0 = [(k+1)/\Gamma A]^{1/(k+1)},$$

а функция  $u_k(y)$  задается уравнением

$$u_k(y) = (k+1) \int_0^y (y-x)^k \exp(-u_k(x)) dx. \quad (21)$$

При  $k=1$  уравнение (21) имеет аналитическое решение

$$u_1(x) = 2 \ln \operatorname{ch} x.$$

При других  $k$   $u_k$  находится численно или аппроксимируется с помощью метода итераций [12] с начальным приближением  $u_k^{(0)} = 0$

$$u_k^{(1)} = y^{k+1}, \quad u_k^{(2)} = (k+1) \int_0^y (y-x)^k \exp(-x^{k+1}) dx$$

и т.д. Из общего решения (20) легко находятся любые характеристики процесса массовой кристаллизации, например

$$\xi(t) = \xi_0 [1 - u_k(y(t)/y_0)/\Gamma], \quad (22)$$

$$I(t) = I_0 \exp(-u_k(y(t)/y_0)) \approx I_0 \exp(-(t/t_0)^{k+1}), \quad (23)$$

$$N(t) = I_0 t_0 \int_0^{t/t_0} \exp(-x^{k+1}) dx, \quad (24)$$

$$g(R, t) = \begin{cases} (I_0/\alpha\xi_0) R^m \exp\{-u_k[(y(t) - R^{m+1}/(m+1))/y_0]\}, & y \geq R^{m+1}/(m+1), \\ 0, & y < R^{m+1}/(m+1), \end{cases} \quad (25)$$

где  $t_0 = y_0/\alpha\xi_0$  — длительность зародышеобразования, а  $y(t)$  является функцией, обратной к

$$t(y) = \frac{1}{\alpha\xi_0} \int_0^{y/y_0} \frac{dx}{1 - u_k(x)/\Gamma}. \quad (26)$$

Из (26) следует, что на стадии зародышеобразования, т.е. при малых временах,  $y(t) = \alpha\xi_0 t$ , а при  $t \rightarrow \infty$

$$y(t) = y_*(1 - \exp(-t/t_*)),$$

где  $y_*$  — корень уравнения  $\psi(y) = 1$ ,  $t_* \approx t_0 y_*/k y_0$ . На больших временах переохлаждение тоже убывает экспоненциально

$$\xi(t) \approx k\xi \exp(-t/t_*),$$

следовательно, через некоторый момент времени  $t_g$  экспоненциально растущий критический радиус  $R_c$  достигнет значения, характерного

радиуса зерен. Тогда в системе начнется процесс теплового созревания (называемого так по аналогии с оствальдовским созреванием). Зерна с  $R > R_c$  будут расти за счет растворения зерен с  $R < R_c$  в общем поле температур (при этом граничное условие (4) и закон роста (5) перестают выполняться). Впервые этот процесс был исследован в работе [5]. Время  $t_g$  можно оценить, приравняв  $R_c$  и максимальный размер образовавшихся зерен  $R_* = [(m+1)y_*]^{1/(m+1)}$

$$t_g \sim t_* \ln \left( \frac{k\xi_0 q R_*}{2\sigma\Omega} \right). \quad (27)$$

В заключение раздела проведем анализ процесса зародышеобразования не в переменных  $\rho$  и  $y$ , а в переменных  $\rho$  и  $t$ . Данный анализ является менее общим, но более простым. Перепишем уравнения (2)–(4) в следующем виде:

$$\frac{1}{\rho_0 c T_0} \int_0^t j(t') dt' \xi(t) = \frac{4\pi(m+1)^k q}{3\rho c T_0 \Omega} \int_0^\infty \rho^k g(\rho, t) d\rho, \quad (28)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\alpha \xi \frac{\partial g}{\partial \rho}, \quad (29)$$

$$g(\rho, 0) = 0, \quad g(0, t) = I(\xi(t))/\alpha \xi(t). \quad (30)$$

Пусть  $k$  — целое положительное число. С помощью интегрирования по частям из (29)–(30) получим

$$P^k = (j/\rho_0 c T_0 - \xi') = 4\pi k!(m+1)^k q I(\xi)/3\rho c T_0 \Omega, \quad (31)$$

$$\xi(0) = 0, \quad P^l(j/\rho_0 c T_0 - \xi') \Big|_{t=0} = 0, \quad l = 0, 1, \dots, k-1, \quad (32)$$

