

Во введении кратко обоснована актуальность работы, указаны ее цели, научная новизна, практическое значение и апробация проведенных исследований.

Глава 1. Направленное затвердевание от охлаждаемой границы

Первая глава является обзорной и посвящена истории задачи направленного затвердевания. В ней приведены несколько простых моделей процесса с решениями, в том числе классическая модель Стефана, ее модификация для случая кристаллизации с областью фазового перехода и модель квазиравновесной двухфазной зоны. Материал излагается в духе классических работ и является согласованным со всеми главами диссертации.

Глава 2. Нестационарное затвердевание бинарных систем с двухфазной зоной в автомодельном режиме

Вторая глава работы посвящена процессу кристаллизации бинарных систем в автомодельном режиме с наличием зоны двухфазного состояния вещества. Рассмотрена модель этого явления и ее решения. В частности, детально рассмотрено аналитическое решение вблизи точки зарождения зоны и предложено новое решение в условиях малого изменения долей фаз во времени.

В работе [1] был предложен метод исследования автомодельного процесса направленного затвердевания от охлаждаемой границы. Сначала кристаллизация происходит в режиме с плоским фронтом. Затем, при выполнении условия концентрационного переохлаждения, перед фронтом появляется область двухфазного состояния вещества и математическая формулировка задачи претерпевает переключение от модели с плоским фронтом к модели с двухфазной зоной. Приведем основные моменты этой модели, которая впервые была описана Ворстером [2] и получила развитие в работе [3].

Рассмотрим затвердевание бинарной смеси (один из компонентов является примесью и имеет концентрацию C) вдоль пространственной оси z . При этом на охлаждаемой границе $z = 0$ поддерживается постоянная температура $T = T_B$, зона протекания процесса разделена границами h_ℓ между жидкостью и двухфазной зоной и h_s между зоной и твердым веществом. Индексы ℓ , m и s у величин означают соответственно значения в жидкой фазе, двухфазной зоне и твердой фазе. Температурное поле T в твердой фазе удовлетворяет

уравнению переноса тепла

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \kappa_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2}, \quad 0 < z \leq h_s(t),$$

где t - время, κ_s - коэффициент температуропроводности. Диффузией примеси в твердой фазе традиционно пренебрегаем. Уравнения тепло- и массопереноса в двухфазной зоне имеют вид:

$$\begin{aligned} \rho_m c_m \frac{\partial T_m}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(k_m \frac{\partial T_m}{\partial z} \right) + \rho_s L \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad h_s(t) < z < h_\ell(t), \\ \chi \frac{\partial C_m}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(D_\ell \chi \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) + (1 - k) C_m \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad h_s(t) < z < h_\ell(t), \\ T_m &= T_* - \Gamma C_m, \quad h_s(t) < z < h_\ell(t), \end{aligned}$$

где ρ_m и ρ_s - плотности, c_m - теплоемкость, k_m - коэффициент теплопроводности, L - скрытая теплота затвердевания, D_ℓ - коэффициент диффузии, k - коэффициент распределения примеси, T_* - температура фазового перехода чистого вещества, Γ - наклон линии ликвидус, φ и $\chi = 1 - \varphi$ - доли твердой и жидкой фаз, соответственно.

Доля жидкой (твердой) фазы, вообще говоря, не является непрерывной функцией, а ее значения χ_a (φ_a) на границе h_s и χ_b (φ_b) на границе h_ℓ не являются заранее известными (определяются решением задачи, см. [1]). Процессы тепломассопереноса в жидкой фазе описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_\ell}{\partial t} &= \kappa_\ell \frac{\partial^2 T_\ell}{\partial z^2}, \quad z > h_\ell(t), \\ \frac{\partial C_\ell}{\partial t} &= D_\ell \frac{\partial^2 C_\ell}{\partial z^2}, \quad z > h_\ell(t). \end{aligned}$$

