

# БЕЗДИФфуЗИОННЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

*П. К. Галенко\*, Д. М. Херлаз*

*Немецкий аэрокосмический центр, Институт космического моделирования  
51170, Кельн, Германия*

Поступила в редакцию 21 февраля 2006 г.

Дан анализ результатов экспериментов по неравновесному высокоскоростному эвтектическому затвердеванию. Приведена оценка пределов применимости современных теоретических моделей для описания высокоскоростного затвердевания бинарных систем. Сформулирована задача о высокоскоростном росте эвтектической структуры, когда нарушаются условия локального равновесия в диффузионном поле переноса атомов (в объеме жидкости и на границе раздела жидкой и твердой фаз). Получено аналитическое решение задачи высокоскоростного пластинчатого роста эвтектики в поле локально неравновесной диффузии. Показано, что диффузионно ограниченный рост эвтектической структуры полностью заканчивается с переходом к росту химически однородной кристаллической структуры при достижении критической скорости  $V = V_D$  ( $V$  — скорость границы раздела фаз,  $V_D$  — скорость диффузии атомов в объеме жидкости). При  $V \geq V_D$  происходит подавление эвтектического распада и кристаллическая фаза растет с исходным (номинальным) химическим составом бинарной системы.

PACS: 05.70.Fh, 81.10.Aj, 81.30.Fb

## 1. ВВЕДЕНИЕ

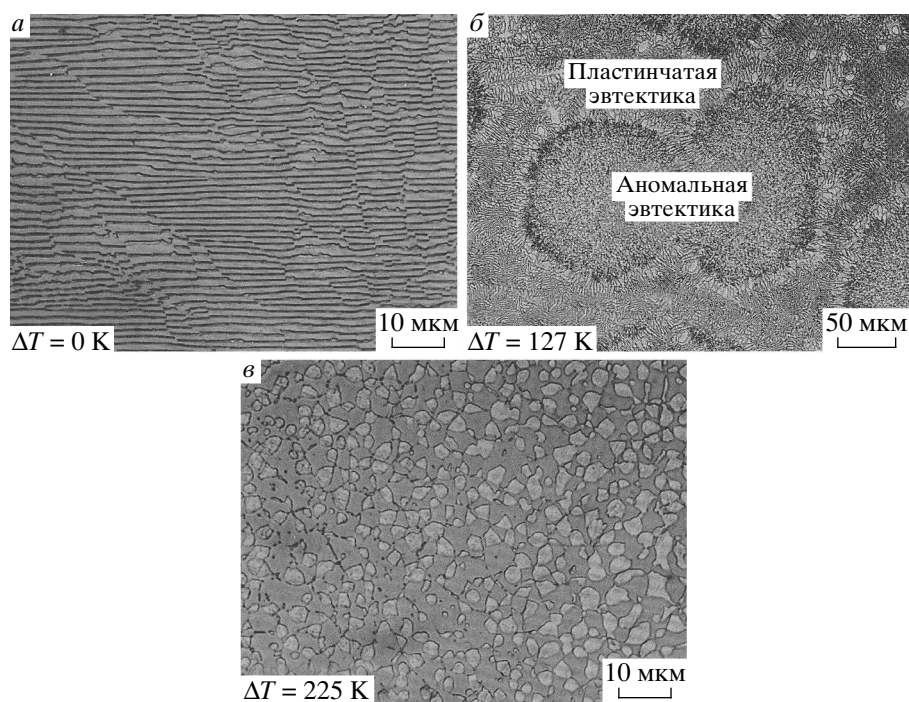
Эвтектическое превращение при затвердевании — хорошо известное явление, при котором жидкость распадается на две кристаллические  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы. Для теоретического описания эвтектического затвердевания Джэксон и Хант [1] предложили модель роста пластинчатой и стержневой эвтектики  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Эта классическая модель описывает диффузионно ограниченный рост  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в условиях квазиравновесного затвердевания, когда на границе раздела твердой и жидкой фаз и в объеме сохраняется локальное равновесие. Модель Джэксона и Ханта имеет множество интересных приложений и обобщений для интерпретации экспериментов по эвтектическому росту [2–7]. В частности, Триведи, Магнин и Курц [8, 9] развили эту модель для затвердевания с повышенными скоростями роста, когда локальное равновесие нарушается на границе раздела фаз, а отклонение от термодинамического равновесия может играть существенную роль при росте эвтектической структуры.

Эксперименты показывают, что затвердевание эвтектических систем может проходить со скоростью, при которой диффузионный поток атомов в жидкости перед границей не успевает релаксировать к своему стационарному значению [10]. При этом концентрация атомов в каждом локальном объеме имеет неравновесное значение, что влияет на кинетику роста кристаллов [11–13]. Поэтому при высокоскоростном эвтектическом росте отклонение от равновесия может играть существенную роль как на границе, так и в объеме фаз, т. е. в диффузионном поле атомов. В настоящей работе для анализа экспериментов на бинарных эвтектических системах используется модель локально неравновесного затвердевания, которая включает в рассмотрение отклонение от равновесия на границе и в объеме фаз.