где оператор  $P$  обозначает деление на  $\xi(t)$  и последующее дифференцирование по  $t$ , т.е.

$$P(\Phi(t)) \equiv \frac{d}{dt} \left( \frac{\Phi(t)}{\xi(t)} \right).$$

Решение дифференциального уравнения (31) с начальными условиями (32) позволяет найти переохлаждение  $\xi(t)$  и вместе с ним остальные характеристики процесса массовой кристаллизации при любых  $j(t)$ .

Пусть  $j = J_0 \delta(t)$ , введем тогда новую переменную  $\omega = \ln(\xi_0/\xi)$ . Используя экспоненциальную аппроксимацию типа (17), (18) и пренебрегая соответствующей преэкспоненциальной зависимостью от  $\omega$ , получим

$$\omega^{k+1} = k! A(\alpha \xi_0)^{k+1} \exp(-\Gamma \omega). \quad (33)$$

Это уравнение имеет аналитическое решение

$$\omega(t) = u_k(t/t_0)/\Gamma, \quad (34)$$

где  $t_0 = y_0/\alpha\xi_0$ . Можно показать, что выражение (34) справедливо не только для целых  $k$ , но и для любых  $k > 0$  (т.е. для любых неотрицательных  $m$ ). С помощью (34) окончательно находим выражения для  $\xi$ ,  $I$  и  $N$  в общем случае

$$\xi(t) = \xi_0 \exp[-u_k(t/t_0)/\Gamma], \quad (35)$$

$$I(t) = I_0(\xi/\xi_0)\Gamma = I_0 \exp[-u_k(t/t_0)], \quad (36)$$

$$N(t) = I_0 t_0 \int_0^{t/t_0} \exp(-u_k(x)) dx. \quad (37)$$

Функция распределения зерен по радиусу описывается выражением (25), где функция  $y(t)$  определяется формулой

$$y(t) = \alpha\xi_0 \int_0^{t/t_0} \exp[-u_k(x)/\Gamma] dx. \quad (38)$$

Слабое отличие выражений (35)–(37) от (22)–(24) при больших временах объясняется отличием экспоненциальных аппроксимаций, использованных при получении (20) и (34), и в рамках данной модели является несущественным. При  $k = 1$  имеем

$$\xi(t) = \xi_0 \operatorname{ch}^{-2/\Gamma}(t/t_0), \quad (39)$$

$$I(t) = I_0 \operatorname{ch}^{-2}(t/t_0), \quad (40)$$

$$N(t) = I_0 t_0 \operatorname{th}^{-2}(t/t_0), \quad (41)$$

$$g(R, t) = \begin{cases} (I_0/\alpha\xi_0)R^2 \operatorname{ch}^{-2}((y(t)/y_0) - (R^3/3y_0)), & R \leq (3y)^{1/3}, \\ 0, & R > (3y)^{1/3}, \end{cases} \quad (42)$$

где  $t_0 = \sqrt{J_0\Omega/2\pi q\alpha\xi_0 I_0\Gamma}$  — характерное время зародышеобразования. Общее число образовавшихся зерен и их максимальный размер в данном случае равны

$$N_\infty = \sqrt{I_0 J_0 \Omega / 2\pi q \alpha \xi_0 \Gamma}, \quad R_* \approx (3\alpha\xi_0 \Gamma t_0 / 2)^{1/3}.$$