Пограничные условия на границах h_s и h_ℓ имеют вид:

$$\begin{aligned} \rho_s L \chi_a \frac{dh_s}{dt} &= k_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right) \Big|_{h_s^-} - k_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial z} \right) \Big|_{h_s^+}, \quad z = h_s(t), \\ (1 - k) C_m \chi_a \frac{dh_s}{dt} &= -D_\ell \chi_a \left(\frac{\partial C_m}{\partial z} \right) \Big|_{h_s^-}, \quad z = h_s(t), \\ \rho_s L (1 - \chi_b) \frac{dh_\ell}{dt} &= k_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial z} \right) \Big|_{h_\ell^-} - k_\ell \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial z} \right) \Big|_{h_\ell^+}, \quad z = h_\ell(t), \\ (1 - k) C_m \varphi_b \frac{dh_\ell}{dt} &= D_\ell \chi_b \left(\frac{\partial C_m}{\partial z} \right) \Big|_{h_\ell^-} - D_\ell \left(\frac{\partial C_\ell}{\partial z} \right) \Big|_{h_\ell^+}, \quad z = h_\ell(t), \\ \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial z} \right) \Big|_{h_\ell^+} &= -\Gamma \left(\frac{\partial C_\ell}{\partial z} \right) \Big|_{h_\ell^+}, \quad z = h_\ell(t). \end{aligned}$$

Вдали от фронта кристаллизации $C \rightarrow C_\infty, T \rightarrow T_\infty, z \rightarrow \infty$.

Введем автомодельную пространственно-временную переменную η и координаты границы раздела фаз следующим образом:

$$\eta = z/2\sqrt{D_\ell t}, \quad h_s(t) = 2\lambda_a\sqrt{D_\ell t}, \quad h_\ell(t) = 2\lambda_b\sqrt{D_\ell t},$$

где λ_a и λ_b - некоторые постоянные, характеризующие скорость роста границ. Такой переход позволяет свести уравнения в частных производных к обыкновенным дифференциальным уравнениям.

В работе был рассмотрен аналитический метод решения этих уравнений, основанный на разложении искомых функций в степенные ряды по автомодельной переменной η (см. работы [4, 5]). Кроме этого, был исследован режим затвердевания, при котором в двухфазной зоне изменение доли твердой фазы по времени очень мало. Практически это наблюдается при малых скоростях движения зоны через довольно большой промежуток времени с начала кристаллизации. При этом распределение доли твердой фазы в двухфазном слое устанавливается и совершает лишь небольшие временные отклонения в процессе кристаллизации (см., например, работы [6, 7]). Математически это означает, что в двухфазной зоне

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} \approx 0.$$

Такое приближение позволяет найти явные выражения для распределений доли жидкой фазы и концентрации примеси в двухфазной зоне:

$$\chi(\eta) = \exp(\eta^2)/(A \exp(\eta^2) + C_2),$$

$$C_m(\eta) = C_1(C_3 + \frac{1}{4}\sqrt{\pi}[2A \operatorname{erf}(\eta) + \sqrt{2}C_2 \operatorname{erf}(\sqrt{2}\eta)]),$$

где A и C_i ($i = \overline{1, 3}$) - известные постоянные. Подстановка этих решений в граничные условия приводит к алгебраической системе уравнений для нахождения неизвестных λ_a и λ_b .

Рис. 1 демонстрирует полученное решение этой системы для раствора $NaNO_3$ в воде. Оно хорошо согласуется с асимптотическим решением работы [4], найденным с помощью разложений концентрации, температуры и доли жидкой фазы в асимптотические ряды по автомодельной переменной η в окрестности точки бифуркации решений (в окрестности точки, где существуют решения с двухфазной зоной и плоским фронтом; см. [4]). Важно отметить, что найденное в работе аналитическое решение имеет более широкую область применимости, в отличие от асимптотического решения работы [4], так как справедливо и при удалении системы от точки бифуркации.

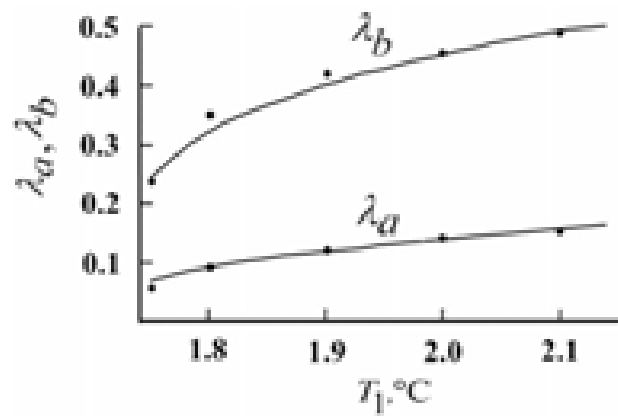


Рис. 1. Зависимость констант параболического роста от управляющего процессом параметра $T_1 = -\Gamma C_\infty - T_B$. Точки показывают асимптотическое решение, полученное в работе [4]).