## 2. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Экспериментальные исследования по высокоскоростному эвтектическому затвердеванию металлических расплавов дают возможность проследить последовательность структур с увеличением переох-

\*E-mail: peter.galenko@dlr.de



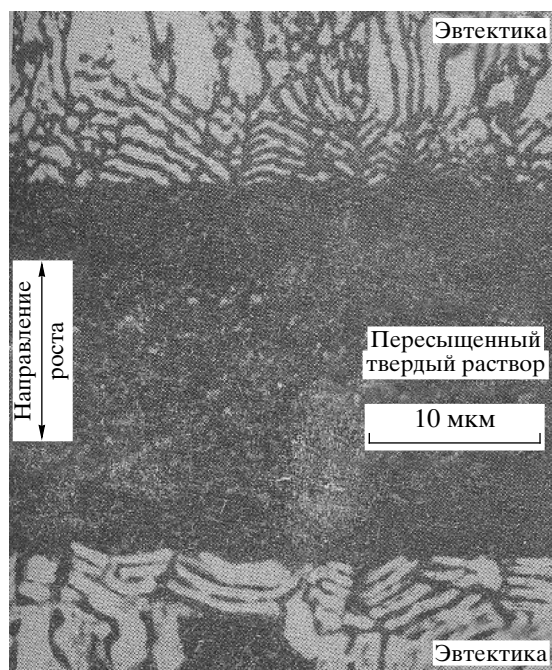
**Рис. 1.** Морфологический спектр (последовательность морфологий) при увеличении переохлаждения  $\Delta T$  в эвтектической системе Co–25.5 ат. % Sb [14]. *а* — Регулярная пластинчатая эвтектика, закристаллизованная в условиях квазиравновесия при  $\Delta T \approx 0$  К. *б* — Микроструктура, представленная регулярной и нерегулярной (аномальной) эвтектикой, закристаллизованной при  $\Delta T = 127$  К. *в* — Микроструктура нерегулярной (аномальной) эвтектики, закристаллизованной при  $\Delta T = 225$  К

лаждения или скорости охлаждения. Вэй, Херлах и Зоммер исследовали микроструктуру закристаллизованных образцов из сплавов Co–Sb на установке электромагнитной левитации [14]. Они показали, что морфология эвтектических колоний изменяется при увеличении переохлаждения: происходит постепенный переход от пластинчатой эвтектической колонии к нерегулярной (аномальной) эвтектической колонии (рис. 1).

При высокой скорости охлаждения расплава происходит его затвердевание с формированием кристаллической микроструктуры, которая явно показывает существование морфологического перехода от эвтектической микроструктуры к химически однородным кристаллам без эвтектики. Мирошниченко [15–17] исследовал структуру эвтектических систем после закалки из жидкого состояния со скоростями порядка  $10^5$ – $10^6$  К/с, которые обеспечили глубокое переохлаждение в жидкости. С использованием рентгенографического и металлографического анализов было показано, что переход дает однородное распределение компонентов сплава с исходным (номинальным) составом жидкости.

Валдер и Райдер [18] исследовали микроструктуру образцов из сплавов Ag–Cu в диапазоне эвтектической концентрации, обработанных методом расплавленной капли (melt fluxing technique). Они определили, что для сплавов Ag–Cu существует критическая температура затвердевания, при которой скорость рекалесценции резко изменяется на два порядка по величине. Это изменение сопровождается резким изменением в самой микроструктуре. Валдер и Райдер попытались объяснить это явление на основе представлений о переходе от диффузионно ограниченного затвердевания эвтектической фазы к термически контролируемому росту дендритов пересыщенной фазы.

На рис. 2 показано поперечное сечение тонкой пленки из сплава Al–Mg после закалки из жидкого состояния методом схлопывания капли. На поверхности, где скорость охлаждения была наибольшей, закристаллизовался пересыщенный твердый раствор. Во внутренних областях пленки, которые охлаждались медленнее, кристаллическая фаза имела эвтектическую микроструктуру. Переход от одного типа микроструктуры к другому являет-



**Рис. 2.** Микроструктура тонкой пленки после быстрой закалки расплава Al–35 вес. % Mg, находящейся в области эвтектического состава [17]. Переход от пересыщенного твердого раствора исходного химического состава к эвтектической колонии произошел быстро благодаря резкому изменению механизма затвердевания

ся резким. Было определено, что затвердевание с эвтектической микроструктурой проходило при скоростях охлаждения  $5 \cdot 10^5$  К/с в сплавах Al–Mg [19]. При скоростях, больших  $5 \cdot 10^5$  К/с, высокоскоростное затвердевание обеспечивает образование пересыщенного твердого раствора исходного химического состава. Таким образом, экспериментально найдено [15–19], что

- переход от эвтектического роста к однородному составу твердой фазы исходного химического состава может происходить в бинарных системах;
- переход происходит резко;
- переход происходит с конечной скоростью охлаждения, т.е. при определенном переохлаждении и при фиксированной скорости роста.

### 3. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Модель Джэксона и Ханта [1] описывает затвердевание эвтектической системы, когда на границе раздела и в объеме фаз сохраняется условие термодинамического и механического равновесия. При вы-

сокоскоростном затвердевании локальное термодинамическое равновесие может нарушаться, что является причиной возникновения разнообразных структур и их взаимных переходов (см. рис. 1 и 2). Поэтому была разработана модель высокоскоростного эвтектического роста, учитывающая отклонение от локального равновесия на границе фаз [6, 8, 9].

