

Физика конденсированного состояния вещества

УДК 536.421.4

Д.В. Александров, А.П. Малыгин, И.В. Александрова

КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ПОДВИЖНЫХ ОБЛАСТЕЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Найдены точные аналитические решения задачи о направленной кристаллизации трехкомпонентного расплава, когда в процессе затвердевания возникают две подвижные области фазового перехода.

Ключевые слова: затвердевание, задача Стефана, двухфазная зона, трехкомпонентные системы.

Хорошо известно, что возникновение концентрационного (диффузионного) переохлаждения перед плоским фронтом затвердевания приводит к образованию зоны фазового перехода (двухфазной зоны). Такая область ответственна за основные характеристики процесса затвердевания, а также она определяет структуру, состав и свойства твердой фазы.

Впервые теоретическое описание кристаллизации при наличии области фазового перехода было предложено в работах [1-3]. Кристаллизация в двухфазной зоне может происходить как в равновесных, так и в неравновесных условиях. Математическая модель неравновесного затвердевания является сильно нелинейной из-за необходимости учета процессов нуклеации, законы протекания которой в двухфазной области установлены далеко не для всех ситуаций роста твердого вещества. Решение такой модели затруднительно еще и по причине наличия движущихся границ фазового перехода. К числу немногочисленных попыток развития математических моделей и построения методов их решения для неравновесной кристаллизации бинарных систем с двухфазной зоной относятся работы [4-7]. Вследствие роста твердой фазы в двухфазной зоне в виде дендритных структур или зародышей, выделяемая ими скрытая теплота будет частично компенсировать концентрационное переохлаждение. Для многих расплавов это переохлаждение не достигает больших значений и составляет несколько градусов по Цельсию [8]. В процессах затвердевания жидких сталей, водных растворов или расплавов, в которых присутствуют инородные катализаторы кристаллизации, рост элементов твердой фазы происходит настолько интенсивно, что переохлаждение в двухфазной зоне будет полностью компенсироваться выделяющейся теплотой [9]. Теория процессов затвердевания для описания таких систем называется теорией квазиравновесной двухфазной зоны [1-4]. Математические модели таких процессов кристаллизации хотя и упрощеннее неравновесных, но не имеют общих методов решения в силу своей нелинейности и нестационарности, а также наличия движущихся границ фазовых переходов. В работах [10-13] впервые был разработан метод получения точных аналитических решений, описывающих затвердевание бинарных расплавов с постоянной скоростью. Этот метод сводится к введению новой независимой переменной – доле твердой фазы в двухфазной зоне, использование которой позволяет точно проинтегрировать нелинейные уравнения теплопереноса. Далее, данная теория была обобщена на случаи учета эффектов термодиффузии и температурной зависимости коэффициента диффузии [14; 15], слабой конвекции [16] и нелинейной фазовой диаграммы процесса [17] при кристаллизации бинарных систем с постоянной скоростью.

Поскольку достаточно часто затвердевание протекает с переменной скоростью, необходимо было выполнить расширение теории и на такие системы. Первым шагом стало изучение нестационарного процесса затвердевания бинарной системы в автомодельных условиях. Такой процесс затвердевания характеризуется пропорциональностью законов движения границ двухфазной зоны квадратному корню из времени, что является следствием постоянной температуры на границе охлаждения. Приближенные методы получения решений уравнений двухфазной зоны в этом случае, основанные на разложении искомых функций в степенные ряды по автомодельной переменной, были разработаны в статьях [18-20]. Когда температура на охлаждающей границе становится зависящей от времени, автомодельность затвердевания исчезает и требуется разработка новых методов решения нелинейной модели двухфазной зоны. Такие методы, описывающие нестационарную кристаллизацию бинарных систем в различных условиях, были развиты в работах [21-26].

Описание кристаллизующейся системы с помощью бинарной модели, концентрация примеси которой моделирует все растворенные компоненты, является не всегда пригодным. Часто при затвердевании многокомпонентных расплавов и растворов необходимо учитывать влияние не только основного компонента, но и других. Если среди прочих составляющих многокомпонентной системы можно выделить основной компонент, который доминирует над остальными, и второй компонент, то процесс кристаллизации можно моделировать с помощью трехкомпонентной системы. Такие модели отличаются от бинарных моделей и широко используются в литературе для описания экспериментальных данных [27-29]. Однако методы нахождения аналитических решений, описывающие затвердевание тройных систем, были развиты совсем недавно. Так, в работах [30-34] было рассмотрено несколько математических моделей автомодельного процесса кристаллизации и разработаны методы интегрирования нелинейных уравнений тепломассопереноса при наличии двух областей фазового перехода – основной двухфазной зоны (где фазовый переход претерпевает основной компонент) и котектической двухфазной зоны (где фазовый переход претерпевает основной и второй компонент). Очевидно, что автомодельный процесс кристаллизации реализуется далеко не всегда. Так, в методах вытягивания кристаллов из расплавов часто возникает процесс затвердевания с постоянной скоростью (такая же ситуация характерна при кристаллизации ядра Земли в условиях сверхнизких скоростей [35-37]), а на начальных этапах процесса сильно сказываются граничные и начальные условия [38-40], ведущие к затвердеванию в сильно нестационарных условиях (например, колебания атмосферной температуры на поверхности льда [41]).