В рамках второй главы было проведено аналитическое исследование процесса направленной кристаллизации бинарных смесей в случае малого изменения доли твердой фазы в двухфазной зоне в автомодельном режиме затвердевания; получено аналитическое решение нелинейной нестационарной модели кристаллизации бинарной системы с двухфазной зоной в автомодельном режиме, найдены явные выражения для распределения температуры, концентрации примеси и доли твердой фазы в двухфазной зоне, показано, что доля твердой фазы может только убывать (соответственно жидкой только возрастать) по автомодельной переменной, причем очень медленно, что соответствует сделанным модельным предположениям.

Глава 3. Нестационарное затвердевание трехкомпонентных систем с двухфазными зонами в автомодельном режиме

Некоторые из фундаментальных аспектов процесса затвердевания многокомпонентных систем могут быть определены из изучения бинарных систем. В частности, исследования двухкомпонентных систем объясняют, как основное вещество может вытеснять примесь, в результате чего формируется область концентрационного переохлаждения. Это приводит к неустойчивости плоского фронта кристаллизации [8] и образованию зоны двухфазного состояния вещества. Еще более сложное поведение может наблюдаться для многокомпонентных систем - образуются несколько двухфазных зон, в каждой из которых присутствуют твердые фазы нескольких компонентов. Поэтому исследования бинарных систем нужно обобщать более сложными случаями, включающими в себя рассмотрение систем с большим числом значимых компонент. Часто можно добиться понимания главных аспектов рассмотрением

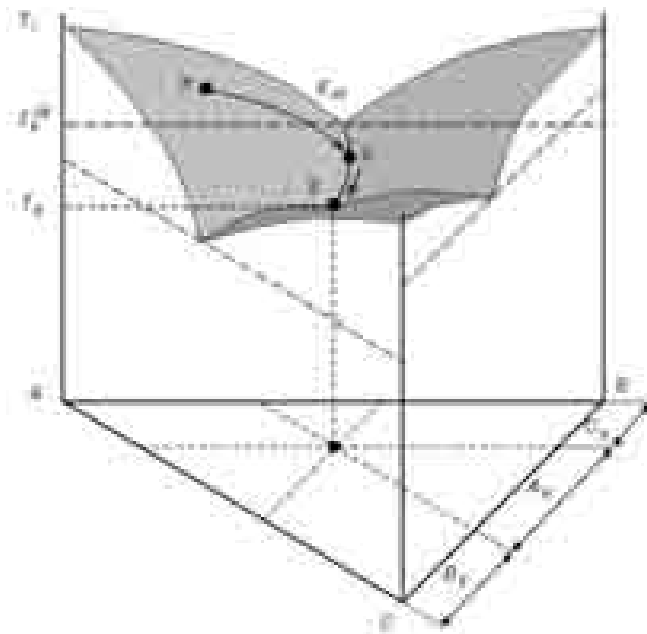


Рис. 2. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы. Каждый угол фазовой диаграммы соответствуют чистому веществу A , B или C .

кристаллизации трех основных компонент (так, например, происходит образование гранита из кварца, полевого шпата и слюды или транспорт загрязняющих примесей и биологических организмов в морской воде [9]). В недавно проведенных лабораторных экспериментах [10] по кристаллизации двух солей, растворенных в воде, была выявлена роль присутствия в системе малого количества одной из солей. На основе экспериментальных данных этой работы, где наблюдалась кристаллизация с двумя областями фазового перехода (двухфазными зонами), и была развита математическая модель таких процессов и построено ее аналитическое решение.

На рис. 2 показан вид фазовой диаграммы по данным работы [11]. Обозначим через B и C концентрации веществ, растворенных в растворителе A ($A+B+C=1$). Каждая вертикальная сторона фазовой диаграммы трехкомпонентной системы описывает фазовую диаграмму бинарной смеси (T_* - температура фазового перехода чистого вещества A , точка эвтектики E_{AB} бинарной системы имеет температуру T_E^{AB} и концентрацию примеси B_E^{AB}). Кривые ликвидус, проходящие в каждой из трех вертикальных плоскостей, ограничивают три поверхности ликвидус, пересечение которых образует три кривых котектики. Эти кривые выходят из точек эвтектики бинарных систем (например, из точки E_{AB}) и, пересекаясь, дают точку эвтектики тройной системы. Этой точке соответствует температура T_E и концентрации компонентов A_E , B_E и C_E . Пусть в некоторый момент трехкомпонентная система находится