Радикальное изменение в микроструктуре и подавление эвтектического превращения (рис. 2) могут быть обусловлены резким переходом от химически разделительного и диффузионно ограниченного превращения к химически безразделительному (бездиффузионному) превращению при конечной скорости затвердевания. Анализируя теоретическую модель высокоскоростного эвтектического роста [6, 8, 9], нужно отметить, что она предсказывает переход к полностью бездиффузионному затвердеванию только при бесконечной скорости  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Этот факт непосредственно следует из описания переноса атомов по модели Фика, которая предполагает бесконечную скорость диффузионного распространения. В этих моделях химически безразделительное затвердевание может быть предсказано только при бесконечной скорости затвердевания [13]. В дополнение к этому, при использовании модели Фика для описания диффузии, эти модели описывают только постепенный переход к бездиффузионному затвердеванию при увеличении скорости затвердевания вплоть до бесконечности [20–22].

Модель, которая расширяет описание высокоскоростного роста кристаллов для случая конечной скорости диффузии, сформулирована с использованием локально неравновесных условий на границе раздела жидкой и твердой фаз и в диффузионном поле переноса химических компонентов [13, 20]. В этой модели учтено, что локальное равновесие в температурном поле устанавливается мгновенно, а локальные концентрации не успевают достичь своих равновесных значений благодаря движению границы фаз со скоростью, сопоставимой со скоростью диффузии. Действительно, при отсутствии локального термодинамического равновесия связь между векторами диффузионных потоков  $\mathbf{q}_i$  и  $\mathbf{J}$  и движущими силами  $\nabla T_i$  и  $\nabla C$  для тепловой и атомной диффузии соответственно имеет вид:

релаксация теплового потока —

$$\mathbf{q}_i(\mathbf{r}, t) = - \int_{-\infty}^t D_q^i(t-t^*) \nabla T_i(t^*, \mathbf{r}) dt^*, \quad (1)$$

релаксация атомного диффузионного потока —

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = - \int_{-\infty}^t D_j(t-t^*) \nabla C(t^*, \mathbf{r}) dt^*. \quad (2)$$

Здесь индекс  $i = L$  или  $i = S$  относится соответственно к жидкой или твердой фазам,  $T_i$  — температуры в фазах,  $C$  — концентрация примеси в жидкости,  $t$  — время,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор точки системы,  $D_R(t-t^*)$  — релаксационные функции потоков ( $R = q$  или  $R = j$ ). Уравнения (1) и (2) учитывают, что при высокой скорости границы раздела локальное равновесие отсутствует и диффузионные потоки в точке системы определяются локальной предысторией процесса затвердевания.

Поскольку тепловая энергия распространяется намного быстрее границы раздела твердой и жидкой фаз, влияние локальной неравновесности в температурном поле на кинетику затвердевания незначительно. Тогда имеем, что

$$D_q^i(t-t^*) = D_q^i(0) \delta(t-t^*), \quad (3)$$

$$D_j(t-t^*) = D_j(0) \exp\left(-\frac{t-t^*}{\tau_D}\right), \quad (4)$$

где  $D_q^i(0) = K_i$  — теплопроводности в жидкости ( $i = L$ ) и твердом теле ( $i = S$ ),  $\delta$  — дельта-функция Дирака,  $D_j(0) = D/\tau_D$  — значение релаксационной функции для диффузии атомов в момент  $t = t^*$ ,  $\tau_D$  — характерное время релаксации диффузионного потока к стационарному значению. Выражение (3) описывает мгновенную релаксацию, произошедшую в момент времени  $t = t^*$ . В противоположность этому релаксационная функция (4) с предысторией (2) дает описание локально неравновесной диффузии атомов и моделирует ситуацию, при которой происходит экспоненциальное затухание потока в жидкой фазе. Подставляя выражение (3) в (1) и (4) в (2), получим

$$\mathbf{q}_i + K_i \nabla T_i = 0, \quad (5)$$

$$\tau_D \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \mathbf{J} + D \nabla C = 0. \quad (6)$$

Уравнение (5) — закон Фурье, справедливый для бесконечной скорости распространения тепла в системе благодаря мгновенной релаксации теплового потока к своему стационарному значению. Эволюционное уравнение (6), известное как релаксационное уравнение Максвелла–Каттанео, описывает простейший случай диффузии с конечной скоростью  $V_D = (D/\tau_D)^{1/2}$  благодаря конечной релаксации диффузионного потока к своему стационарному значению.

Подставляя уравнения (5) и (6) в законы сохранения

$$\chi_i \frac{\partial T_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q}_i = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (8)$$

соответственно получим следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = a_i \nabla^2 T_i, \quad (9)$$

$$\tau_D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (10)$$

где  $\chi_i$  и  $a_i$  — соответственно теплоемкости и температуропроводности в фазах. Уравнение переноса (9) является уравнением параболического типа, учитывающим бесконечную скорость распространения тепла. Уравнение переноса (10) — уравнение гиперболического типа для описания так называемой «нефииковской» диффузии при конечной скорости  $V_D$  распространения атомов.

