

Рост, структура и морфологическая устойчивость зародышей, растущих из расплавов эвтектического состава

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 января 1997 г.
В окончательной редакции 4 марта 1997 г.)

Исследована кинетика самосогласованного роста зародышей новой фазы из расплавов эвтектического состава. Показано, что кинетика роста зародышей эвтектического состава зависит от суммы пересыщений по всем компонентам. Определено, что в расплаве эвтектического состава устанавливается единый критический радиус зародышей, определяемый пересыщением по обоим компонентам. Введено понятие "диффузионного диполя" как двухфазного объекта, находящегося в расплаве или твердом растворе эвтектического состава, в котором два зародыша разного состава объединены единым диффузионным полем. Исследована морфологическая устойчивость таких диполей. Найдено, что зародыш эвтектического состава более устойчив по отношению к малым флуктуациям его формы, чем соответствующий однокомпонентный зародыш. Показано, что возмущения, приводящие к искажениям формы диполя, развиваются перпендикулярно оси, соединяющей центры зародышей разного состава (т.е. оси "диполя"). Это соответствует известным экспериментальным данным о слоистом строении эвтектических структур.

В работе [1], посвященной поздней стадии кристаллизации эвтектических расплавов, было установлено, что между зародышами разного состава возникает сильная корреляция, приводящая к формированию взаимозависимых распределений эвтектических зародышей по размерам. Этот результат приводит к необходимости исследования более ранних стадий кристаллизации эвтектических систем, а именно к исследованию стадии, когда каждый зародыш растет независимо от всего ансамбля. В этом случае рост новой фазы можно изучать на примере одного зародыша, находящегося в "усредненном" диффузионном поле всех остальных зародышей. Концентрацию компонентов расплава можно считать неизменной, т.е. рассматривать лишь один эвтектический зародыш в расплаве бесконечных размеров.

Рассмотрим эвтектический расплав, образованный компонентами A и B . Простейшая диаграмма состояния, описывающая расплав такого состава, представлена на рис. 1, a . Согласно [2–4], свободная энергия такой системы для ее жидкого и твердого состояний имеет вид, изображенный на рис. 1, b . Такое поведение свободных энергий указывает на то, что при температуре кристаллизации одновременно с образованием зародыша, представляющего собой твердый раствор, происходит его распад на компоненты A и B .

1. Постановка задачи и основная система уравнений

Допустим, что процесс распада на компоненты уже произошел и образовался зародыш эвтектического состава. Будем считать для простоты, что этот зародыш состоит из двух полусфер, одна из которых имеет состав A , а другая — B (рис. 2). Пусть средний состав расплава

в отсутствие зародышей равен

$$\bar{C}_A + \bar{C}_B = 1, \quad (1)$$

где \bar{C}_A и \bar{C}_B — средние концентрации компонентов A и B соответственно. Пусть концентрация компонента A на поверхности зародыша A радиуса R есть $C_A^A(R)$. Тогда, согласно формуле Гиббса-Томсона,

$$C_A^A(R) = C_{A\infty}^A + \alpha^A/R, \quad (2)$$

где $C_{A\infty}^A$ — равновесная концентрация компонента A , находящаяся в равновесии с плоской поверхностью зародыша A , $\alpha^A = 2\sigma^A\omega^A C_{A\infty}^A/kT$, σ^A , ω^A — поверхностное натяжение и объем, приходящий на атом зародыша A соответственно, k — константа Больцмана. Для зародыша B можно написать аналогичное выражение, т.е.