в точке P фазовой диаграммы. Охлаждение системы приводит к фазовому переходу вещества A из жидкого состояния в твердое, при этом растворенные в нем примеси будут вытесняться растущей твердой фазой в жидкую часть системы. Это приводит к повышению концентраций обоих компонент перед границей фазового перехода и, соответственно, к понижению температуры фазового превращения. Как следствие, система претерпевает движение по плоскости ликвидус фазовой диаграммы из точки P в направлении некоторой точки S , находящейся на кривой котектики. В это время затвердевающая система содержит одну упомянутую область фазового превращения вещества A , называемую основной двухфазной зоной. При достижении кривой котектики в точке S , фазовый переход начинает претерпевать компонент B . Дальнейший путь системы на фазовой диаграмме соответствует ее движению из точки S в точку E вдоль линии котектики, при этом в системе существуют уже две области фазового перехода - основная двухфазная зона (существующая на пути $P - S - E$) и котектическая двухфазная зона, где из жидкого состояния в твердое переходят вещества A и B (существующая на пути $S - E$). При достижении системой точки E , формируется эвтектическое твердое тело, состоящее из компонент A , B и C .

В третьей главе рассматривался случай линейных уравнений поверхности ликвидус:

$$T = T_*^p = T_* + m_B B + m_C C, \quad h_c(t) < z < h_p(t)$$

$$T = T_*^c = -m_B^c (B - B_E) + T_E = -m_C^c C + T_E^{AB}, \quad h_e(t) < z < h_c(t).$$

Математическая модель процесса затвердевания трехкомпонентной системы была предложена в работе [11]. На самом деле, она является обобщением бинарной модели, описанной выше. В процессе кристаллизации образуются четыре зоны, разделенные границами h_e , h_c и h_p между твердой фазой и котектической двухфазной зоной, котектической и основной двухфазной зонами и основной двухфазной зоной и жидкостью, соответственно.

В соответствии с данными эксперимента, температурное поле в двухфазных зонах и твердой фазе является практически линейной функцией пространственной координаты z . В задачах такого типа это встречается довольно часто (см., например, [12, 6]) и объясняется тем обстоятельством, что время релаксации температурного поля на несколько порядков меньше времени релаксации диффузионных полей и времени движения межфазных границ. Поэтому температурные поля в обеих двухфазных зонах и твердом веществе можно считать линейными функциями