После интегрирования уравнений (9) и (10) по бесконечно узкому слою вокруг границы фаз получим граничные условия в виде

$$-K_L \nabla_n T_L + K_S \nabla_n T_S = Q V_n, \quad (11)$$

$$-D \nabla_n C = (C - C_s) V_n + \tau_D \frac{\partial}{\partial t} ((C - C_s) V_n), \quad (12)$$

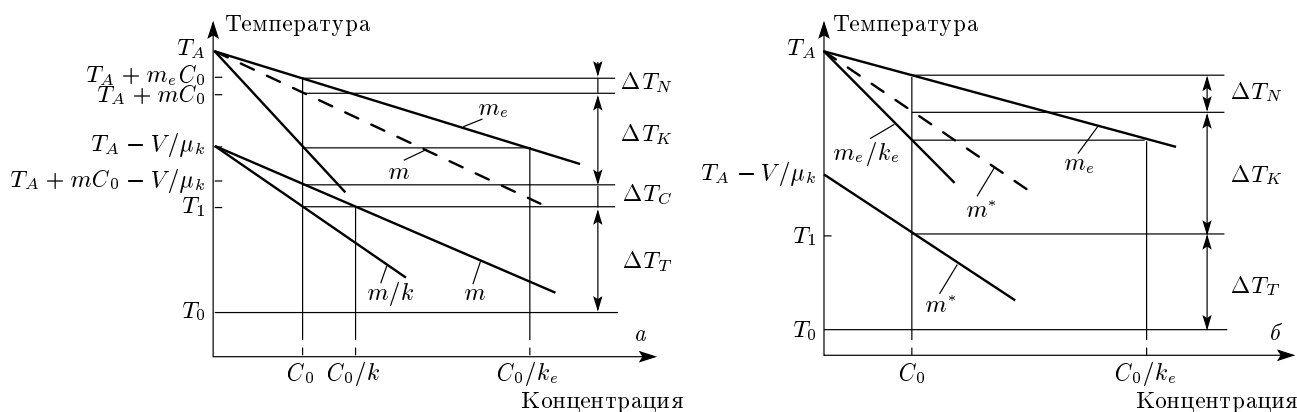
где  $Q$  — скрытая теплота кристаллизации,  $\nabla_n$  и  $V_n$  — градиент и скорость по направлению нормали к границе,  $C_s$  — концентрация на границе в твердой фазе, определяемая через функцию  $k(V)$  распределения атомов на границе как

$$C_s = kC. \quad (13)$$

Заключает эту систему уравнений функциональная связь «температура–концентрация–скорость» вида

$$T_I = T_M + m(V_n)C + dK T_M - \frac{V_n}{\mu_k}, \quad (14)$$

где  $T_I = T_L = T_S$  — температура на границе,  $T_M$  — равновесная температура затвердевания,  $m(V_n)$  — наклон ликвидуса на кинетической фазовой диаграмме,  $d$  — микроскопическая константа капиллярности,  $K$  — средняя кривизна границы фаз,  $\mu_k$  — кинетический коэффициент движения границы.



**Рис. 3.** Смещение линий ликвидуса и солидуса относительно равновесных значений на кинетической диаграмме [13] вследствие вклада различных переохлаждений в общее переохлаждение  $\Delta T = \Delta T_N + \Delta T_K + \Delta T_C + \Delta T_T$  в случае плоского фронта затвердевания при скорости роста: *a* —  $0 < V < V_D$ , *б* —  $V \geq V_D$ .  $\Delta T_N$  — переохлаждение из-за изменения наклона линии ликвидуса,  $\Delta T_K$  — кинетическое переохлаждение,  $\Delta T_C$  — концентрационное переохлаждение,  $\Delta T_T$  — термическое переохлаждение. Равновесный ликвидус характеризуется наклоном  $m_e$  при равновесном коэффициенте  $k_e$  распределения атомов на границе

Расчеты по модели локально неравновесного затвердевания (9)–(14) показали, что переход к бездиффузионному затвердеванию происходит резко и при конечной скорости  $V$  границы, равной скорости  $V_D$  атомной диффузии в объеме жидкой фазы [20–22]. Появление пересыщенного твердого раствора интерпретируется как сужение интервала затвердевания и смещение ликвидуса и солидуса в область повышенных концентраций на кинетической фазовой диаграмме (см. рис. 3). При скорости  $V = V_D$  ликвидус и солидус совпадают, а химический состав жидкости и кристалла становится равным исходному составу [13]. Следовательно, локально неравновесная модель качественно удовлетворяет названным выше условиям (б) и (в) (см. разд. 2) для описания резкого перехода к бездиффузионному росту при конечной скорости затвердевания. Поэтому, чтобы описать этот переход, ниже решена задача об атомной диффузии при использовании модели локально неравновесного затвердевания.

#### 4. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим изотермическое затвердевание бинарной системы, состоящей из атомов различных сортов *A* и *B* и имеющей эвтектическую точку с равновесной температурой  $T_e$  и концентрацией  $C_e$ . Предположим, что переохлаждение  $\Delta T$  ниже равновесной эвтектической точки обеспечивает движение плоской границы раздела со скоростью  $V$ , сопоста-

вимой по величине со скоростью  $V_D = (D/\tau_D)^{1/2}$  атомной диффузии в объеме жидкости, где  $D$  — коэффициент диффузии и  $\tau_D$  — время релаксации диффузионного потока атомов к своему стационарному значению. Пренебрежем диффузией внутри  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, которые имеют форму пластинчатой эвтектической микроструктуры (см. схему на рис. 4). Поэтому в данной задаче диффузия за фронтом не рассматривается и принимается решение [13], согласно которому в режиме движения с постоянной скоростью состав твердой фазы соответствует величине  $C_s = C_0$ , где  $C_0$  — исходная концентрация атомов сорта *B*.

