

# Самосогласованный диффузионный рост зародышей из эвтектических расплавов

© С.А. Кукушкин, А.С. Соколов

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

(Поступила в Редакцию 17 февраля 1998 г.)

Исследована динамика самосогласованного движения и роста сферических зародышей новой фазы из расплава эвтектического состава. Показано, что скорость роста зародышей пропорциональна пересыщениям по обоим компонентам. Исследовано движение одиночного зародыша в поле градиента концентрации, а также движение пары зародышей в самосогласованном поле концентрации. Установлена зависимость скорости движения зародыша как целого от определяющих параметров задачи: пересыщения, радиусов зародышей и расстояния между ними. Приведена оценка силы взаимного притяжения зародышей, показано, что величина силы взаимодействия зародышей обратно пропорциональна пятой степени расстояния между ними.

В серии работ [1,2] было начато исследование ранних стадий кристаллизации расплавов, имеющих эвтектический состав. Интерес к этой проблеме вызван прежде всего необычайным разнообразием структур, получающихся в процессе затвердевания таких расплавов [3]. До сих пор нет четкого объяснения того факта, что при затвердевании расплава одного и того же состава в различных условиях охлаждения конечная структура твердой фазы будет совершенно различной [3]. Так, в одних условиях это будут слоистые периодические структуры, причем слои одного компонента будут чередоваться со слоями другого компонента. При других условиях охлаждения твердая фаза будет состоять из мелких кристаллов.

Суть подхода, развиваемого нами ранее [1,2] и продолженного в настоящем исследовании, заключается в расчете взаимодействия между зернами новой фазы в эвтектических расплавах.

В [2] было показано, что на поздней стадии кристаллизации эвтектических расплавов между зернами новой фазы возникает своеобразное взаимодействие, приводящее к формированию единого универсального распределения зерен разного состава по размерам. С другой стороны, в работе [2] было показано, что на ранних стадиях в расплавах эвтектического состава образующиеся зерна разного состава вступают во взаимодействие друг с другом, которое приводит к образованию своеобразных систем, во многом напоминающих электрические диполи, названные в [2] "диффузионными диполями". При этом оказалось, что в расплаве формируется единый критический размер.

## 1. Скорость самосогласованного роста зародышей в расплаве эвтектического состава

В настоящей работе рассмотрен самосогласованный рост двух сферических зародышей составов  $A$  и  $B$ , находящихся на некотором конечном расстоянии друг от друга, в отличие от роста эвтектического зародыша,

исследованного в [2], который по предположению состоял из полусфер разного состава. Предполагается, что теплопроводность расплава бесконечна (следовательно, температура постоянна во всем объеме); коэффициенты диффузии компонентов  $A$  и  $B$  одинаковы; на поверхности зародышей выполняется условие термодинамического равновесия фаз.

При данных предположениях рост зародышей определяется диффузионным переносом компонентов. Полагая, что рост зародышей протекает достаточно медленно, имеем в квазистационарном приближении задачу Дирихле в расплаве

$$\nabla^2 C_i = 0, \quad (1)$$

где  $C_i = C_A, C_B$  — концентрация компонентов  $A$  и  $B$  в расплаве соответственно. На бесконечности и поверхностях сфер концентрации компонентов  $A$  и  $B$  равны (рис. 1)

$$\begin{aligned} C_{A\infty} &= C_E, & C_{B\infty} &= 1 - C_E, \\ C_{AS_A} &= C_1 + \frac{2\omega_1\sigma_1}{R_1} = \hat{C}_1 < C_E, \\ C_{BS_B} &= (1 - C_2) + \frac{2\omega_2\sigma_2}{R_2} = 1 - \hat{C}_2 < 1 - C_E. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь введены следующие обозначения:  $C_E$  — концентрация компонента  $A$ , соответствующая эвтектическому

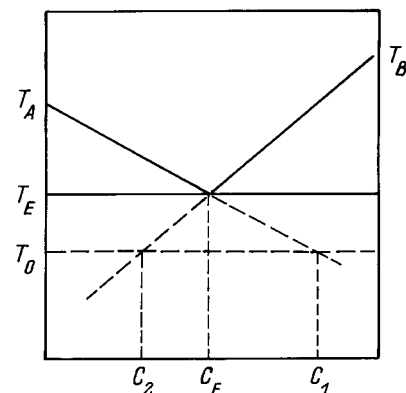


Рис. 1. Диаграмма состояния эвтектической системы.