В настоящей работе выполнено обобщение теории на процессы затвердевания трехкомпонентных систем с постоянной скоростью.

Рассмотрим процесс направленного затвердевания трехкомпонентной системы вдоль пространственной оси z (рис. 1). Через B и C обозначим концентрации двух веществ, растворенных в растворителе A ($A + B + C = 1$). Поскольку основное вещество претерпевает фазовый переход в области, не совпадающей с областью фазового перехода второго вещества, в процессе затвердевания возникают две двухфазные зоны – основная и котектическая. Обозначим их протяженности через δ_p и δ_c . Учитывая, что фазовая диаграмма рассматриваемой системы подробно обсуждалась в работах [29; 31], в данной статье останавливаться на уравнениях ликвидуса, котектики и эвтектики не следует. Важным обстоятельством является то, что время релаксации температурного поля $\tau_T \sim l^2/\kappa$ намного меньше характерных времен релаксации концентрационных полей $\tau_B \sim l^2/D_B$ и $\tau_C \sim l^2/D_C$, т.е. $\tau_T \ll \tau_C$ и $\tau_T \ll \tau_B$ (здесь l – характерный масштаб длины, κ – коэффициент температуропроводности, D_B и D_C – коэффициенты диффузии примеси компонент B и C). Из этой оценки времен релаксации следует, что производные от температуры по времени t много меньше остальных слагаемых соответствующих уравнений модели. Учитывая это обстоятельство, запишем математическую модель процесса на основе результатов работы [29].



Рис. 1. Схема процесса затвердевания трехкомпонентной системы с постоянной скоростью при наличии основной и котектической двухфазных зон, $\delta_c + \delta_p \equiv \delta$

В жидкой фазе системы (расплаве) концентрации примесей B_∞ и C_∞ , а также температурный градиент G_L являются заданными величинами

$$B \rightarrow B_\infty, C \rightarrow C_\infty, z \rightarrow \infty, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = G_L, z > Vt + \delta = Vt + \delta_C + \delta_p, \quad (2)$$

где T – температура, V – постоянная скорость затвердевания. Кроме этого, в жидкой фазе выполняются уравнения диффузии примеси

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial z^2}, \frac{\partial C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, z > Vt + \delta. \quad (3)$$

Пограничные условия на межфазной границе, где основная двухфазная зона – расплав, имеющие физический смысл баланса тепла, массы и условий непрерывности, записываются в виде:

$$L_V V [\varphi_A]_-^+ = \left[\bar{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_-^+, [T]_-^+ = [B]_-^+ = [C]_-^+ = 0, z = Vt + \delta, \quad (4)$$

$$BV [\varphi_A]_-^+ = D_B \left[\chi \frac{\partial B}{\partial z} \right]_-^+, CV [\varphi_A]_-^+ = D_C \left[\chi \frac{\partial C}{\partial z} \right]_-^+, z = Vt + \delta, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^+ = m_B \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)^+ + m_C \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)^+, z = Vt + \delta. \quad (6)$$

Здесь L_V – скрытая теплота затвердевания, $\bar{k} = k_L \chi + k_S (1 - \chi)$, k_L и k_S – коэффициенты теплопроводности расплава и твердой фазы, χ – доля жидкой фазы, m_B и m_C – наклоны ликвидуса компонент B и C , φ_A – доля твердой фазы компонента A . Символами $[\cdot]_-^+$ и $(\cdot)^+$ соответственно обозначены скачок величины на границе и ее значение справа от границы. Отметим, что уравнение (6) имеет смысл условия маргинального равновесия [29].

В основной двухфазной зоне, где фазовый переход претерпевает компонент A ($\chi = 1 - \varphi_A$), уравнения тепломассопереноса записываются в виде:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{k} \frac{dT}{dz} \right) + L_V \frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = 0, T \equiv T^L(B, C) = T_M + m_B B + m_C C, Vt + \delta_C < z < Vt + \delta, \quad (7)$$

$$D_B \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi \frac{\partial B}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\chi B) = 0, D_C \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\chi C) = 0, Vt + \delta_C < z < Vt + \delta. \quad (8)$$

Здесь T_M обозначает температуру фазового перехода чистого вещества.