Для простоты рассмотрения примем диаграмму фазового состояния, в которой функция атомного распределения описывается как  $k_\alpha = k_\beta = k \equiv C_s/C$  и справедлива для обеих фаз, где  $k$  — коэффициент распределения атомов на границе раздела, зависящий от скорости  $V$ ,  $C$  — концентрация атомов сорта *B* в жидкости. Тогда для квазистационарного режима движения границы с постоянной скоростью  $V$  в направлении координатной оси  $z$  будем иметь двумерное уравнение диффузии в виде [21, 23]

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (15)$$

где  $x$  и  $z$  — пространственные координаты системы с началом, находящимся на границе раздела при  $z = 0$ . Граничные условия записываются следующим образом:

$$C = C_0 = C_e + \Delta C_\infty \quad (16)$$

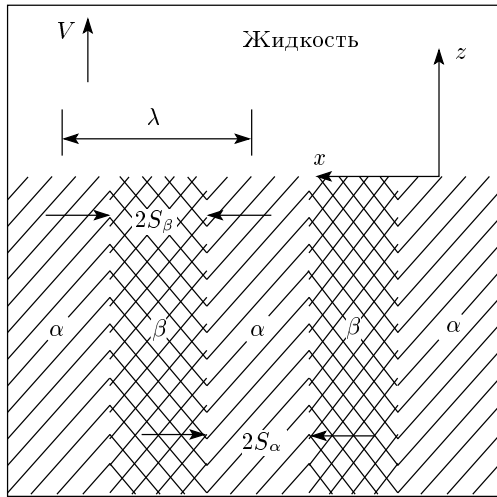


Рис. 4. Схема модели двумерного эвтектического роста

вдали от границы раздела при  $z \rightarrow \infty$ ,

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (17)$$

— условия симметрии при  $x = 0$  и  $x = S_\alpha + S_\beta$ ,

$$-D \left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = V(1-k)C_{l\alpha}^* \quad (18)$$

— атомный баланс на границе фаз для  $\alpha$ -фазы ( $0 \leq x < S_\alpha$ ),

$$-D \left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = V(1-k)C_{l\beta}^* = V(1-k)(1-C_{l\alpha}^*) \quad (19)$$

— атомный баланс на границе фаз для  $\beta$ -фазы ( $S_\alpha \leq x < S_\alpha + S_\beta$ ). Здесь  $\Delta C_\infty$  — разница между начальной концентрацией  $C_0$  и эвтектической концентрацией  $C_e$ ;  $C_{l\alpha}^*$  и  $C_{l\beta}^*$  — концентрации соответственно на  $\alpha$ -фазе и  $\beta$ -фазе в жидкости,  $S_\alpha$  и  $S_\beta$  — половины толщин пластин для каждой из фаз,  $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$  — расстояние между пластинами.

Задача (15)–(19) соответствует высокоскоростному росту пластинчатой эвтектики, схематично показанной на рис. 4. Отклонение от локального равновесия оценивается в этой задаче по соотношению конечных скоростей  $V/V_D$ . В локально равновесном пределе  $V_D \rightarrow \infty$  имеем случай диффузии Фика, а сама задача вырождается в классическую проблему Джэксона и Ханта [1].

## 5. РЕШЕНИЕ

Для решения уравнения (15) введем обозначение  $\tilde{C}(x, z) = C(x, z) - C_0$  и применим метод разделения переменных:  $\tilde{C}(x, z) = P(x)Q(z)$ . Подставляя эти обозначения в уравнение (15), получим

$$\left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{dz^2} + \frac{V}{D} \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dz} = -\frac{1}{P} \frac{d^2 P}{dx^2} = \eta, \quad (20)$$

где  $\eta$  — переменная разделения.

Первое уравнение

$$\left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \frac{d^2 Q}{dz^2} + \frac{V}{D} \frac{dQ}{dz} - Q\eta = 0 \quad (21)$$

из формулы (20) имеет следующее решение:

$$Q(z) = Q_1 \exp\left(-\frac{V + [V^2 + 4D^2(1 - V^2/V_D^2)\eta]^{1/2}}{2D(1 - V^2/V_D^2)} z\right) + Q_2 \exp\left(-\frac{V - [V^2 + 4D^2(1 - V^2/V_D^2)\eta]^{1/2}}{2D(1 - V^2/V_D^2)} z\right), \quad (22)$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — константы интегрирования. Решение (22) должно быть ограничено при  $z \rightarrow \infty$  и должно принимать вещественные значения для любых  $\eta$ . Поэтому имеем следующее частное решение:

$$Q(z) = Q_1 \exp\left\{-\left(\frac{V}{2D(1 - V^2/V_D^2)} + \left[\left(\frac{V}{2D(1 - V^2/V_D^2)}\right)^2 + \eta\right]^{1/2}\right) z\right\}, \quad V < V_D, \quad (23)$$

$$Q(z) = 0, \quad V \geq V_D.$$

Отметим, что если скорость границы фаз равна или больше скорости диффузии ( $V \geq V_D$ ), обе константы интегрирования в общем решении (22) равны нулю. Таким образом, имеем, что  $Q_1 = 0$  из-за ограниченности решения вдали от границы при  $z \rightarrow \infty$  и  $Q_2 = 0$  из-за необходимости существования вещественного решения для  $Q(z)$ . Поэтому в частном решении (23) имеются два принципиально различных режима: при  $V < V_D$  и при  $V \geq V_D$ .