$$C_B^B(R) = C_{B\infty}^B + \alpha^B/R, \quad (3)$$

где $\alpha^B = 2\sigma^B\omega^B C_{B\infty}^B/kT$, $C_{B\infty}^B$ — равновесная концентрация у плоской поверхности зародыша B . Обозначим символами Δ_A и Δ_B соответственно пересыщения по компоненту A и B и выразим $C_B^B(R)$ и Δ_B через $C_A^A(R)$, Δ_A и $C_{A\infty}^A$. Учитывая уравнение (1), можно показать, что

$$\Delta_B = 1 - \Delta_A - (C_{A\infty}^A + C_{B\infty}^B), \quad (4)$$

$$C_B^B(R) = 1 - C_A^A(R) = 1 - (C_{A\infty}^A + \alpha^A/R). \quad (5)$$

Аналогично для $C_B^B(R)$ из (1) имеем

$$C_B^B(R) = 1 - C_A^A(R) = 1 - (C_{A\infty}^A + \alpha^A/R). \quad (6)$$

Из (5), (6) следует, что

$$C_B^B(R) - C_B^B(R) = C_{A\infty}^A - C_{A\infty}^A - (\alpha^A + \alpha^B/R).$$

Перейдем теперь к нахождению поля концентрации вокруг такого зародыша. Будем при этом рассматривать

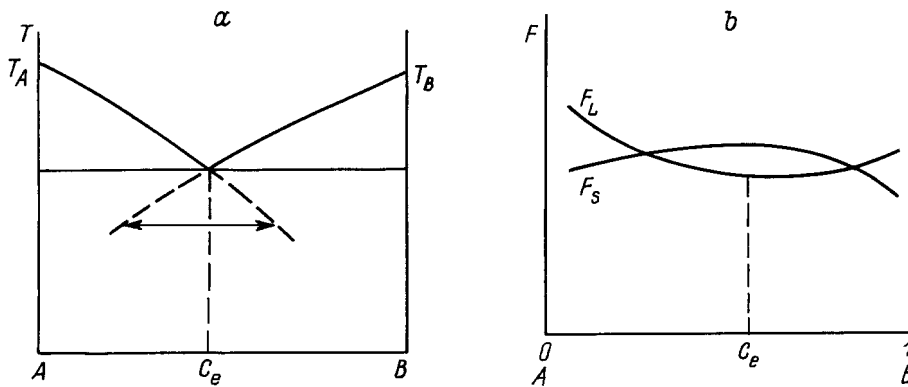


Рис. 1. а) Типичная диаграмма состояния эвтектической системы из компонентов А и В. T_A и T_B — температуры плавления чистых компонентов, C_e — состав расплава, соответствующий эвтектической точке; T_e — температура кристаллизации эвтектической смеси. Штриховыми линиями указаны метастабильные области. б) Условный вид графиков свободных энергий жидкого F_L и твердого F_S состояний вблизи эвтектической точки согласно [2].

только квазистационарный случай. Для этого решим уравнение Лапласа

$$\Delta C_{A,B} = 0 \tag{7}$$

со следующими граничными условиями:

$$\begin{cases} C_A(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C}_A, \\ C_B(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} = \bar{C}_B, \\ C_{A,B}(r, \theta)|_{r=R} = \begin{cases} C_A(R), & 0 < \theta < \pi/2, \\ C_B(R), & \pi/2 < \theta < \pi. \end{cases} \end{cases} \tag{8}$$

Здесь r — радиус-вектор, исходящий из центра зародыша в глубь расплава, θ — полярный угол в сферической системе координат (рис. 2), а $C_{A,B}(r, \theta)$ обозначает концентрацию компонента А и В соответственно.

Рассмотрим концентрацию компонента В

$$C_B(r, \theta)|_{r=R} = \begin{cases} C_B^A(R), & 0 < \theta < \pi/2, \\ C_B^B(R), & \pi/2 < \theta < \pi. \end{cases}$$

Вычтем из $C_B^A(R)$ и $C_B^B(R)$ среднюю концентрацию компонента В \bar{C}_B при $r \rightarrow \infty$ и обозначим эти разности следующим образом:

$$\begin{aligned} C_B^{A'}(R) &= C_B^A(R) - \bar{C}_B, \\ C_B^{B'}(R) &= C_B^B(R) - \bar{C}_B. \end{aligned} \tag{9}$$

Тогда граничные условия (8) можно переписать в виде

$$\begin{cases} C_B'(r, \theta)|_{r=R} = \begin{cases} C_B^{A'}(R), & 0 < \theta < \pi/2, \\ C_B^{B'}(R), & \pi/2 < \theta < \pi, \end{cases} \\ C_B'(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \end{cases} \tag{10}$$

