

01;03;05

©1995 г.

## ОБ УСЛОВИЯХ РАЗВИТИЯ ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

*П.К.Галенко*

Учебно-исследовательский институт математического моделирования  
при Удмуртском государственном университете,  
426037, Ижевск, Россия  
(Поступило в Редакцию 22 ноября 1994 г.)

В рамках феноменологической теории локально-неравновесного фазового перехода первого рода сформулирована модельная задача неизотермического массопереноса при стационарном движении плоского фронта кристаллизации в бинарном разбавленном сплаве. Рассмотрено развитие диффузионного переохлаждения в жидкой фазе сплава с учетом локального эффекта диффузионной релаксации при распространении вещества в макромасштабе. Определены предельные значения диффузионного переохлаждения в локально-равновесном приближении и в случае строго локально-неравновесной кристаллизации при сохранении сплавом вдали от фронта устойчивого непереохлажденного состояния.

### Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к сильно неравновесным процессам тепломассопереноса в конденсированных средах [1,2]. Этот интерес обусловлен, во-первых, стремлением исследователей описать с единых позиций кооперативные явления и структурообразование в сильно неравновесных средах [3,4]. Во-вторых, весьма важным является вопрос о пределах использования того или иного формализма при описании структуры и фазово-химического состава в процессах высокоскоростных, обусловленных большими отклонениями от равновесия, фазовых переходов [5–7]. И в-третьих, практическое применение новых материалов стимулирует интерес к экспериментальной проверке теоретических схем сильно неравновесных фазовых переходов [5,8].

В настоящей работе рассмотрен один из возможных случаев высокоскоростных фазовых переходов [9] — локально-неравновесная кристаллизация сплава. На примере бинарной системы развивается формализм сильно неравновесной кристаллизации, в процессе которой

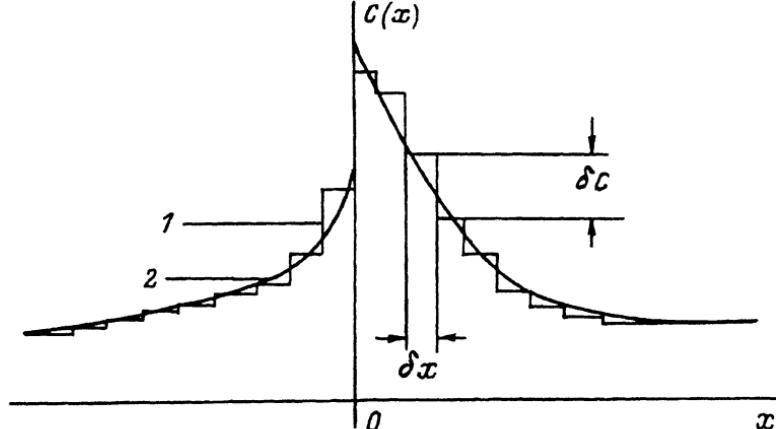
проявляется наиболее характерный эффект локальной неравновесности — диффузионная релаксация растворенного компонента химического состава сплава [10]. Вероятно, именно диффузионная релаксация вещества является сегодня наиболее доступным, экспериментально наблюдаемым эффектом, для которого важно развить теорию массопереноса при высокоскоростных фазовых переходах. Сделанный здесь в этом направлении шаг связан с определением закономерностей развития переохлаждения в жидкой фазе. Предполагается, что, как и в классических схемах неустойчивости исходного фронта кристаллизации [11], одной из главных причин появления развитых ячеисто-дендритных форм роста является переохлаждение, обусловленное диффузией вещества и формирующееся благодаря малой подвижности компонентов в сплаве. В этой связи на примере модельной задачи здесь рассмотрено так называемое диффузионное переохлаждение [12], но с учетом еще и волнового механизма распространения вещества, сопровождающего движение фронта кристаллизации со скоростью, сопоставимой по величине со скоростью диффузионной релаксации.