Второе уравнение

$$\frac{d^2 P}{dx^2} + P\eta = 0 \quad (24)$$



из формулы (20) имеет следующее решение:

$$P(x) = P_1 \cos(\eta^{1/2}x) + P_2 \sin(\eta^{1/2}x). \quad (25)$$

Используя граничное условие (17), найдем константы интегрирования  $P_1$  и  $P_2$  в уравнении (25). Во-первых, имеем  $P_2 = 0$  из условия  $(dP/dx)_{x=0} = 0$ . Во-вторых, при  $P_1 \neq 0$  получим из условия  $(dP/dx)_{x=S_\alpha+S_\beta} = 0$ , что  $\eta_n = (n\pi/(S_\alpha + S_\beta))^2$ , где  $n$  принадлежит множеству целых чисел. Следовательно, решение (25) принимает следующий частный вид:

$$P(x) = P_n \cos(b_n x), \quad b_n = \frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}. \quad (26)$$

Используя теперь решения (23) и (26), абсолютные значения для концентрации и условие (16), находим решение уравнения (15) в следующем виде:

$$C(x, z) = C_0 + B_0 \exp\left\{-\frac{Vz}{D(1 - V^2/V_D^2)}\right\} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(b_n x) \exp(-\omega_n z), \quad V < V_D, \quad (27)$$

$$C(x, z) = C_0, \quad V \geq V_D,$$

где

$$\omega_n = \frac{V}{2D(1 - V^2/V_D^2)} + \left[ \left( \frac{V}{2D(1 - V^2/V_D^2)} \right)^2 + b_n^2 \right]^{1/2}. \quad (28)$$

Фурье-коэффициенты в решении (27) находятся из выражений (18) и (19). Интегрирование вдоль границ  $\alpha$ -фазы и  $\beta$ -фазы приводит к выражениям

$$-D \left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \int_{S_\alpha}^{S_\alpha+S_\beta} \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} dx =$$

$$= V(1 - k) \int_{S_\alpha}^{S_\alpha+S_\beta} (1 - C_{l\alpha}^*) dx, \quad (29)$$

$$-D \left(1 - \frac{V^2}{V_D^2}\right) \int_0^{S_\alpha} \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} dx =$$

$$= V(1 - k) \int_0^{S_\alpha} C_{l\alpha}^* dx,$$

где  $C_{l\alpha}^*$  — концентрация на границе, даваемая решением (27) для режима  $V < V_D$  и при  $z = 0$ . После интегрирования получим

$$B_0 = \frac{1 - k}{k} \frac{C_0 S_\alpha - (1 - C_0) S_\beta}{S_\alpha + S_\beta}, \quad (30)$$

$$B_n = \frac{S_\alpha S_\beta b_n V (1 - k)}{[\omega_n D (1 - V^2/V_D^2) - V (1 - k)] \sin(b_n S_\alpha)}.$$

Здесь было учтено, что в квазистационарном режиме затвердевания концентрация твердой фазы аналитически находится как начальная концентрация  $C_0$ , поэтому было принято, что  $C_{l\alpha}^* = C_0/k(V)$ .

### 6. ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставим теперь полученное решение с предыдущими решениями. Во-первых, в отличие от классического решения Джэксона и Ханта [1] в решении (27), (28), (30) учтен член с  $V/2D$  в дополнение к слагаемому  $b_n$ , определяемому выражением (26) для показателя (28). В настоящем описании член  $V/[2D(1 - V^2/V_D^2)]$  в показателе (28) растет при  $V \rightarrow V_D$  и, очевидно, становится значимой функцией скорости  $V$ , особенно при  $V \sim V_D$ . Во-вторых, решение (27), (28), (30) преобразуется в известное решение Курца и Фишера [6] для локально равновесной диффузии в пределе  $V_D \rightarrow \infty$ . В-третьих, при отсутствии периодичности, т. е. при  $b_n = 0$ , решение (27) описывает концентрационный профиль для однофазного затвердевания при конечной скорости  $V_D$  атомной диффузии [13, 23].

Как следует из решения (27) и качественно показано на рис. 5, атомная диффузия перед границей фаз заканчивается с началом бездиффузионного роста при критической скорости  $V = V_D$ . Численные оценки показывают, что граница может перемещаться со скоростью порядка скорости атомной диффузии ( $V \sim V_D \approx 1-10$  м/с) или ее скорость может быть обеспечена кинетикой присоединения атомов ( $V \sim 100$  м/с  $> V_D$ ) [10]. Поэтому можно принять, что критическая скорость  $V = V_D$  абсолютно достижима, и при этом становится возможным бездиффузионное затвердевание эвтектической системы.