Записывая оператор Лапласа (7) в сферических координатах и учитывая, что исследуемая система обладает

аксиальной симметрией, а также что состав внутри зародышей не меняется в процессе их роста, легко можно показать, что решение (7) имеет вид

$$C_B'(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}} (1+1/2n)(n+1)! \times [C_B^{A'}(R) - C_B^{B'}(R)] R^{n+1}}{n 2^{n+1} \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)! \right]^2 r^{n+1}} P_n(\cos \theta), \tag{11}$$

где $P_n(x)$ — полиномы Лежандра, $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n (x^2 - 1)^n$ [5].

Здесь и в дальнейшем штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется только по нечетным числам. При $n = 1$

$$C_B'(r, \theta) = \frac{3 [C_B^{A'}(R) - C_B^{B'}(R)] R^2}{4 r^2} \cos \theta. \tag{12}$$

Выражения (11) и (12) аналогичны выражениям для потенциала электрического диполя, поэтому назовем эвтектический зародыш такого типа "диффузионным диполем".

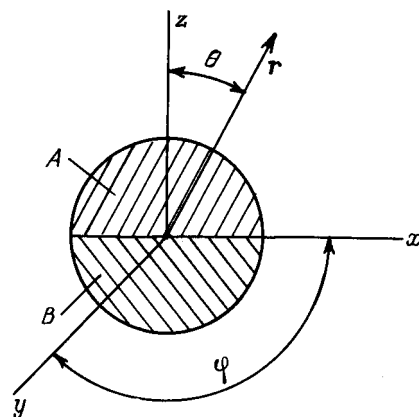


Рис. 2. Вид эвтектического зародыша. r, θ, φ — соответствующая координатная сетка сферической системы координат.

2. Скорость роста эвтектического зародыша

Скорость роста зародыша компонента B равна

$$\frac{dV^B}{dt} = -\omega^B \oint_S J_s dS, \tag{13}$$

где $V^B = \frac{2}{3}\pi R^3$ — объем зародыша состава B , J_s — поток компонента B на зародыш. Найдем радиальную составляющую потока на зародыш, т.е. J_s :

$$J_s = -D\nabla C'_B(r, \theta) = D \sum_{n=0}^{\infty} B_n P_n(\cos \theta) \times \left[\frac{(n+2)(\mathbf{re})\mathbf{r}}{r^{n+4}} - \frac{\mathbf{e}}{r^{n+2}} \right], \tag{14}$$

где $B_n = \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}(1+1/2n)(n+1)! [C'_B(R) - C''_B(R)] R^{n+1}}{n^{2n+1} \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)! \right]^2}$, D — коэффициент диффузии компонентов в расплаве (будем считать для упрощения анализа, что $D_A = D_B = D$), \mathbf{e} — вектор нормали к оси диполя (оси Z). Формула (14) есть не что иное, как выражение для поля диффузионного диполя. Подставляя (13) в (12) и интегрируя по поверхности полусферы состава B , получим

$$\frac{dR^B}{dt} = \frac{D\omega^B}{R^B} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}(n+1)(1+1/2n) \times [(n+1)!]^2 [C'_B(R) - C''_B(R)]}{2^{2n+2} n^2 \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)! \right]^4}. \tag{15}$$

Подобным образом можно получить и выражение для скорости роста зародыша состава A . Учитывая соотношение (9), выражение (15) можно переписать в виде

$$\frac{dR^B}{dt} = \frac{D\omega^B}{R^B} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}(n+1)(1+1/2n)[(n+1)!]^2}{2^{2n+2} n^2 \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)! \right]^4} \times \left[(\Delta_A + \Delta_B) - \left(\frac{\alpha^A + \alpha^B}{R} \right) \right], \tag{16}$$

где $\Delta_A = \bar{C}_A - C_{A\infty}^A$, $\Delta_B = \bar{C}_B - C_{B\infty}^B$, коэффициенты α^A и α^B определены выше (см. (2), (3)). При $n = 1$ выражение (16) перейдет в

$$\frac{dR^B}{dt} = \frac{3D\omega^B}{4R^B} \left[(\Delta_A + \Delta_B) - \left(\frac{\alpha^A + \alpha^B}{R} \right) \right]. \tag{17}$$