Сделаем оценки некоторых важнейших характеристик процесса массовой кристаллизации на примере олова при  $\xi_0 = 1/4$  (эта величина соответствует значению  $Z_\infty = J_0/qn_k = 0.52$ , где  $Z_\infty$  — максимальная доля закристаллизовавшегося вещества). Будем считать, что рост зерен олова характеризуется константами  $m = 2$  (т.е.  $k = 1$ ),  $\alpha = 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$ . Поскольку  $T_0 = 505 \text{ К}$ ,  $\Omega = 2.2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ ,  $q = 1.2 \cdot 10^{-20} \text{ К}$ ,  $\sigma = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ Дж}/\text{м}^2$ ,  $\rho_0 = 7.1 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $n_1 = 3.61 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $l = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $c = 2.4 \cdot 10^2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ ,  $E = 8.8 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ , то  $b = 1.7$ ,  $I_* = 2.4 \cdot 10^{31} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $J_0 = 2.2 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$ ,  $l_c = 130$ ,  $\Gamma = 61$ . Отсюда  $I_0 = 4.6 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $t_0 = 0.11 \text{ с}$ ,  $R_* = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ ,  $N_\infty = 5.0 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-3}$ .

Следовательно, чтобы данный режим кристаллизации имел место, необходимо создать переохлаждение  $\xi_0$  за время по крайней мере порядка  $10^{-2} \text{ с}$ .



### 3. Кинетика массовой кристаллизации при постоянном отводе тепла

Предположим теперь, что  $j = j_0 = \text{const}$ . Тогда переохлаждение будет вначале расти линейно  $\xi = j_0 t / \rho_0 c T_0$ , затем рост замедлится из-за возникновения и роста зерен, выделяющих теплоту кристаллизации. В некоторый момент времени  $t_m$  переохлаждение достигнет максимума  $\xi_m$  и далее начнет уменьшаться. Особенность данного режима кристаллизации заключается в том, что величина  $\xi_m$  неизвестна и ее еще надо найти. Зависимость  $\xi(t)$  можно в принципе определить, численно решив общее интегральное уравнение кинетики переохлаждения, которое получается после подстановки (14) в продифференцированное уравнение (2) и соответствующей замены переменных. Если  $k$  — целое, то функция  $\xi(t)$  вычисляется гораздо проще из дифференциального уравнения (31), которое справедливо при любой  $j(t)$ . Что касается стадии зародышеобразования, то наряду с численным возможно и аналитическое исследование кинетики этого процесса, причем для любых положительных  $k$ .

Введем новую переменную

$$z(t) = \alpha \int_{t_m}^t \xi(t') dt', \quad (43)$$

отличающуюся от  $y$  сдвигом на величину  $z_0 = z(0)$ . Тогда в области зародышеобразования  $t(z) = t_m + z/\alpha \xi_m$ . Запишем уравнение баланса тепла (2) при  $j = j_0$  в следующем виде:

$$\frac{j_0 t_m}{\rho_0 c T_0 \xi_m} + \frac{j_0 z}{j \xi_m^2 \rho_0 c T_0} + \frac{\xi_m - \xi}{\xi_m} = \frac{4\pi q}{3\rho_0 c T_0 \Omega \xi_m} \int_0^\infty R^3 g(R, t(z)) dR. \quad (44)$$

Обозначим выражение в правой части (44) через  $G(z)$ , тогда

$$\omega_0(z) = G(z) - G_0 - \alpha z, \quad (45)$$

где  $\omega_0 = 1 - (\xi/\xi_m)$  — относительное изменение переохлаждения,  $G_0 \equiv G(0)$ ,  $\alpha = j_0/\alpha \xi_m^2 \rho_0 c T_0$ .