составу;  $R_i(t)$  — радиусы зародышей;  $\frac{2\omega_i\sigma_i}{R_i}$  — избыточная концентрация компонентов над поверхностью сферических частиц, являющаяся следствием эффекта Гиббса–Томсона;  $\sigma_i$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\omega_1, \omega_2$  — соответственно объемы на атом  $A$  и  $B$  в зародышах новой фазы.

Если ввести новую переменную

$$\varphi = \frac{C_A - C_E}{C_E}, \quad (3)$$

то уравнение (1) с граничными условиями для компоненты  $A$  примет вид

$$\nabla^2 \varphi = 0, \quad (4)$$

$$\varphi_\infty = 0, \quad \varphi_{S_A} \equiv \varphi_A < 0, \quad \varphi_{S_B} \equiv \varphi_B > 0. \quad (5)$$

В силу линейности задачи ее можно разбить на две следующие граничными условиями:

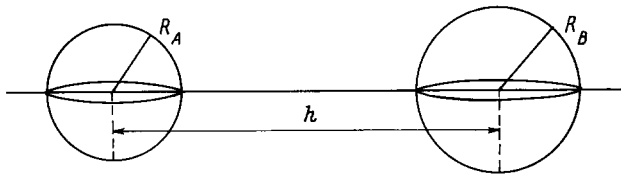
$$\varphi_A^{(1)} = \varphi_A, \quad \varphi_B^{(1)} = 0, \quad (6)$$

$$\varphi_A^{(2)} = 0, \quad \varphi_B^{(2)} = \varphi_B, \quad (7)$$

где условия (6) и (7) означают пересыщение расплава соответствующим компонентом только на одном из двух зародышей. Общее решение затем может быть получено в результате суперпозиции

$$\varphi = \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)}. \quad (8)$$

Из уравнений (4), (5) можно видеть, что эта задача имеет глубокую аналогию с задачей о нахождении электростатического поля двух сфер, заряженных до потенциалов  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , поэтому для ее решения воспользуемся методом изображений и выпишем основные результаты, не приводя подробных выкладок. Для этого вначале найдем некоторые безразмерные величины фиктивных зарядов подобно реальным зарядам в электростатике и далее по теореме Гаусса вычислим потоки векторного поля, из которых найдем скорость роста зерен составов  $A$  и  $B$  соответственно.



**Рис. 2.** Схематическое расположение взаимодействующих зародышей.

Пусть  $R_A$  и  $R_B$  — соответственно радиусы зародышей составов  $A$  и  $B$ , а  $h$  — расстояние между ними (рис. 2), причем  $h > R_A + R_B$ . Тогда для скорости роста зародыша  $A$  приближенная формула имеет вид

$$\frac{dR_A}{dt} = \frac{1}{R_A(t)} \frac{\omega_s}{\omega_l} D [(C_E - \hat{C}_1)G_1 + (\hat{C}_2 - C_E)G_2], \quad (9)$$

где

$$G_1 = 1 + \frac{R_A R_B}{h^2 - R_B^2}, \quad G_2 = \frac{R_B}{h} \left( 1 + \frac{R_A R_B}{h^2 - R_A^2 - R_B^2} \right),$$

$D$  — коэффициент диффузии,  $\omega_s$  и  $\omega_l$  — объемы, занимаемые одной молекулой в твердом и жидком состояниях соответственно.

## 2. Движение и рост зародышей в поле градиента концентрации

1) Движение одиночного зародыша в однородном поле концентрации. В ряде работ [4,5] было показано, что если зародыш новой фазы находится в поле с однородным градиентом концентрации вида

$$C_A(\mathbf{r}) = C_0 + \mathbf{r} \nabla C_\infty, \quad (10)$$

то он может двигаться в нем как единое целое.