Процессы высокоскоростной кристаллизации являются определяющими явлениями при структурообразовании в процессе получения новейших материалов из металлических, интерметаллических сплавов и керамических материалов. Закалка из жидкого состояния, кристаллизация после лазерного плавления поверхностных слоев, взрывная кристаллизация при отогреве аморфных лент — основные представители процессов высокоскоростной кристаллизации. Как показывают многочисленные эксперименты и технологические приложения [5, 6, 8], в этих процессах возможно появление высокоупорядоченных ростовых структур с образованием химически макрооднородных сплавов. Структурное и фазово-химическое упорядочивание сплавов, образующееся вдали от термодинамического равновесия, приводит к уникальным свойствам материалов. Поэтому понимание и определение роли степени неравновесности при формировании кристаллической ячеисто-дендритной структуры или аморфизующейся микроструктуры в сплавах являются одной из основных проблем при обсуждении современной теории высокоскоростных фазовых переходов.

### Отклонение от локального равновесия

Пусть в бинарной разбавленной системе скорость  $V$  движения фронта кристаллизации существенно меньше скорости  $v_D$  релаксации концентрации к своему локальному равновесию ( $V \ll v_D$ ). В этом случае в каждом локальном объеме концентрация определяется равновесной функцией распределения Больцмановского типа [13]  $C_i = \exp(\mu_i/kT)$ , где  $C_i$ ,  $\mu_i$  — соответственно концентрация и химический потенциал второго компонента (растворенного вещества) сплава в  $i$ -й фазе;  $T$  — термодинамическая температура;  $k$  — постоянная Больцмана.

Термодинамическая система может быть локально-равновесной, но неравновесной в макромасштабе, что обеспечивает протекание процесса кристаллизации. На рисунке показана ступенчатая аппроксимация неоднородного поля концентрации в  $x$ -направлении вблизи фронта кристаллизации, имеющего координату  $x = 0$ . В пределах микромасштаба



Ступенчатая аппроксимация (1) макроскопического распределения (2) концентрации  $C$  по координате  $x$  в твердой ( $x < 0$ ) и жидкой ( $x > 0$ ) фазах.

$\delta x$  концентрация  $C$ ; имеет одинаковое локально-равновесное значение. Наличие ступенек высотой  $\delta C_i(x)$  обеспечивает обмен вещества между соседними элементами сплава, имеющими микромасштаб  $\delta x$ . Движение фронта кристаллизации управляет переносом вещества в макромасштабе при наличии в системе локального равновесия. Это — так называемая диффузионно лимитируемая стадия кристаллизации, в которой перенос вещества описывается уравнением Фика.

Принционально иная ситуация возникает, если рассмотреть высокоскоростной процесс кристаллизации [9,10]. Для физически малого, но имеющего большое количество атомов объема необходимо учесть, что процесс выравнивания химической неоднородности в локальном объеме характеризуется временем  $\tau_D$  и скоростью  $v_D$  диффузионной релаксации, причем  $v_D = (D/\tau_D)^{1/2}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии. Тогда можно определить локально-неравновесный режим кристаллизации как процесс, идущий со скоростью  $V$ , сравнимый по величине со скоростью  $v_D$  диффузионной релаксации ( $V \sim v_D$ ). В этом случае локальное неравновесие приводит к тому, что поток массы в точке сплава уже не зависит от мгновенного значения градиента химического состава [1,2,14], а определяется локальной предысторией перехода сплава из жидкой в твердую фазу. Случаю  $0 < V < v_D$  соответствуют промежуточные режимы кристаллизации, когда могут быть обнаружены отклонения концентраций от своих локально-равновесных значений, описываемых распределением Больцмановского типа. Таким образом, на фоне макронеоднородного распределения вещества при высокоскоростной кристаллизации необходимо также учитывать возможные отклонения сплава от равновесия в локальном объеме.

Как известно [11,12], соотношение скоростей диффузионной и тепловой релаксации к локально-равновесному термодинамическому состоянию имеет малую величину, т.е. в макроскопических объемах тепловое равновесие устанавливается быстрее концентрационного. Действительно, определяя тепловой и диффузионный масштабы соответственно как  $l_T = a/V$ ,  $l_D = D/V$  ( $a$  — температуропроводность сплава) и оценивая  $\varepsilon = D/a \cong 10^{-2}$  для неметаллических веществ и

$\varepsilon = D/a \cong 5 \cdot 10^{-4}$  для металлических систем, получим  $l_D/l_T \ll 1$ . Поэтому при высокоскоростной кристаллизации эффекты локальной неравновесности вблизи фронта влияют в большей степени на перенос массы и можно пренебречь релаксацией теплового потока по сравнению с более медленной релаксацией диффузионного потока массы. При таком рассмотрении химический состав на масштабах  $\delta x \sim l_D$  (см. рисунок) не успевает полностью выравниваться, поскольку время диффузионной релаксации  $\tau_D$  и характерное время кристаллизации  $\tau_k = D/V^2$  становятся сопоставимыми по величине.