Разложим показатель экспоненты  $H(\xi)$  в выражении (10) в ряд по  $\omega$

$$H = H(\xi_m) + \Gamma_m \omega_0 + \Xi_m \omega_0^2 + \dots,$$

где

$$\Gamma_m = -\xi_m H'(\xi_m), \quad \Xi_m = 2^{-1} \xi_m^2 H''(\xi_m),$$

и, как и ранее, ограничимся только первыми двумя слагаемыми. Тогда, пренебрегая предэкспоненциальной зависимостью  $\varphi$  от  $\omega_0$ , получим

$$G(z) = \frac{4\pi(m+1)^k q I(\xi_m)}{3\rho_0 c T_0 \Omega \alpha \xi_m^2} \int_{-z_0}^z (z-x)^k \exp(-\Gamma_m \omega(x)) dx. \quad (46)$$

В работе [12] показано, что из-за быстрого убывания подинтегральной функции величину  $z_0$  в (46) можно заменить на  $\infty$ . Пусть

$$\lambda_m = 4\pi(m+1)^k q I(\xi_m) / 3\rho_0 c T_0 \Omega \alpha \xi_m,$$

тогда подстановка (45) в (46) дает интегральное уравнение кинетики массовой кристаллизации при постоянном отводе тепла

$$G(z) = \lambda_m e^{\Gamma_m G_0} \int_{-\infty}^z (z-x)^k \exp(-\Gamma_m ax - \Gamma_m G(x)) dx. \quad (47)$$

Функция  $\omega(z)$  имеет в точке  $z = 0$  минимум, следовательно,  $G'(0) = a$ . Это условие является уравнением на неизвестную величину  $\xi_m$ . Будем искать решение уравнения (47) в виде

$$G(z) = \chi_k(\Gamma_m az) / \Gamma_m, \quad (48)$$

тогда

$$\chi(z) = \chi_0 \int_{-\infty}^z (z-x)^k \exp(x - G(x)) dx,$$

где

$$\chi_0 \equiv \lambda_m e^{\Gamma_m G_0} (\Gamma_m a)^{-k-1}.$$

Условие  $G'(0) = a$  переходит в  $\chi'_k(0) = 1$ , поэтому

$$\chi_0 = k \int_0^{\infty} x^{k-1} \exp[-x - \chi_k(-x)] dx.$$

Следовательно, функция  $\chi_k$  задается уравнением

$$\chi_k(z) = \frac{\int_{-\infty}^z (z-x)^k \exp(x - \chi_k(x)) dx}{k \int_0^{\infty} x^{k-1} \exp(-x - \chi_k(-x)) dx}, \quad (49)$$

а уравнение для величины  $\xi_m$  имеет вид

$$\lambda_m^{-1} (\Gamma_m a)^{k+1} = \chi_0^{-1} \exp \chi_0(0). \quad (50)$$

Отсюда следует, что чем меньше  $j_0$ , тем меньше  $\xi_m$ , а значит,  $I(\xi_m)$  и  $N_{\infty}$ . При  $k = 1$  (49) имеет аналитическое решение  $\chi_1(z) = 2 \ln(1 + e^z)$ ; при других  $k$  для нахождения  $\chi_k(z)$  можно использовать численные методы или метод итераций с начальным приближением  $\chi_k^{(0)} = 0$ , т.е.  $\chi_k^{(1)} = e^z$  и т.д. [13]. Из (45) и (48) находится зависимость переохлаждения от времени

$$\xi(t) = \xi_m [1 + az(t) + \chi_k(0) / \Gamma_m - \chi(\Gamma_m az(t)) / \Gamma_m], \quad (51)$$

где  $z(t)$  является функцией, обратной

$$t(z) = \frac{\rho_0 c T_0}{j_0} \left( \xi_m + \frac{\chi_k(0)}{\Gamma_m} \right) + \frac{1}{\alpha \xi_m} \int_0^z \frac{dx}{1 + ax + [\chi_k(0) - \chi_k(\Gamma_m ax)]/\Gamma_m}. \quad (52)$$

С помощью (51), (52), как было показано, на стадии зародышеобразования легко находятся  $I(t)$ ,  $N(t)$ ,  $g(R, t)$  и другие характеристики процесса массовой кристаллизации.