Из (15)–(17) видно, что в случае двухфазной кристаллизации (или двухфазного распада твердых растворов) скорость роста каждого зародыша будет больше, чем при однофазной кристаллизации (однофазном распаде), причем если пересыщения Δ_A и Δ_B равны, то эта скорость будет в 2 раза выше. Таким образом, наличие второго зародыша увеличивает скорость роста первого, и наоборот. Отметим, что на качественном уровне этот результат был предсказан еще Пинесом [6].

Введем обобщенный критический радиус эвтектической системы $R_{cr}^0 = \left(\frac{\alpha^A + \alpha^B}{\Delta_A + \Delta_B} \right)$, тогда

$$\frac{dR^B}{dt} = \frac{D\omega^B}{R^B} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}(n+1)(1+1/2n) \times [(n+1)!]^2 (\alpha_A + \alpha_B)}{2^{2n+2} n^2 \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)! \right]^4} \left(\frac{R^B}{R_{cr}^0} - 1 \right), \tag{18}$$

где $(\alpha^A + \alpha^B) = 2(\sigma^A \omega^A C_{A\infty}^A + \sigma^B \omega^B C_{B\infty}^B)(kT)^{-1}$. Аналогичное выражение можно записать и для зародышей состава A .

Итак, в процессе двухфазного роста пересыщение ведет себя таким образом, что в системе образуется единый критический размер, определяемый материальными константами обоих компонентов. Этот критический размер равен

$$R_{cr}^0 = \frac{2(\sigma^A \omega^A C_{A\infty}^A + \sigma^B \omega^B C_{B\infty}^B)}{kT(\Delta_A + \Delta_B)}. \tag{19}$$

Такой же результат был получен в [1] для эволюции зародышей новой фазы в эвтектических расплавах на стадии остальдовского созревания.

3. Морфологическая устойчивость зародышей при двухфазной эвтектической кристаллизации или двухфазном распаде

Пусть форма эвтектического зародыша несколько отклонилась от сферической. При этом изменятся концентрации на поверхности, т.е. $C'_B(R)$ и $C''_B(R)$. Запишем это изменение следующим образом:

$$C'_B(R) = C_{B0}^A - \alpha^A K_A, \\ C''_B(R) = C_{B0}^B + \alpha^B K_B, \tag{20}$$

где $C_{B0}^A = 1 - C_{A\infty}^A - \bar{C}$, $C_{B0}^B = 1 - C_{B\infty}^B - \bar{C}$, K_A и K_B — кривизна поверхности зародыша со стороны состава A и B соответственно, т.е. $K_A = 1/R_{1A} + 1/R_{2A}$, а $K_B = 1/R_{1B} + 1/R_{2B}$, R_{1A} , R_{2A} , R_{1B} , R_{2B} — главные радиусы кривизны со стороны составов A и B .

Положим для простоты, что $R_{1A} = R_{1B}$, а $R_{2A} = R_{2B}$, и рассмотрим кривизну K_B . Определим ее значение для слабо искаженной сферы. Для этого воспользуемся методикой анализа таких возмущений, развитой в [7], которая была использована в ставшей уже классической работе [8] для анализа морфологической устойчивости однокомпонентного сферического зародыша в переохлажденном расплаве и в работе [9], посвященной морфологической устойчивости островков новой фазы, растущих из пара.

Пусть отклонение формы зародыша от сферической мало, т.е. $R^\varepsilon = R(1 + \varepsilon)$, где $\varepsilon \ll 1$.¹ Обозначим $R\varepsilon = \xi$.

¹ Здесь и в дальнейшем для упрощения записи будем опускать индекс B , указывающий на принадлежность радиуса к полусфере (части эвтектического зародыша) состава B .