Вообще говоря, при отсутствии локального равновесия по химическому составу должно быть заново переопределено классическое понятие химического потенциала. Подобное переопределение в действительности необходимо [2,15] [2,15] только при больших значениях отношения  $\Delta_c = (\tilde{C}_i - C_i)/C_i \geq 1$ , где  $\tilde{C}_i$  — неравновесная функция распределения концентрации атомов в локальном объеме. При  $\Delta_c \ll 1$ , т.е. при относительно небольших отклонениях от локального равновесия неравновесность влияет только на величину потока массы, который при этом уже не определяется обычным законом Фика, а зависит от времени  $\tau_D$  диффузионной релаксации [9,15].

### Бинарный сплав

Рассмотрим равномерное перемещение плоского фронта кристаллизации при стационарном режиме ( $V = \text{const}$ ) локально-неравновесной неизотермической кристаллизации. Примем, что в макромасштабе температурные неоднородности выравниваются намного быстрее концентрационных, т.е. эффекты локальной неравновесности в сплаве влияют только на перенос массы. Для дальнейшего анализа пренебрежем распределением температуры и диффузией в твердой фазе. Тогда тепломассоперенос в расплаве с учетом эффекта диффузионной релаксации описывается системой уравнений [16]

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \tau_D \frac{\partial^2 C_L}{\partial t^2} - D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = 0, \quad (2)$$

где  $T$ ,  $C_L$  — температура и концентрация второго компонента в бинарном разбавленном сплаве соответственно;  $\tau_D$  — время диффузионной релаксации (время установления равновесного значения концентрации в локальном объеме расплава);  $t$  — время;  $x$  — пространственная координата.

Здесь необходимо отметить, что уравнение (2) сочетает свойства диффузионного уравнения, соответствующего диссилативному способу переноса массы, и волнового уравнения, описывающего распространение в бинарном сплаве незатухающих волн с конечной скоростью и постоянной амплитудой.

На фронте кристаллизации справедливы условия

$$V = \beta_0 [T_A - \alpha C_L - T], \quad (3)$$

$$D \frac{\partial C_L}{\partial x} + (1 - k)C_L V = 0, \quad C_s = kC_L, \quad (4)$$

где  $\beta_0$  — кинетический коэффициент роста;  $\alpha$  — наклон линии ликвидус на равновесной фазовой диаграмме состояния;  $T_A$  — температура кристаллизации основного компонента сплава;  $C_s$  — концентрация растворенного компонента в твердой фазе;  $k$  — коэффициент межфазного распределения растворенного компонента, зависящий от скорости  $V$  движения фронта.

Уравнение (3) представляет собой линеаризованную аппроксимацию кинетической диаграммы кристаллизации сплава [17] в окрестности равновесной диаграммы состояния так, что разность между температурой ликвидуса  $T_A - \alpha C_L$  и действительной температурой  $T$  на фронте является кинетическим переохлаждением  $V/\beta_0$ . Уравнение баланса (4) определяет количество растворенного в расплаве компонента, которое в соответствии с неравновесным коэффициентом распределения  $k(V)$  переходит в кристаллическую fazу.

Начальные и граничные условия задачи примем в виде

$$T(0, x) = T(t, \infty) = T_0, \quad C_L(0, x) = C_L(t, \infty) = C_0, \quad \frac{\partial C_L(0, x)}{\partial t} = 0. \quad (5)$$

Условия однозначности (3)–(5) определяют решение системы уравнений (1), (2), которое в случае движения фронта кристаллизации с постоянной скоростью ( $V = \text{const}$ ) было найдено в [16] и имеет вид

$$T(\xi) = T_0 + \delta T(0) \exp(-\xi V/a), \quad (6)$$

$$C_L(\xi) = C_0 + (1 - W^2) \delta C(0) \exp\left[-\xi V/D(1 - W^2)\right], \quad (7)$$

где  $\xi = x - Vt$  — подвижная пространственная координата, связанная с фронтом кристаллизации;  $W = V/v_D$  — безразмерная скорость кристаллизации ( $W = 0$  — локально-равновесный режим,  $0 < W < 1$  — промежуточный режим,  $W \rightarrow 1$  — строго локально-неравновесный режим кристаллизации).