#### 4. Кинетика массовой кристаллизации на стадии коагуляции зерен

После того как зерна, образовавшиеся в расплаве, достигнут определенной величины, они начинают эффективно сливаться друг с другом. Механизм коагуляции может быть различным в различных ситуациях. Например, коагуляция зерен может произойти за счет перемешивания расплава, роста зерен, их броуновского движения и т.д. Будем считать, что процесс слияния происходит мгновенно и что одновременно могут сливаться не более двух зерен. Данное приближение, очевидно, справедливо лишь на начальной стадии кристаллизации. Поскольку зерна могут теперь иметь различную конфигурацию, введем функцию распределения зерен  $g(i, t)$  по числу частиц в них  $i$  и предположим, что скорость роста зерен  $v = di/dt$  зависит только от  $i$  и  $\xi$ . Тогда кинетическое уравнение для функции  $g$  имеет вид

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial(vg)}{\partial i} = \frac{1}{2} \int_0^i \beta(i - i', i') g(i') di' - g(i) \int_0^\infty \beta(i, i') g(i') di', \quad (53)$$

где  $\beta(i, i')$  — ядро коагуляции зерен [14], т.е. вероятность их слияния в единицу времени в единице объема. Если, например, имеет место механизм коагуляции за счет броуновского движения зерен в вязкой плотной среде с малыми числами Рейнольдса и Кнудсена, то

$$\begin{aligned} \beta(i_1, i_2) &= \frac{2 k_B T}{3 \eta} \left( i_1^{1/3} + i_2^{1/3} \right) \left( i_1^{-1/3} + i_2^{-1/3} \right) = \\ &= \frac{8 k_B}{3 \eta} \left( \frac{1}{2} + \frac{(i_1/i_2)^{1/3} + (i_2/i_1)^{1/3}}{4} \right), \end{aligned} \quad (54)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость расплава.

Предположим, что сливаются в основном частицы, не сильно отличающиеся друг от друга по объему. Тогда, заметив, что в области  $1/8 < i_1/i_2 < 8$  выражение в квадратных скобках в правой части (54) изменяется очень слабо (от 1 до 9/8), получим  $\beta \approx \text{const}$ . Поэтому ограничимся в дальнейшем моделью с постоянным ядром  $\beta = \beta_0 = \text{const}$ . Эта модель качественно описывает любые режимы коагуляции. В частности, при броуновской коагуляции, рассмотренной выше,  $\beta_0 = 8k_B T_0 / 3\eta$  (под  $\eta$  подразумеваем среднюю вязкость в

области кристаллизации); при коагуляции за счет непрерывного перемешивания расплава  $\beta_0 \sim \Omega/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — характерное время слияния зерен за счет перемешивания, и т.д. Предположим для простоты, что скорость роста  $v$  не зависит от  $i$  (что соответствует случаю  $m = 2$ ) и равна  $v = \xi/\tau$ , где  $\tau$  — соответствующий кинетический коэффициент. Тогда уравнение коагуляции (53) имеет особенно простой вид

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\xi}{\tau} \frac{\partial g}{\partial i} = \frac{\beta_0}{2} \int_0^i g(i-i')g(i')di' - \beta_0 g N. \quad (55)$$

Имея в виду, что на стадии коагуляции (до начала теплового созревания [6]) процесс зародышеобразования уже закончился, запишем начальное и граничное условия к уравнению (55) следующим образом:

$$g(0, t) = 0, \quad g(i, 0) = g_0(i). \quad (56)$$

Проинтегрировав (56) по  $i$  с учетом (57), получим

$$N' + N^2/N_0 t_N = 0, \quad (57)$$

где  $t_N = 2/\beta_0 N_0$ ,  $N_0 = \int_0^\infty g_0(i)di$  — начальная концентрация зерен. Отсюда