Тогда, согласно [7–9], получим

$$K_B = \frac{2}{R} - \frac{2\xi}{R^2} - \frac{1}{R^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \xi}{\partial^2 \varphi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \theta \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \right) \right].$$

Подставляя теперь это выражение в (20) и учитывая, что в силу аксиальной симметрии $\partial^2 \xi / \partial^2 \varphi = 0$, окончательно имеем

$$C_B^{B'}(R) = C_{B0}^B + \alpha^B \left[\frac{2}{R} - \frac{2\xi_n P_n(\cos \theta)}{R^2} + \frac{n(n+1)\xi_n P_n(\cos \theta)}{R^2} \right] = C_{B0}^B + \alpha^B \left[\frac{2}{R} + \frac{(n+2)(n-1)\xi_n P_n(\cos \theta)}{R^2} \right]. \quad (21)$$

Здесь мы разложили ξ по полиномам Лежандра $P_n(\cos \theta)$ и учли, что

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \theta \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \right) = -n(n+1)P_n(\cos \theta).$$

Аналогично для $C_B^{A'}(R)$ получим

$$C_B^{A'}(R) = C_{B0}^{A'} - \alpha^A K = C_{B0}^B - \alpha^B \times \left[\frac{2}{R} + \frac{(n+2)(n-1)\xi_n P_n(\cos \theta)}{R^2} \right]. \quad (22)$$

Вычитая из уравнения (25) уравнение (24), получим

$$C_B^{A'} - C_B^{B'} = C_{B0}^{A'} - C_{B0}^{B'} - (\alpha^A + \alpha^B) \times \left[\frac{2}{R} + \frac{(n+2)(n-1)\xi_n P_n(\cos \theta)}{R^2} \right]. \quad (23)$$

Представим концентрацию $C'_B(r, \theta)$ в виде суммы возмущенной и невозмущенной частей, т. е.

$$C'_B(r, \theta) = C_B^{\text{per}}(r, \theta) + C_B^{\text{no}}(r, \theta), \quad (24)$$

где $C_B^{\text{per}}(r, \theta)$ и $C_B^{\text{no}}(r, \theta)$ — возмущенная и невозмущенная составляющие концентрации соответственно. Как показано выше, невозмущенная часть концентрации $C_B^{\text{no}}(r, \theta)$ имеет вид (11). Перепишывая (10) и учитывая (24), для концентрации на поверхности зародыша будем иметь

$$C'_B(r, \theta)|_{r=R} = \begin{cases} C_B^{A' \text{per}}(R), & 0 < \theta < \pi/2, \\ C_B^{B' \text{per}}(R), & \pi/2 < \theta < \pi, \end{cases} \quad (25)$$

где $C_B^{A' \text{per}}(R)$ и $C_B^{B' \text{per}}(R)$ — возмущенные значения концентрации компонента B на полусферах A и B соответственно. Общее решение уравнения Лапласа (7) с учетом (24), (25) будет иметь вид

$$C'_B(r, \theta)|_{r=R} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n^{\text{no}}}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n^{\text{per}} \xi_n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta). \quad (26)$$

Здесь B_n^{no} и B_n^{per} — невозмущенное и возмущенное значения коэффициентов B_n . Для нахождения B_n^{no} и B_n^{per} положим $r = R$, умножим левую и правую части (26) на $P_m(\cos \theta)$ и проинтегрируем от $-\pi$ до π . В результате имеем

$$B_n^{\text{no}} = 2\mu_n \frac{R^{n+1}}{2n+1} \left[(C_{B0}^{A'} - C_{B0}^{B'}) - \frac{2}{R}(\alpha^A + \alpha^B) \right], \quad (27)$$

$$B_n^{\text{per}} = \frac{(2n+1)R^n}{2} \left\{ \left[(C_{B0}^{A'} - C_{B0}^{B'}) - \frac{2}{R}(\alpha^A + \alpha^B) \right] (n+1)\mu_n - \frac{2}{R}(\alpha^A + \alpha^B) \left[\frac{(n+2)(n-1)}{2} - \mu_n \right] \right\}, \quad (28)$$

где

$$\mu_n = \int_0^1 P_n(x) dx = \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}} (n+1)(n-1)!}{2^{n+1} \left[\left(\frac{n+1}{2} \right)! \right]^2}, \quad x = \cos \theta.$$

Если теперь подставить найденное значение коэффициентов B_n^{no} и B_n^{per} в уравнение (26), то можно получить окончательное выражение для возмущенной концентрации $C'_B(r, \theta)$ в расплаве.