$$T_p(z, t) = T_1(t) + T_2(t)z, \quad h_c(t) < z < h_p(t),$$

$$T_c(z, t) = T_3(t) + T_4(t)z, \quad h_e(t) < z < h_c(t),$$

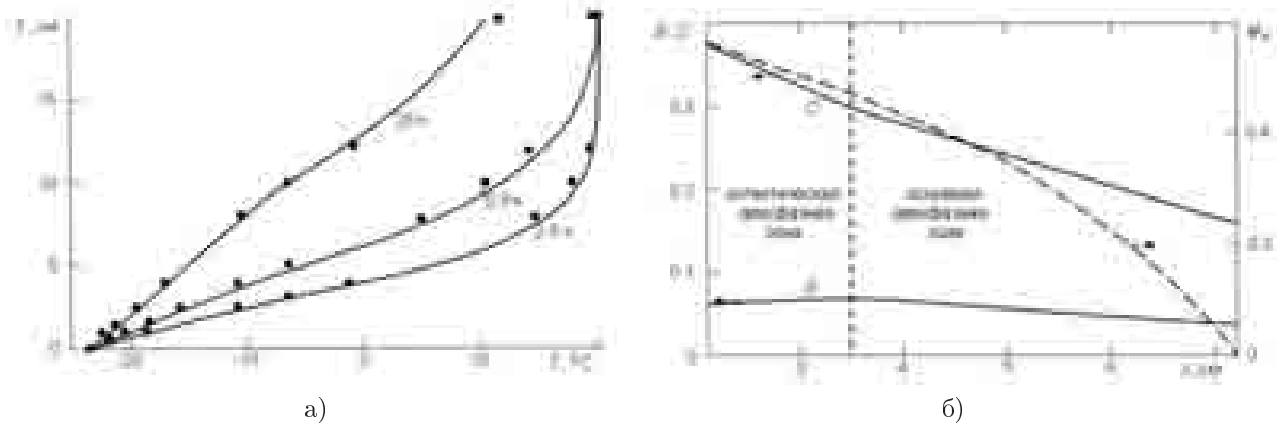


Рис. 3. Полученное решение для системы $H_2O - KNO_3 - NaNO_3$: а - распределение температуры в соответствии с развиваемой теорией и экспериментальными данными (черные кружки) работы [10] (эксперимент 7) в различные моменты времени (цифры у кривых), б - концентрации примеси компонент B и C и доля твердой фазы компонента A в зонах двухфазного состояния вещества в зависимости от пространственной координаты (вертикальная линия показывает положение границы раздела двухфазных зон).

$$T_s(z, t) = T_B + \frac{T_E - T_B}{h_e(t)} z, \quad 0 < z < h_e(t).$$

Экспериментальные данные показывают, что температурное поле в твердой фазе и в обеих двухфазных зонах являются почти одной и той же линейной функцией, то есть $T_1 = T_3$ и $T_2 = T_4$. Используя эти зависимости, можно проинтегрировать уравнения тепломассопереноса в основной и котектической двухфазных зонах в общем виде. Подстановка полученных решений в граничные условия позволяет найти распределения температуры и концентраций компонент во всех регионах протекания процесса, доли твердых фаз в обеих двухфазных зонах, скорости и законы движения межфазных границ. В частности, для границ были получены следующие выражения:

$$h_p(t) = \sqrt{\alpha_1 D_B t}, \quad h_c(t) = \sqrt{\alpha_2 D_B t}, \quad h_e(t) = \sqrt{\alpha_3 D_B t},$$

где α_i , $i = \overline{1, 3}$ - некоторые постоянные. Специально отметим, что из этих выражений следует, что все границы двигаются пропорционально квадратному корню из времени, а это является общим свойством автомодельных процессов. На рис. 3 показаны распределения температуры, концентраций компонент и доли твердой фазы для системы $H_2O - KNO_3 - NaNO_3$. Температурное поле внутри твердой фазы и двухфазных зонах, вследствие своей быстрой релаксации, хорошо описывается линейными зависимостями, отклонение от которых наблюдается в жидкой фазе вследствие движения межфазных границ и постоянства температуры T_∞ , поддерживаемой в жидкости. Как и ожидалось, доли твердых фаз падают при увеличении пространственной координаты в обеих двухфазных зонах, котектической и основной, в соответствии с уравнениями тепло- и массопереноса. Концентрация компонента

C , как и следовало ожидать, убывает с ростом пространственной координаты вследствие вытеснения примеси растущей твердой фазой. В отличие от нее, концентрация компонента B имеет слабо выраженный максимум, который располагается на границе раздела двухфазных зон (такое поведение было ранее зафиксировано экспериментально [10]). Это объясняется тем, что в двухфазной зоне котектики компонент B претерпевает фазовый переход в твердое состояние, что и приводит к понижению его концентрации по мере приближения к фронту h_e .

Глава 4. Учет нелинейностей кривых фазовой диаграммы и температуры при затвердевании трехкомпонентных систем с двухфазными зонами

Развитый в третьей главе метод решения задачи направленной кристаллизации трехкомпонентного сплава с присутствием двух зон двухфазного состояния вещества включает в себя предположение о линейности поверхности ликвидус и температур в зонах. В общем случае это не так, поэтому следующим шагом в исследовании задачи было построение решения, более точно описывающего процесс с учетом некоторых нелинейностей. Уравнения поверхности ликвидус рассматривались в общем виде, не предполагающем линейности по концентрациям примесей (и даже квадратичности, этот случай был использован лишь для демонстрации способа применения подхода и получения конкретных результатов):

$$T_*^p = F(B, C) = T_* + m_B B + m_C C + n_B B^2 + n_C C^2 + n_{BC} BC,$$

$$T_*^c = F_1^c(B) = -m_B^c (B - B_E) + T_E + n_B^c (B - B_E)^2,$$

$$T_*^c = F_2^c(C) = -m_C^c C + T_E^{AB} + n_C^c C^2.$$

Кроме этого, рассматривался случай различных, хотя и линейных профилей температур в двухфазных зонах и твердом веществе, то есть

$$T_1 \neq T_3, \quad T_2 \neq T_4.$$

Для простоты концентрационные поля в двухфазных зонах описывались уравнениями Шейла [13], являющимися хорошим приближением многих экспериментов вследствие того, что в таких ситуациях транспорт примеси практически не зависит от диффузионного потока, а, в основном, зависит от ее вытеснения растущей твердой фазой

$$\frac{\partial}{\partial t} (\chi B_p) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} (\chi C_p) = 0,$$