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + (t/t_N)}. \quad (58)$$

Пусть  $Z = n_k^{-1} \int_0^\infty ig(i, t)di$  — объемная доля закристаллизовавшегося вещества,  $n_k$  — концентрация частиц в кристалле. Тогда, умножив (56) на  $i/n_k$  и проинтегрировав по  $i$ , находим

$$Z' = (\xi/\tau n_k)N. \quad (59)$$

Уравнение баланса тепла (11) при мгновенном создании переохлаждения в данных обозначениях имеет вид

$$\xi = \xi_0(1 - Z/Z_\infty), \quad (60)$$

где  $Z_\infty = J_0/qn_k$  — доля закристаллизовавшегося вещества после окончания процесса кристаллизации. Из (58)–(60) находим

$$\xi = \xi_0[1 + (t/t_N)]^{-\gamma_0}, \quad (61)$$

$$Z = Z_\infty[1 - (1 + t/t_N)]^{-\gamma_0}, \quad (62)$$

где  $\gamma_0 = 2q/\rho_0 c T_0 \tau \beta_0$ . В частности, для процесса кристаллизации олова с  $\tau = 10^{-15}$  s,  $N_0 = 10^{16}$  m<sup>-3</sup>,  $T_0 = 505$  K,  $\eta = 2.0 \cdot 10^{-3}$  kg/m · s имеем  $t_N = 21$  s,  $\gamma_0 = 2.3$ . Аналогично описывается стадия коагуляции зерен при наличии стоков тепла и зародышеобразования. Например, при

$j = j_0$  в правую часть (57) необходимо добавить выражение  $I(\xi)$ , а (60) переписать в виде

$$\xi(t) = (j_0 t - q n_k Z) / \rho_0 c T_0.$$

Тогда после преобразований получим

$$\xi \xi'' + (\kappa - \xi') [(1 + \beta_0 / 2\Lambda) \xi' - \beta_0 \kappa / 2\Lambda] + \Lambda \xi^2 I(\xi) = 0,$$

$$\xi(0) = 0, \quad \xi'(0) = \kappa, \quad (63)$$

$$Z = \lambda(\kappa t - \xi), \quad (64)$$

$$N = (\kappa - \xi') / \Lambda \xi, \quad (65)$$

где

$$\kappa = j_0 / \rho_0 c T_0, \quad \Lambda = q / \rho_0 c T_0 \tau, \quad \lambda = \rho_0 c T_0 / q n_k.$$

Как и следовало ожидать, при  $\beta_0 = 0$  уравнение (63) совпадает с уравнением (31), записанным для случая  $k = 1$ . Найдя решение уравнения (63) и подставив его в (64), (65), нетрудно получить зависимость от времени всех основных величин. Кроме того, из (64) следует, что если переохлаждение в процессе кристаллизации успевает заметно уменьшиться после достижения максимума, то время полной кристаллизации расплава оценивается как  $t_n \sim 1/\lambda \kappa = q n_k / j_0$ . Предполагая, что  $\xi_m \sim 1/5$  и после момента времени  $t_m$  образуется столько же зерен, как и до этого, с помощью (65) оцениваем максимальное число образовавшихся зерен

$$N_{\max} \sim 2\kappa / \Lambda \xi_m = 10 j_0 \tau / q.$$

Интересно, отметить, что с физической точки зрения главное отличие данной кинетической модели от геометрико-вероятностной модели [4] заключается в том, что она учитывает изменение во времени основной движущей силы процесса кристаллизации расплава-переохлаждения и связанных с ним величин путем учета баланса тепла в системе. Это приводит, в частности, к конечному времени полной кристаллизации  $t_n$  при  $j = j_0$ .

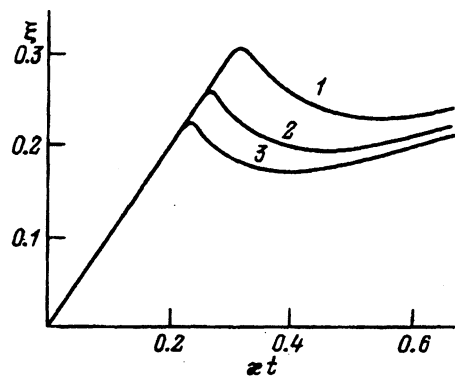


Рис. 1. Зависимость переохлаждения расплава  $\xi$  от времени  $t$  для трех значений мощности отвода тепла  $\kappa$ .  $\kappa$  (с<sup>-1</sup>): 1 — 10, 2 — 10<sup>-1</sup>, 3 — 10<sup>-3</sup>.