В решениях (6) и (7)  $\delta T(0)$  — переохлаждение,  $\delta C(0)$  — скачок концентрации на фронте ( $\xi = 0$ )

$$\delta T(0) = T_A - \alpha C_L(0) - W/\beta - T_0, \quad (8)$$

$$\delta C(0) \equiv C_L(0) - C_s(0) = \frac{C_0(1 - k)}{1 - (1 - k)(1 - W^2)}, \quad (9)$$

где  $\beta = \beta_0/v_D$ .

Выбор температуры  $T_0$  и концентрации  $C_0$  может быть произвольным, однако далее рассмотрим частный случай

$$T_0 = T_A - \alpha C_0 \quad \text{при} \quad \xi \rightarrow \infty. \quad (10)$$

Условие (10) означает отсутствие переохлаждения и сохранение расплавом устойчивости вдали от фронта.

## Диффузионное переохлаждение

Развитие переохлаждения в жидкой фазе перед фронтом кристаллизации является одним из главных факторов морфологической неустойчивости плоскограных и ячеистых кристаллических форм роста. При превышении критического значения переохлаждения в жидкости плоский фронт приобретает ячеистое строение, которое в дальнейшем может развиться в дендритные формы роста. Здесь будет рассмотрено возникновение в жидкости переохлаждения, имеющего диффузионную природу [12] и обусловленного малой подвижностью примесей, легирующих или растворенных компонентов в сплаве.

Для локально-неравновесных условий кристаллизации определим диффузионное переохлаждение  $\Delta T_D$  как разность между температурой  $T_L$  ликвидуса на кинетической фазовой диаграмме и действительной температурой  $T$  в расплаве

$$\Delta T_D(\xi) = T_L(\xi) - T(\xi). \quad (11)$$

Подставим в (11) уравнение связи между температурой и концентрацией, следующее из кинетической фазовой диаграммы,

$$T_L(\xi) = T_A = \alpha C_L(\xi), \quad (12)$$

а также решение (6)–(9) задачи о локально-неравновесной кристаллизации. Тогда с учетом (10) устойчивости основного объема ( $\xi \rightarrow \infty$ ) расплава получим

$$\Delta T_D(\xi) = (\Delta T_k + \Delta T_i) \exp(-\xi V/a) - \Delta T_i \exp(-\xi V/D(1-W^2)), \quad (13)$$

где

$$\Delta T_i = \alpha(1-W^2)\delta C(0), \quad \Delta T_k = W/\beta \quad (14)$$

— соответственно интервал  $\Delta T_i$  кристаллизации “ликвидус–солидус” на кинетической фазовой диаграмме кристаллизации бинарного сплава и кинетическое переохлаждение  $\Delta T_k$  на фронте кристаллизации.

Как следует из (13) и (14), на бесконечности диффузионное переохлаждение в расплаве отсутствует  $\Delta T_D(\infty) = 0$ . Это означает, что вдали от фронта расплав находится в устойчивом состоянии, что соответствует (10). На фронте кристаллизации расплав переохлажден кинетически на величину  $\Delta T_D(0) \equiv \Delta T_k = W/\beta$ .

Диффузионное переохлаждение  $\Delta T_D(\xi)$ , согласно (13) и (14), положительно при  $W < 1$ ,  $k(W) < 1$ . Например, при малых  $\xi$  имеем из (13)

$$\Delta T_D(\xi) = \Delta T_k + \frac{\xi V \Delta T_i}{D(1-W^2)} \left[ 1 - \varepsilon(1-W^2) \left( 1 + \frac{\Delta T_k}{\Delta T_i} \right) \right] > 0. \quad (15)$$

Очевидно, что при удовлетворении естественных для металлических сплавов условий  $(\Delta T_i/(\Delta T_i + \Delta T_k)) > \varepsilon(1-W^2)$  ( $\varepsilon \ll 1$ ,  $W < 1$ ) знак неравенства (15) сохраняется.