Для определения скорости роста возмущенного зародыша B воспользуемся формулой (13), т. е. представим скорость роста возмущенного зародыша в виде суммы скорости роста невозмущенного зародыша и малой добавки, связанной с возмущением, т. е.

$$\frac{dR^{\text{per}}}{dt} = \frac{dR}{dt} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d\xi_n}{dt} P_n(\cos \theta) = \frac{D\omega^B}{2\pi R^2} \oint_S \nabla C'_B(r, \theta)|_{r=R^{\text{no}}} dS = D\omega^B \left[\sum_{n=0}^{\infty} \mu_n (n+1) \left(\frac{B_n^{\text{no}}}{(R^{\text{per}})^{n+2}} + \frac{B_n^{\text{per}} \xi_n}{(R^{\text{per}})^{n+2}} \right) \right]. \quad (29)$$

Разложим возмущенный радиус сферы R^{per} в ряд Тейлора и удержим в этом разложении только члены первой степени по ε . Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ξ_n , получим выражение для скорости возрастания n -й гармоники. Подставляя в него значения B_n^{no} и B_n^{per} , а также учитывая, что $C_{B0}^{A'} - C_{B0}^{B'} = \Delta_A + \Delta_B$, получим

$$\dot{\xi}_n = D\omega^B \mu_n \xi_n (n+1) \left\{ \mu_n (\Delta_A + \Delta_B) \times \left[\frac{(n+1)(2n+1)^2 - 4(n+2)}{2(2n+1)} \right] - \frac{2}{R}(\alpha^A + \alpha^B) \times \left[\frac{[\mu_n n + (n+2)(n-1)](2n+1)^2 - 4\mu_n(n+2)}{2(2n+1)} \right] \right\}. \quad (30)$$

Уравнение (30) состоит из двух слагаемых: положительного, пропорционального $(\Delta_A + \Delta_B)$ и описывающего

влияние пересыщения (оно приводит к росту амплитуды гармоники), и отрицательного, пропорционального поверхностному натяжению, стабилизирующему рост амплитуды этой гармоники. Все гармоники, номера которых удовлетворяют неравенству

$$\frac{(\Delta_A + \Delta_B)R}{2(\alpha^A + \alpha^B)} > \frac{\left\{ [\mu_n n + (n+2)(n-1)] \frac{(2n+1)^2}{(n+2)} - 4\mu_n \right\}}{\mu_n \left[\frac{(n+1)(2n+1)^2}{n+2} \right]}, \quad (31)$$

возрастают. Гармоники с более высокими номерами затухают. Из (31) следует, что n -гармоники возрастают или убывают в зависимости от того, больше или меньше радиус полусферы по сравнению с критическим значением:

$$R_{cr}(n) = \frac{\left\{ [\mu_n n + (n+2)(n-1)] \frac{(2n+1)^2}{(n+2)} - 4\mu_n \right\}}{\mu_n \left[\frac{(n+1)(2n+1)^2}{n+2} \right]} R^*, \quad (32)$$

где $R^* = 2R_{cr}^0 = \frac{2(\alpha^A + \alpha^B)}{(\Delta_A + \Delta_B)}$, т.е. R^* — удвоенный критический радиус эвтектической системы. Укажем, что вследствие симметрии задачи и образующегося в расплаве единого диффузионного поля формула (32) справедлива и для части эвтектического зародыша состава A . При $n = 1$ и $\mu_n = 1/2$