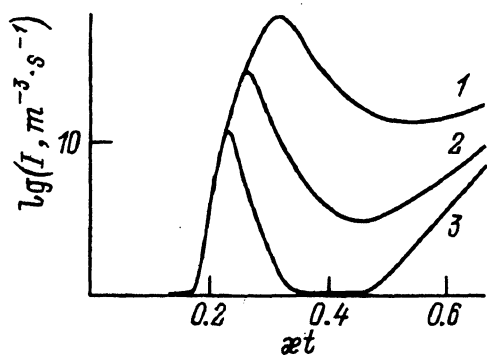


Рис. 2. Зависимость скорости зарождения зерен  $I$  от времени  $t$ .

Обозначения здесь и на рис. 3, 4 те же, что и на рис. 1.

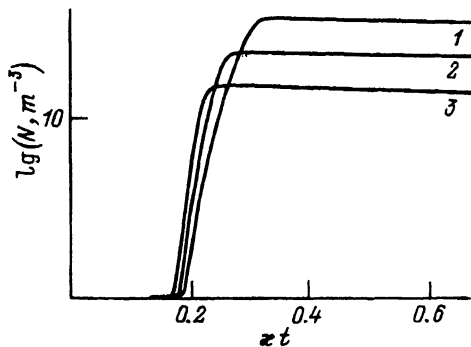


Рис. 3. Зависимость концентрации зерен  $N$  от времени  $t$ .

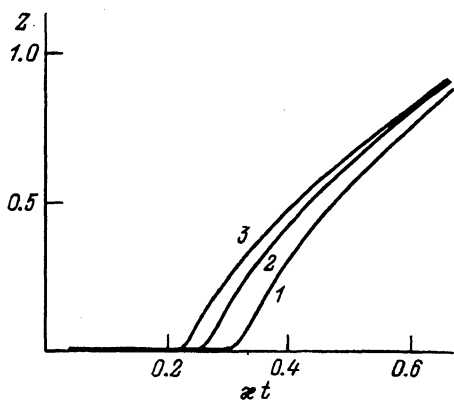


Рис. 4. Зависимость объемной доли закристаллизовавшегося вещества  $Z$  от времени  $t$ .

Численное решение уравнения (63) и полученные из него зависимости от времени величин  $I$ ,  $N$  и  $Z$  для олова при трех значениях объемной мощности отвода тепла приведены на рис. 1-4. В расчетах были использованы следующие значения констант:  $\lambda = 2.0$ ,  $\Lambda = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  (что соответствует  $\tau = 10^{-15} \text{ с}^{-1}$ ),  $\beta_0 = 10^{-14} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\kappa = 10, 10^{-1}, 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (или  $j_0 = 8.6 \cdot 10^9, 8.6 \cdot 10^7, 8.6 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{с}$ ).

Подчеркнем, что в данной модели использовано приближение парной коагуляции, поэтому величина  $N(t_n)$  отлична от нуля. Это соответствует тому, что в момент времени  $t_n$  одновременно сливаются все  $N_{t_n}$  зерен, завершая тем самым процесс кристаллизации. Из рис. 2 видно, что процесс зарождения зерен начинается лишь спустя время порядка  $1/5\kappa$ , причем при  $m = 2$  (т.е. при скорости роста  $v$ , не зависящей от  $i$ ) из-за слияния зерен и уменьшения тем самым их числа при  $Z > 1/2$  возможен эффект вторичного зародышеобразования.