Согласно работе [4], при временах, больших времени релаксации

$$\tau_r \sim \frac{R^2}{D}, \quad (11)$$

в расплаве устанавливается квазистационарный режим роста зародыша и его движения как целого. При этом распределение концентрации в расплаве описывается уравнением Лапласа

$$\Delta C = 0 \quad (12)$$

со следующими граничными условиями: 1) при  $r \rightarrow \infty$  — условие (11); 2) на поверхности зародыша

$$C_S = C_0 \left( 1 + \frac{2\sigma\omega}{RkT} \right). \quad (13)$$

Совершенно аналогично зерно будет двигаться и в бинарном расплаве с градиентом концентрации подобного вида. Скорость этого движения можно рассчитать, если сделать некоторые преобразования уравнений, полученных в [5]. В результате скорость движения центра масс равна

$$\mathbf{V}_c = 3 \frac{\omega_s}{\omega_l} D \nabla C_\infty. \quad (14)$$

При этом в расплавах эвтектического состава

$$C_A(\mathbf{r}) = C_0 + \mathbf{r} \nabla C_\infty \approx C_E \quad (15)$$

скорость роста зародыша (при  $\omega_l \approx \omega_s$ ) равна

$$\frac{dR}{dt} \approx D \frac{C_E - C_S}{R} \equiv \frac{D \Delta C}{R}. \quad (16)$$

Формула (16) совпадает с формулой для роста зародыша при отсутствии градиента концентрации. Влияние  $\nabla C_\infty$  на рост зародыша проявляется лишь в том, что в разных участках расплава пересыщение  $\Delta C$  компонента  $A$  различно.

2) Движение пары зародышей в самосогласованном поле концентрации. Поскольку в расплаве эвтектического состава сумма концентраций компонентов равна единице, рост зародыша одного состава, например  $A$ , приводит к тому, что вещество  $A$  из расплава поглощается им, и в расплаве повышается концентрация вещества  $B$ . Это в свою очередь приводит к увеличению скорости роста зародыша состава  $B$ . Кроме того, создается градиент концентрации, который должен вызывать своеобразное "притяжение" зародышей друг к другу и соответственно их движение в самосогласованном поле концентрации. Исследуем этот процесс количественно. Рассмотрим бинарный расплав эвтектического состава, в котором находятся зародыш состава  $A$  радиуса  $R_A$  и зародыш состава  $B$  радиуса  $R_B$  на расстоянии  $h$  друг от друга (рис. 2). Ограничимся приближенным решением задачи (1), (2), оставив только первые три члена в методе изображений. Тогда для диффузионного потока  $\mathbf{J}_S$  на элемент  $dS$  поверхности зародыша  $A$  получаем следующую формулу:

$$\mathbf{J}_S = \frac{D}{R_A \omega} \left[ (C_\infty - C_A) + (C_B - C_\infty) \times \frac{R_A^2 R_B}{r^3} \left( \frac{h^2}{R_A^2} - 1 \right) \right] \mathbf{n}. \quad (17)$$

В формуле (17) использованы следующие обозначения:  $C_\infty$ ,  $C_A$ ,  $C_B$  — концентрации компонента  $A$  вдали от зародышей и на поверхностях зародышей  $A$  и  $B$  соответственно;  $r$  — расстояние от центра зародыша  $B$  до элемента  $dS$  поверхности  $A$ .