В точке пространства с координатой

$$\xi_m = \frac{1 - W^2}{1 - \varepsilon(1 - W^2)} \ln \left( \varepsilon(1 - W^2) \frac{\Delta T_k + \Delta T_i}{\Delta T_i} \right)^{-D/V} \quad (16)$$

диффузионное переохлаждение (13) достигает максимального значения

$$\Delta T_D(\xi_m) =$$

$$= (\Delta T_k + \Delta T_i) (1 - \varepsilon(1 - W^2)) \left( \varepsilon(1 - W^2) \frac{\Delta T_k + \Delta T_i}{\Delta T_i} \right)^{\varepsilon(1 - W^2)/(1 - \varepsilon(1 - W^2))}. \quad (17)$$

При охлаждении расплавом устойчивого состояния в бесконечности и наличии кинетического переохлаждения на фронте диффузионное переохлаждение проходит через максимум (17), уменьшаясь до нуля при удалении от фронта согласно (13). Наличие максимума в диффузионном переохлаждении может привести к тому, что любое случайное возмущение в геометрии фронта окажется в более переохлажденном состоянии. При отсутствии стабилизирующего действия поверхностной энергии это обстоятельство приводит к нарушению морфологической устойчивости фронта и, согласно классическому сценарию [11], к появлению ячеисто-дендритных форм роста кристаллов.

## Обсуждение результатов

Анализ локально-неравновесной кристаллизации и диффузионного переохлаждения, предложенный в настоящей работе, сделан при следующих упрощениях. Во-первых, все выводы сделаны для случаев, соответствующих  $0 \leq W \leq 1$ . Более полный анализ, включающий в рассмотрение возможные сверхскоростные режимы ( $V > v_D$ ,  $W > 1$ ) кристаллизации, будет предложен в последующих работах. Во-вторых, не была учтена в явном виде зависимость неравновесного коэффициента  $k$  от скорости кристаллизации. В работе принимается, что при  $W \rightarrow 0$  неравновесный коэффициент распределения растворенного компонента становится равновесным  $k \rightarrow k_0$ . Если учесть зависимость  $k(V)$ , соответствующую своему механизму микросегрегации [6], то все выводы, сделанные в работе, очевидно, не изменятся. Однако следует отметить, что, например, величина скачка  $\delta C(0)$  концентрации (9) на фронте кристаллизации сильно зависит от численных значений функции  $k(V)$ , которая при одинаковых  $W = V/v_D$ , но для разных моделей сегрегации примеси [6, 18] может приводить к существенно различным величинам  $k$ . И наконец, в-третьих, была принята линейная зависимость (3) кинетического закона движения фронта кристаллизации от переохлаждения. Это допущение, вероятно, самое сильное, поскольку в действительности при высоких переохлаждениях, соответствующих локально-неравновесным режимам, зависимость скорости от температуры на фронте должна иметь нелинейный характер. Нелинейность в движении фронта может привести к качественно новым результатам, однако здесь анализ ограничен линейной зависимостью скорости от переохлаждения.

Сопоставление локально-неравновесных режимов и локально-равновесных режимов кристаллизации приведено в работах [9, 10, 16]. Сравним далее развитие диффузионного переохлаждения в пределах классической локально-равновесной и строго локально-неравновесной кристаллизации бинарного сплава.

Диффузионное переохлаждение (13) в пределах  $W \rightarrow 0$ ,  $W \rightarrow 1$  и с учетом (9), (14) есть

$$\Delta T_D(\xi) = \begin{cases} \alpha C_0 \frac{1-k_0}{k_0} \left[ \exp\left(-\frac{\xi V}{a}\right) - \exp\left(-\frac{\xi V}{D}\right) \right] & \text{при } W \rightarrow 0, \\ \frac{v_D}{\beta_0} \exp\left(-\frac{\xi v_D}{a}\right) & \text{при } W \rightarrow 1. \end{cases} \quad (18)$$