В заключение вычислим функцию распределения  $g(i, t)$  из уравнения (56). Взяв преобразование Лапласа от левой и правой частей (56), получим

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\xi}{\tau} p u = \frac{\beta_0}{2} u^2 - \beta_0 u N, \quad (66)$$

$$u(p, t) = \int_0^{\infty} \exp(-pi) g(i, t) di \equiv L(g). \quad (67)$$

Решение уравнения (66) дает

$$u(p, t) = u_0 e^{-F_0(p, t)} \left[ 1 - 2^{-1} \beta_0 u_0 \int_0^t e^{-F_0(p, t')} dt' \right]^{-1}, \quad (68)$$

$$F_0(p, t) = p\tau^{-1} \int_0^t \xi(t') dt' + \beta_0 \int_0^t N(t') dt', \quad (69)$$

где  $u_0 = L\{g_0\}$ . С помощью (68) можно исследовать поведение различных моментов функции  $g$ , а также определить ее асимптотику при больших  $i$  и  $t$  [15]. Чтобы найти обратное преобразование Лапласа от функции  $u(p, t)$ , представим выражение в квадратных скобках формулы (68) в виде геометрической прогрессии, тогда

$$g(i, t) = \sum_{k=1}^{\infty} L^{-1} \left\{ u_0 e^{-F_0(p, t)} \left[ 2^{-1} \beta_0 u_0 \int_0^t e^{-F_0(p, t')} dt' \right]^{k-1} \right\}. \quad (70)$$

Как правило, при достаточно простых, но реальных зависимостях  $u_0(p)$  и  $F_0(p, t)$  можно аналитически вычислить каждый член ряда (70) [15]. Например, при

$$g_0(i) = N_0 \delta(i - i_*), \quad \xi(t) = \xi_0 = \text{const}, \quad N(t) = N_0 [1 + (t/t_N)]^{-1},$$

т.е. при

$$F_0(p, t) = p \xi_0 t / \tau + \ln(N_0 / N(t))^2, \quad u_0 = N_0 e^{-p i_*},$$

имеем

$$g(i, t) = \frac{N_0}{[1 + t/t_N]^2} \left\{ \delta(i - i_* - \xi_0 t / \tau) + \frac{\tau}{\xi_0 t_N} \frac{\theta(i - 2i_* - \xi_0 t / \tau) - \theta(i - 2i_* - 2\xi_0 t / \tau)}{[(\tau / \xi_0 t_N)(i - 2i_* - \xi_0 t / \tau) + 1]^2} + \dots \right\}. \quad (71)$$

Каждый следующий член ряда (71) также вычисляется аналитически с помощью известного свойства преобразования Лапласа от свертки двух функций. Слагаемое с номером  $k$  описывает вклад в функцию распределения  $g$  тех зерен, которые состоят из  $k$  исходных зародышей.

Таким образом, решение системы уравнений, состоящей из кинетического уравнения для функции распределения зерен по размерам и уравнения баланса тепла, позволяет аналитически описать процесс массовой кристаллизации расплава на начальной стадии и вычислить зависимость от времени всех его основных характеристик.

Автор выражает глубокую признательность С.А. Кукушкину за интерес к работе и полезное обсуждение ее результатов.

#### Список литературы

- [1] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [2] Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.
- [3] Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 134 с.
- [4] Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980.
- [5] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2987-2991.
- [6] Кукушкин С.А., Сакало Т.В. // Расплавы. 1991. № 6. С. 32-35.
- [7] Осипов А.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. 1990. № 2. С. 92-98.

- [8] Кукушкин С.А., Сакало Т.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1102-1108.
- [9] Осипов А.В. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 11. С. 31-37.
- [10] Бренер Е.А., Марченко В.И., Мешков С.В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 6(12). С. 2107-2115.
- [11] Осипов А.В. // ФиХОМ. 1991. № 5. С. 71-76.
- [12] Осипов А.В. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 6. С. 92-101.
- [13] Осипов А.В. // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 2. С. 104-109.
- [14] Волощук В.М. Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 283 с.
- [15] Осипов А.В. // Поверхность. 1992. № 4. С. 5-15.

Институт проблем машиноведения РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
23 марта 1993 г.