Если учесть, что скорость  $\mathbf{V}_S$  элемента поверхности  $dS$  связана с  $\mathbf{J}_S$  соотношением

$$\mathbf{V}_S = -\omega \mathbf{J}_S,$$

а скорость  $\mathbf{V}_c$  центра масс зародыша  $A$  относительно расплава определяется формулой (см., например, [6])

$$\mathbf{V}_c = \frac{1}{V} \oint_S \mathbf{r}_S (\mathbf{V}_S, dS), \quad (18)$$

где  $\mathbf{r}_S$  — радиус-вектор точки поверхности, отсчитываемый от центра масс, то для  $\mathbf{V}_c$  получаем

$$\mathbf{V}_c = \frac{D}{V} \oint_S \mathbf{n} \left[ (C_\infty - C_A) + (C_B - C_\infty) \times \frac{R_A^2 R_B}{r^3} \left( \frac{h^2}{R_A^2} - 1 \right) \right] dS. \quad (19)$$

В силу осевой симметрии задачи скорость центра масс направлена по прямой, соединяющей зародыши, и

составляет величину

$$V_c = \frac{3 \omega_s D}{2 \omega_l h} \left( \frac{1}{\delta_1} - 1 \right) \delta_1 \delta_2 (C_B - C_\infty) \times \int_0^\pi \frac{\cos \Theta d\Theta}{(1 - 2\delta_1 \cos \Theta + \delta_1^2)}, \quad (20)$$

где  $\delta_1 = \frac{R_A}{h}$ ,  $\delta_2 = \frac{R_B}{h}$ .

Оценка величины  $V_c$  при  $\delta_1 \ll 1$  дает значение

$$V_c = \frac{9\pi \omega_s}{4 \omega_l} (C_B - C_\infty) \frac{D R_B}{h^2}. \quad (21)$$

Сопоставление формулы (21) со скоростью  $\dot{R}_A(t)$  роста радиуса зародыша  $A$  (см. (9)) показывает, что

$$\frac{V_c}{\dot{R}_A} \sim \frac{9\pi R_A R_B}{4 h^2} \frac{C_B - C_\infty}{C_\infty - C_A}. \quad (22)$$

В случае если

$$R_A \sim h, \quad R_A \ll R_B, \quad \frac{C_B - C_\infty}{C_\infty - C_A} \sim 1, \quad \text{то} \quad \frac{V_c}{\dot{R}_A} \sim \frac{R_B}{h}.$$

Если же радиусы зародышей  $R_A \sim R_B \sim h/3$ , то  $V_c/\dot{R}_A \sim \pi/4$  — скорости роста и движения зародыша сравнимы.

Полученные формулы позволяют получить оценку силы взаимного притяжения зародышей. Согласно формуле (21), при  $\delta \ll 1$   $V_c \sim h^{-2}$ . Нетрудно показать, что при этом сила взаимодействия зародышей  $F$  является короткодействующей и убывает обратно пропорционально пятой степени расстояния между ними

$$F \sim h^{-5}. \quad (23)$$

### 3. Обсуждение результатов

Анализ динамики самосогласованного движения и роста сферических зародышей из расплава эвтектического состава показал, что скорости роста зародышей определяются пересыщением расплава по обоим компонентам. Это, в частности, означает, что самосогласованный рост зародышей в бинарном расплаве протекает более интенсивно, чем соответствующий диффузионный рост зародышей в однокомпонентных системах. Скорость роста зерен в диффузионном режиме обратно пропорциональна их размерам, что согласуется с известными из литературы экспериментальными данными.

Исследование показало также, что в процессе роста зародыши притягиваются друг к другу, что приводит к их движению как целого. Однако сила притяжения быстро убывает с расстоянием, поэтому учет движения зародышей необходим лишь на поздней стадии кристаллизации расплава.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код № 96-03-32396) и гранта программы "Интеграция" (№ 589, головная организация ИПМаш РАН).

## Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ФТТ **38**, 4, 1262 (1996).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **39**, 8, 1464 (1997).
- [3] Р. Эллиот. Управление эвтектическим затвердеванием. Металлургия, М. (1987). 351 с.
- [4] Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. Движение макроскопических включений в твердых телах. Metallurgy, M. (1971). 344 с.
- [5] Я.Е. Гегузин. Диффузионная зона. Наука, М. (1979). 343 с.
- [6] В.В. Слезов, Л.В. Танатаров. Metallofizika **10**, 4, 67 (1988).