При  $V \geq V_D$  атомы не имеют достаточно времени, чтобы перемещаться у границы по диффузионному механизму. Они становятся «замороженными» по сравнению с атомами, интенсивно присоединяющимися к границе, обеспечивая высокоскоростной рост кристаллов. В таком случае превращение рас-

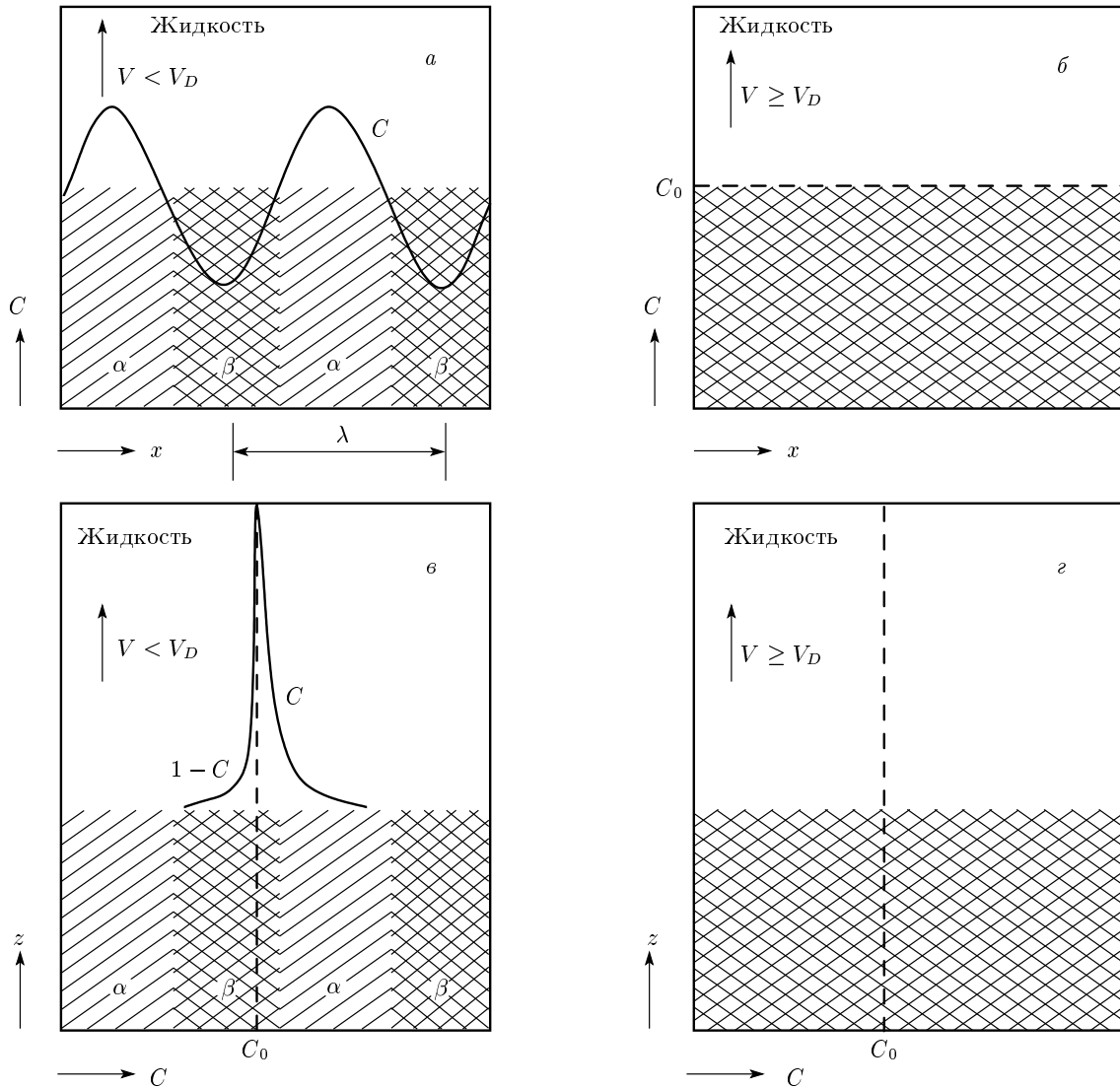


Рис. 5. Концентрационные профили  $C(x, z)$ , описываемые решением (27)–(30). Штриховая линия показывает исходный (номинальный) состав  $C_0$ . а, б — поперечное распределение атомов сорта В вдоль оси  $x$ ; в, г — продольное распределение атомов сорта В вдоль оси  $z$

считается как бездиффузионное [24] и в соответствии с решением (27) происходит подавление выделения эвтектики и прекращение ее роста. Даже если начальный состав жидкости совпадает с эвтектическим составом, затвердевание со скоростью  $V \geq V_D$  происходит без эвтектического распада и кристаллическая фаза<sup>1)</sup> растет химически однородно с исходным составом  $C = C_0$ . Такой рост при исходной

<sup>1)</sup> Вопрос об отборе роста  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазы является самостоятельной задачей, которая может быть рассмотрена через анализ расстояния  $\lambda$  между пластинами как функции скорости и переохлаждения, т. е.  $\lambda = f(V, \Delta T)$ .

концентрации рассматривается в контексте кинетических фазовых диаграмм как возникновение пересыщенного твердого раствора [13].