$$R^*(1) = -0.5R^*. \quad (33)$$

Из (33) можно видеть, что система эвтектический зародыш — расплав абсолютно неустойчива, причем значительно более неустойчива, чем система однокомпонентный зародыш — однокомпонентный расплав, исследованная в [8]. Из (33) также следует, что любой эвтектический зародыш радиуса $R > 0$, находящийся в переохлажденном эвтектическом расплаве, абсолютно неустойчив. Однако, хотя амплитуда любой гармоники, для которой выполняется неравенство (31), возрастает, рост этот может быть очень медленным, если радиус мало отличается от $R_{cr}(n)$, для которого $\xi_n = 0$. Для того чтобы найти условия, при которых возмущения действительно возрастают и приводят к искажению формы зародыша, необходимо исследовать эту систему на абсолютную и относительную устойчивость. Для относительной устойчивости необходимо, чтобы скорость роста возмущений была больше скорости роста радиуса зародыша. Это означает, что если $R^{per} = R(1 + \varepsilon_n P_n(\cos \theta))$ есть радиус возмущенной сферы, то возмущения будут расти при $d\varepsilon_n/dt > 0$, поскольку $d(R^{per}/R)/\varepsilon_n(\dot{R}/R)dt > 0$. Дифференцируя это выражение и подставляя в него выражение для R^{per} , получим, что возмущения могут развиваться, если

$$\frac{d(R^{per}/R)}{\varepsilon_n(\dot{R}/R)dt} = \frac{\dot{\xi}_n}{\xi_n(\dot{R}/R)} > 0. \quad (34)$$

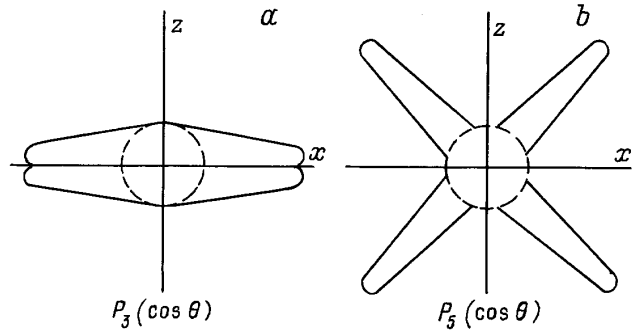


Рис. 3. Искажения сферы, возникающие при росте мод с номерами $n = 3$ (а) и 5 (б).

Поскольку $\xi_n = \varepsilon_n R$, $\dot{\xi}_n/\xi_n(\dot{R}/R) = \dot{\varepsilon}_n/\varepsilon_n(\dot{R}/R) + 1$. Из (19), (31) и (32) следует, что

$$\frac{\dot{\xi}_n}{\xi_n(\dot{R}/R)} = \mu_n \left[\frac{(n+1)(2n+1)^2 - 4(n+2)}{4} \right] \times \left(1 - \frac{R_{cr}(n)}{R} \right) \left(1 - \frac{R^*}{R} \right)^{-1}. \quad (35)$$

Отсюда ясно, что возмущения растут, если выполнен критерий

$$\frac{\dot{\xi}_n}{\xi_n(\dot{R}/R)} > 1. \quad (36)$$

При $n = 1$, $R \gg R_{cr}(n)$ и $R \gg R^*$

$$\frac{\dot{\xi}_n}{\xi_n(\dot{R}/R)} = \frac{3}{4},$$

т.е., несмотря на то что $R_{cr}(1) < 0$, возмущения с номером $n = 1$ не приводят к искажению сферы. Если же $n = 3$, то $\mu_n = 1/8$ и $R_{cr}(3) \approx 20.65R^* \approx 21R^*$, что следует из (32). Таким образом, если $R \gg R_{cr}(n)$ и $R > R^*$, то

$$\frac{\dot{\xi}_n}{\xi_n(\dot{R}/R)} = \frac{11}{2},$$

т.е. соотношение (36) удовлетворяется. Подставляя в (35) значение $R_{cr}(n) = 21R^*$, получим, что при $R \gg 25R^*$ возмущения начинают расти, искажая сферу. При этом первой начинает расти мода с номером $n = 3$, а сфера изменяется в направлении, перпендикулярном оси зародыша. Поскольку полусферы составов A и B растут симметрично, в соответствии со значением полиномов Лежандра $P_3(\cos \theta)$, мода с номером $n = 3$ искажает зародыш так, как это показано на рис. 3, а.