Как следует из (18), в локально-равновесном приближении ( $W \rightarrow 0$ ) имеем устойчивость расплава на фронте и бесконечности  $\Delta T_D(0) = \Delta T(\infty) = 0$ . Как показано в [19], этот результат соответствует решению Иванцова классической задачи Стефана для бинарной системы [12]. В строго локально-неравновесном режиме ( $W \rightarrow 1$ ) из (18) имеем, что на фронте достигается предельно возможное значение кинетического переохлаждения  $\Delta T_D(0) = v_D/\beta_0$ , а вдали от фронта расплав устойчив  $\Delta T(\infty) = 0$ . Предел  $W \rightarrow 1$  ( $V \rightarrow v_D$ ) соответствует волновому распространению примеси в расплаве при отсутствии диссириативного, диффузионного переноса (см. (2)). Медленная (по сравнению с теплопереносом или концентрационной волной) диффузия в случае высокоскоростного движения фронта ( $W \rightarrow 1$ ) уже не вносит никакого вклада в переохлаждение в расплаве. В этом случае последовательная кристаллизация будет определяться кинетическими возможностями осаждения атомов на межфазную поверхность.

Вследствие малости параметра  $\varepsilon \ll 1$  для сплавов можно оценить величину максимального диффузионного переохлаждения. При  $0 \leq W \leq 1$  из (17) получим  $\Delta T_D(\xi) \leq \Delta T_D(\xi_m) \cong \Delta T_k + \Delta T_i$ . Подставляя сюда (14), будем иметь предельные значения максимально возможного переохлаждения в жидкой фазе

$$\Delta T_D(\xi_m) = \begin{cases} \alpha C_0 (1 - k_0)/k_0 & \text{при } W \rightarrow 0, \\ v_D/\beta_0 & \text{при } W \rightarrow 1. \end{cases} \quad (19)$$

Локально-равновесный предел ( $W \rightarrow 0$ ) в (19) был найден ранее Борисовым [19] на основе теории Иванцова [12]. Согласно этому пределу, диффузионное переохлаждение в сплаве перед фронтом кристаллизации достигает по величине интервала температур  $\alpha C_0 (1 - k_0)/k_0$  между линиями ликвидуса и солидуса на равновесной фазовой диаграмме состояния. При кристаллизации сплава в строго локально-неравновесных условиях ( $W \rightarrow 1$ ) из (19) следует, что при движении фронта со скоростью диффузионной релаксации переохлаждение в расплаве ограничено максимально возможным кинетическим переохлаждением  $v_D/\beta_0$ .

Для количественной оценки максимально возможных переохлаждений (19) примем следующие, типичные для сплавов константы:  $k_0 = 0.1$ ,  $\alpha = 50 \text{ К/вес.\%}$ ,  $C_0 = 0.1 \text{ вес.\%}$ ,  $v_D = 1 \text{ м/с}$ ,  $\beta_0 = 0.1 \text{ м/(К \cdot с)}$ . Тогда из (19) при  $W \rightarrow 0$  имеем  $\Delta T_D(\xi_m) = 45 \text{ К}$ , а при  $W \rightarrow 1$  имеем  $\Delta T_D(\xi_m) = 10 \text{ К}$ .

Если кинетическое переохлаждение на фронте мало по сравнению с переохлаждением в расплаве ( $\Delta T_k \ll \Delta T_i$ ), то из (14) и (17) получим условие

$$\cdot \Delta T_D(\xi) \leq \Delta T_D(\xi_m) \cong \Delta T_i \equiv \frac{\alpha(1 - W^2)C_0(1 - k)}{1 - (1 - k)(1 - W^2)}, \quad (20)$$

согласно которому диффузионное переохлаждение в сплаве не может превышать интервала температур на кинетической фазовой диаграмме кристаллизации.

Для определенности примем, что при  $W = 0.5$  коэффициент распределения имеет значение  $k = 0.5$ , что примерно соответствует значениям, даваемым теорией Азиза [20]. Для принятых выше констант сплава из (20) получим, что  $\Delta T_D(\xi) \leq 3$  К.