В заключение отметим, что решение (27) имеет общее значение: источник концентрационных неоднородностей, т. е. граница фаз, двигаясь со скоростью  $V$ , равной или большей максимальной скорости  $V_D$  этих неоднородностей, не может возмущать среду перед собой. По отношению к рассмотренному росту пластинчатой эвтектической микроструктуры, решение (27) доказывает существование экспериментально наблюдаемого перехода (а) от эвтектической микроструктуры к однородному твердому



раствору с начальной концентрацией жидкости. В соответствии с полученным решением этот переход наблюдается при фиксированной скорости затвердевания  $V = V_D$ , что удовлетворяет экспериментально наблюдаемому условию (в). Для дальнейшего доказательства существования резкого перехода (б) необходимо проанализировать самосогласованную модель эвтектического затвердевания, которая должна учесть неравновесный захват примеси и наклон ликвидуса и солидуса на кинетической фазовой диаграмме. В этом случае можно ожидать предсказания резкого перехода от диффузионно ограниченного роста к бездиффузионному росту при  $V = V_D$ , как это было показано для дендритного роста [20, 21] и для роста с плоской границей фаз [22].

### 7. ВЫВОДЫ

В настоящей работе проанализированы экспериментальные результаты по высокоскоростному росту бинарных эвтектических систем. Показано, что с увеличением скорости охлаждения или переохлаждения жидкости постепенно происходит морфологическое изменение эвтектики в конечной кристаллической микроструктуре. Существует, однако, критическая скорость охлаждения (критическое переохлаждение и критическая скорость затвердевания), при которой затвердевание приводит к подавлению эвтектического распада и образуется химически однородная структура кристаллов с исходной концентрацией бинарной системы. Для объяснения этого перехода получено решение о росте пластинчатой эвтектики на основе модели локально неравновесного затвердевания. По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Сформулирована и аналитически решена задача об атомной диффузии при высокоскоростном росте пластинчатой эвтектической структуры.

2. Полученное решение показывает, что имеются два различных режима затвердевания эвтектической системы: режим со скоростью, меньшей скорости атомной диффузии ( $V < V_D$ ), и режим со скоростью, равной или большей скорости атомной диффузии ( $V \geq V_D$ ). При критической скорости  $V = V_D$  диффузия перед границей фаз заканчивается с началом бездиффузионного роста. Это доказывает существование экспериментально наблюдаемого перехода от эвтектической структуры к химически однородной кристаллической структуре с исходным составом жидкой фазы при фиксированной скорости затвердевания.

Авторы благодарят Д. Е. Темкина за полезные дискуссии о бездиффузионных фазовых превращениях. Работа выполнена по программе DFG SPP-1120 «Phasenumwandlung in Mehrkomponentigen Schmelzen» Немецкого Научного фонда, проект № HE 1601/13 «Modellierung Dendritischen Wachstums und Fragmentierung von Dendriten in Schmelzen».

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Trans. Metall. Soc. AIME* **236**, 1129 (1966).
2. M. C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York (1974).
3. В. Курц, П. Р. Зам, *Направленная кристаллизация эвтектических материалов*, Металлургия, Москва (1980).
4. Ю. Н. Таран, В. И. Мазур, *Структура эвтектических сплавов*, Металлургия, Москва (1978).
5. Р. Эллиот, *Управление эвтектическим затвердеванием*, Металлургия, Москва (1987).
6. W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech, Aedermannsdorf (1992).
7. H. Müller-Krumbhaar, W. Kurz, and E. Brener, in *Phase Transformations in Materials*, ed. by G. Kostorz, Wiley, Weinheim (2001), p. 81.
8. R. Trivedi, P. Magnin, and W. Kurz, *Acta Metall.* **35**, 971 (1987).
9. W. Kurz and R. Trivedi, *Metall. Trans.* **22A**, 3051 (1991).
10. D. M. Herlach, P. K. Galenko, and D. Holland-Moriz, *Metastable Solids from Undercooled Melts*, Elsevier, Amsterdam (2006).
11. П. К. Галенко, *ЖТФ* **65**(11), 110 (1995).
12. С. Л. Соболев, *ЖТФ* **68**(3), 45 (1998).
13. P. Galenko and S. Sobolev, *Phys. Rev. E* **55**, 343 (1997).
14. B. Wei, D. M. Herlach, and F. Sommer, *J. Mat. Sci. Lett.* **12**, 1774 (1993).
15. И. С. Мирошниченко, в сб. *Рост и дефекты металлических кристаллов*, под ред. Д. Е. Овсиенко, Наукова Думка, Киев (1972), с. 385.
16. И. С. Мирошниченко, в сб. *Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах*, под ред. М. Е. Дриц, Наука, Москва (1975), с. 151.

17. И. С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния*, Металлургия, Москва (1982).
18. S. Walder and P. L. Ryder, *J. Appl. Phys.* **74**, 6100 (1993).
19. И. С. Мирошниченко, И. М. Галушко, в сб. *Кинетика и механизм кристаллизации*, под ред. Н. Н. Си-рота, Наука и техника, Минск (1973), с. 356.
20. P. K. Galenko and D. A. Danilov, *Phys. Lett. A* **235**, 271 (1997).
21. P. K. Galenko and D. A. Danilov, *J. Cryst. Growth* **197**, 992 (1999).
22. P. K. Galenko, *Mater. Sci. Eng. A* **375-377**, 493 (2004).
23. P. K. Galenko and D. A. Danilov, *Phys. Rev. E* **69**, 051608 (2004).
24. Д. Е. Темкин, *Кристаллография* **15**, 421 (1970).