Отметим, что зародыш эвтектического состава чуть более устойчив в смысле относительной устойчивости, чем соответствующий однокомпонентный зародыш [8]. В смысле абсолютной устойчивости эвтектический зародыш, наоборот, значительно менее устойчив.

После моды с номером $n = 3$ начинает расти мода с номером $n = 5$. Эта мода приводит к возмущениям,

растущим под углом $\theta \approx 45^\circ$ к оси зародыша (рис. 3, *b*), причем эти возмущения растут при $R > 84R^*$. С другой стороны, из теории Маллинза и Секерки [8] следует, что возмущения с номером $n = 5$ в однокомпонентном расплаве растут, если $R > 29R^*$. Это означает, что эвтектические зародыши составов *A* и *B*, находящиеся в расплаве строго эвтектического состава, более устойчивы, чем соответствующий однокомпонентный зародыш, находящийся в однокомпонентном или многокомпонентном (не эвтектическом) расплаве, где один или несколько компонентов играют роль примеси, способствуя созданию "концентрационного переохлаждения" [2,3]. В строго двухфазной системе присутствие зародыша второго состава действует стабилизирующим образом на развитие мод с номерами выше $n = 3$. На наш взгляд, именно из-за этого эффекта эвтектические сплавы и представляют собой, как правило, либо мелкокристаллическую смесь зародышей разного состава, либо последовательность пластин, чешуек или игл, вытянутых в определенном направлении (вдоль градиента температуры). С другой стороны, расплавы, имеющие состав, отличный, хотя бы и незначительно, от эвтектического,² в затвердевшем состоянии состоят из пластин или игл с многочисленными боковыми ответвлениями, т. е. имеют вид дендритов [2,3].

4. Обсуждение результатов

Анализ кинетики двухфазной кристаллизации зародышей и их морфологической устойчивости показал, что скорость роста двухфазных зародышей в расплаве эвтектического состава выше, чем для соответствующих однокомпонентных, однофазных зародышей в расплавах или растворах, растущих за счет диффузионного подвода вещества к ним. Оказалось, что в процессе роста эвтектических зародышей устанавливается единый критический радиус эвтектической системы. Анализ морфологической устойчивости эвтектических зародышей показал, что возмущения, возникающие в системе, могут привести к изменению формы зародыша, если его радиус $R > 25R^*$, где R^* — удвоенный критический радиус эвтектической системы. При этом возникающие возмущенные моды могут быть представлены в виде полиномов Лежандра $P_n(\cos \theta)$ с нечетными n . Первой возбуждается мода с номером $n = 3$, потом мода с номером $n = 5$ и т. д. Исследование показало также, что в основном в эвтектических расплавах должна развиваться мода с номером $n = 3$, приводящая к росту эвтектических зародышей в направлении, перпендикулярном их оси. При этом зародыши будут удлиняться, образуя полосы, чешуйки или иглы. Боковые же ответвления от них характерны для роста зародышей из расплавов доэвтектического и заэвтектического составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код № 96-03-32396) и ISSEP (грант 552р).

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ФГТ **38**, 4, 1262 (1996).
- [2] Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена. М. (1987). В. 2. 624 с.
- [3] Р. Эллиот. Управление эвтектическим затверждением. М. (1987). 353 с.
- [4] Е.В. Калашников. Расплавы, **3**, 40 (1990).
- [5] Дж. Мэтьюз, Р. Уокер. Математические методы физики. Атомиздат, М. (1978). 398 с.
- [6] Б.Я. Пинес. Очерки по металлофизике. Изд-во Харьк. ун-та, Харьков (1961). 316 с.
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Наука, М. (1986). Т. 6. 736 с.
- [8] В. Маллинз, Р. Секерка. Проблемы роста кристаллов / Под ред. Н.Н. Шефтеля и Е.И. Гиваргизова. Мир, М. (1968). С. 89.
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Phys. Rev. **E53**, 5, 4964 (1996).

² Это так называемые доэвтектический и заэвтектический составы.