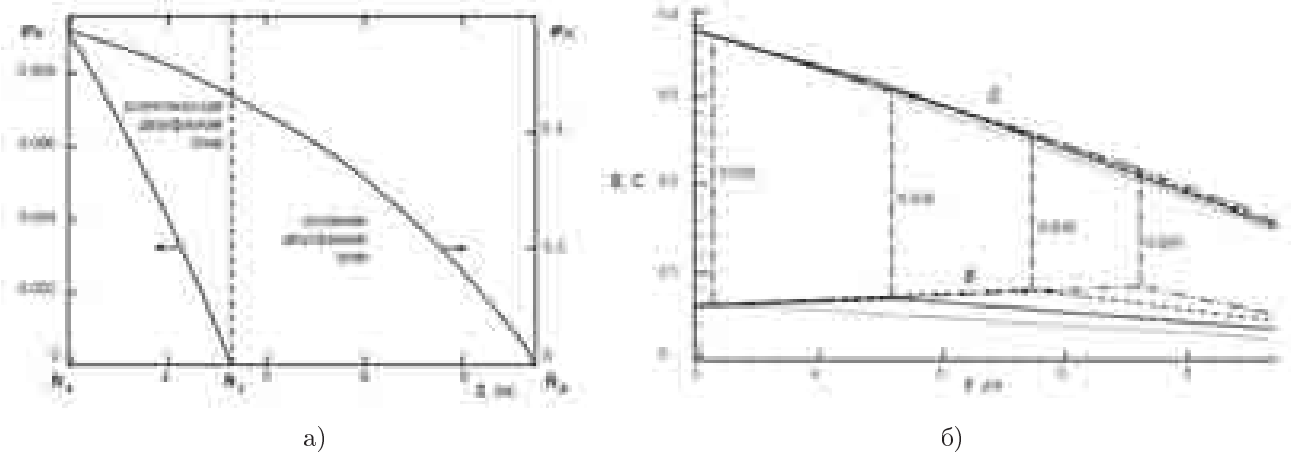


Рис. 4. Полученное решение для случая нелинейного ликвидуса и различных профилей температур для системы $H_2O - KNO_3 - NaNO_3$: а - распределение доли твердой фазы в двухфазных зонах в момент времени $t = 10^5$ с, б - концентрации компонент B и C в зонах в момент времени $t = 10^5$ с. Вертикальные пунктирные линии отмечают положение границы между двумя двухфазными зонами при различных значениях B_∞ (числа рядом с линиями).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\chi B_c) + \frac{\partial \varphi_B}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} (\chi C_c) = 0.$$

В работе было показано, что применение это приближения не существенно, в более общем виде результат получается аналогичный.

Решение задачи получается тем же методом, что и в третьей главе. На рис. 4 продемонстрированы полученные распределения долей фаз и концентраций для системы $H_2O - KNO_3 - NaNO_3$. Рис. 4а приведен для сравнения распределений долей фаз с аналогичными данными более частного случая (рис. 3б). На рис. 4б изображены распределения концентраций примесей для различных значений начальной концентрации компонента B . Хорошо видно, что ее вариация не сильно влияет на границы с чистыми твердыми и жидкими фазами (левые и правые границы всех кривых), но существенно изменяет положение границы между двумя двухфазными зонами.

Таким образом, в четвертой главе из модели направленного затвердевания трехкомпонентных смесей при наличии двух областей двухфазного состояния вещества были исключены предположения о линейности поверхности ликвидус и температуры, что позволило получить более математически строгий и расширяемый метод решения подобных задач. Полученное аналитическое решение дополняет уже существующие экспериментальные данные, численные решения и менее точные решения третьей главы. Кроме этого, было показано, что теоретический подход главы может использоваться для многокомпонентных систем. При этом законы движения границ жидкая фаза-двухфазные зоны и твердая фаза-двухфазные зоны будут те же, что для трехкомпонентной системы, изменится только количество зон двухфазного состояния вещества. Полученные результаты хорошо согласуются с данными эксперимента