В строго локально-неравновесном режиме  $W \rightarrow 1$  имеем из (20)  $\Delta T_D \rightarrow 0$ ,  $\Delta T_i \rightarrow 0$ , т.е. линии ликвидуса и солидуса сливаются в одну линию. Также из (20) аналогичный результат получим, если существуют такие  $W$ , при которых на фронте  $k(W) \rightarrow 1$ . Слияние линий ликвидуса и солидуса на кинетической фазовой диаграмме означает, что кристаллизация протекает без изменения химического состава сплава вообще. Это, однако, не означает существования микроскопической химической однородности в непосредственной окрестности фронта кристаллизации в жидкой и твердой фазах [21]. В предложенном здесь феноменологическом описании твердая фаза будет иметь исходный химический состав сплава на макроскопических масштабах. Таким образом, существует возможность появления макрооднородных сплавов исходного состава не только при  $k(W) \rightarrow 1$  [5, 6, 11], но и при достижении предела  $W \rightarrow 1$ , т.е. при движении фронта со скоростью диффузионной релаксации.

## Выводы

Перечислим еще раз основные выводы, следующие из анализа диффузионного переохлаждения, развивающегося в условиях локально-неравновесной кристаллизации бинарного сплава при нулевой поверхностной энергии на фронте раздела жидкой и твердой фаз.

1) В режиме стационарной кристаллизации расплав на фронте переохлажден кинетически, вблизи фронта диффузионное переохлаждение достигает максимального значения, уменьшаясь до нуля при удалении от фронта в глубь основного объема расплава. По условию задачи расплав на бесконечности находится в устойчивом, неперехлажденном состоянии.

2) В локально-равновесном приближении диффузионное переохлаждение имеет классическое распределение Иванцова-Борисова. В строго локально-неравновесном режиме кристаллизация определяется только кинетическими возможностями осаждения атомов на межфазную поверхность.

3) В локально-равновесном пределе диффузионное переохлаждение может достигать по величине интервала температур на равновесной диаграмме фазового состояния. При движении фронта в строго локально-неравновесном режиме максимум переохлаждения в расплаве ограничен кинетическим переохлаждением на фронте.

4) Если кинетическое переохлаждение на фронте исчезающее мало, то диффузионное переохлаждение в расплаве не превышает интервала температур на кинетической фазовой диаграмме кристаллизации. В этом случае при достижении фронтом скорости локальной диффузионной релаксации имеется возможность для образования макрооднородных сплавов исходного химического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, № 94-02-03477-а.

### Список литературы

- [1] Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. // Rep. Prog. Phys. 1988. Vol. 51. N 8. P. 1105–1179.
  - [2] Соболев С.Л. // УФН. 1991. Т. 161. № 3. С. 5–29.
  - [3] Fractals in Physics. Proc. of the 6<sup>th</sup> Trieste Intern. Symp. ICTP. Amsterdam: North Holland, 1986.
  - [4] Галенко П.К., Журавлев В.А. Физика дендритов. М., 1993. 183 с.
  - [5] Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
  - [6] Boettinger W.J., Coriell S.R., Sekerka R.F. // Mater. Sci. Eng. 1984. Vol. 65. N 1. P. 27–36.
  - [7] Галенко П.К., Толочко О.В. // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 2. С. 307–315.
  - [8] Kurz W., Trivedi R. // Acta metall. mater. 1990. Vol. 38. N 1. P. 1–17.
  - [9] Galenko P. // Phys. Lett. A. 1994. To be printed.
  - [10] Галенко П.К. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 6. С. 238–243.
  - [11] Chernov A.A. // Modern Crystallography III. Springer Ser. Solid State Sci. Vol. 36. Heidelberg: Springer, 1984.
  - [12] Иванцов Г.П. // ДАН. 1951. Т. 81. № 2. С. 179–182.
  - [13] Ландау Л.Д., Либкиц И.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
  - [14] Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1992. Vol. 17. N 4. P. 383–396.
  - [15] Lebon G., Jou D., Casas-Vazquez J. // Contemporary Phys. 1992. Vol. 33. N 1. P. 41–51.
  - [16] Галенко П.К. // ДАН. 1994. Т. 334. № 6. С. 707–709.
  - [17] Борисов В.Т. // ДАН. 1962. Т. 142. № 1. С. 69–71.
  - [18] Темкин Д.Е. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 6. С. 1331–1335.
  - [19] Борисов В.Т. // Теория двухфазной зоны металлического слитка. М.: Металлургия, 1987. 224 с.
  - [20] Aziz M.A. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 1158–1172.
  - [21] Борисов В.Т., Колодкин В.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 5. С. 82.
-