Запишем теперь граничные условия на второй межфазной поверхности между котектической и основной двухфазными зонами. Эти условия, отражающие баланс тепла и массы, непрерывность температурного поля и полей концентраций примеси, записываются в виде [48]:

$$L_V V [\varphi_A + \varphi_B]_-^+ = \left[\bar{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_-^+, [T]_-^+ = [B]_-^+ = [C]_-^+ = 0, m_B^C \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)^+ = m_C^C \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)^+, z = Vt + \delta_C, \quad (9)$$

$$V \{ B [\varphi_A]_-^+ + (B - 1) [\varphi_B]_-^+ \} = D_B \left[\chi \frac{\partial B}{\partial z} \right]_-^+, VC [\varphi_A + \varphi_B]_-^+ = D_C \left[\chi \frac{\partial C}{\partial z} \right]_-^+, z = Vt + \delta_C. \quad (10)$$

Здесь φ_B обозначает долю твердой фазы компонента B , а m_B^C и m_C^C – котектические наклоны ликвидуса компонент B и C .

Далее, уравнения тепломассопереноса в котектической двухфазной зоне, где фазовый переход претерпевают два компонента A и B ($\chi = 1 - \varphi_A - \varphi_B$), записываются как

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_V \frac{\partial (\varphi_A + \varphi_B)}{\partial t} = 0, Vt < z < Vt + \delta_C, \quad (11)$$

$$B \equiv B^C(T) = B_E - \frac{T - T_E}{m_B^C}, \quad C \equiv C^C(T) = -\frac{T - T_E^{AB}}{m_C^C}, \quad Vt < z < Vt + \delta_C, \quad (12)$$

$$D_B \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi \frac{\partial B}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\chi B + \varphi_B) = 0, \quad D_C \frac{\partial}{\partial z} \left(\chi \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\chi C) = 0, \quad Vt < z < Vt + \delta_C. \quad (13)$$

Здесь T_E , B_E и C_E – известные значения температуры и концентраций примеси в точке эвтектики трехкомпонентной системы, а T_E^{AB} – температура в точке эвтектики бинарной системы (см., например, работы [28, 29, 31]).

Граничные условия на поверхности между твердой фазой и котектической зоной имеют следующий вид:

$$L_V V [\varphi_A + \varphi_B + \varphi_C]_{-}^{+} = \left[\bar{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{-}^{+}, \quad T = T_E, \quad B = B_E, \quad C = C_E, \quad z = Vt, \quad (14)$$

$$V \{ B [\varphi_A]_{-}^{+} + (B - 1) [\varphi_B]_{-}^{+} + B [\varphi_C]_{-}^{+} \} = D_B \left[\chi \frac{\partial B}{\partial z} \right]_{-}^{+}, \quad z = Vt, \quad (15)$$

$$V \{ C [\varphi_A]_{-}^{+} + C [\varphi_B]_{-}^{+} + (C - 1) [\varphi_C]_{-}^{+} \} = D_C \left[\chi \frac{\partial C}{\partial z} \right]_{-}^{+}, \quad z = Vt. \quad (16)$$

В твердой фазе имеем постоянный температурный градиент G_S , то есть

$$\frac{\partial T}{\partial z} = G_S, \quad z < Vt. \quad (17)$$

Система уравнений (1) – (17) представляет собой замкнутую систему уравнений и граничных условий для отыскания решения задачи о кристаллизации трехкомпонентной системы с постоянной скоростью.

Перейдем в движущуюся с постоянной скоростью V систему координат и введем безразмерные переменные и параметры

$$y = \frac{V(z - Vt)}{D_B}, \quad \varepsilon_P = \frac{V\delta_P}{D_B}, \quad \varepsilon_C = \frac{V\delta_C}{D_B}, \quad \varepsilon = \frac{V\delta}{D_B}, \quad (18)$$

$$D_{BC} = \frac{D_B}{D_C}, \quad \theta = \frac{T}{m_B B_\infty}, \quad m_{CB} = \frac{m_C}{m_B}, \quad m_{CB}^C = \frac{m_C^C}{m_B^C}.$$

В новой системе координат процесс кристаллизации является установившимся и все неизвестные функции не зависят от времени.

Уравнения диффузии (3) в переменных (18) при использовании граничных условий (1) имеют следующие интегралы:

$$B(y) = B_\infty + B_1 \exp(-y), \quad C(y) = C_\infty + C_1 \exp(-D_{BC}y), \quad y > \varepsilon = \varepsilon_C + \varepsilon_P, \quad (19)$$

где B_1 и C_1 – постоянные интегрирования. Далее, интегрируя уравнения теплопереноса (7) и (8) в основной двухфазной области, находим производные температуры и концентраций примеси

$$\frac{d\theta}{dy} = \frac{D_B(L_V V \varphi_A + A_1)}{m_B V B_\infty \bar{k}_P(\varphi_A)}, \quad \bar{k}_P(\varphi_A) = k_L(1 - \varphi_A) + k_S \varphi_A, \quad \varepsilon_C < y < \varepsilon, \quad (20)$$

$$\frac{dB}{dy} = \frac{A_2 - BV(1 - \varphi_A)}{V(1 - \varphi_A)}, \quad \frac{dC}{dy} = \frac{D_{BC}(A_3 - CV(1 - \varphi_A))}{V(1 - \varphi_A)}, \quad \varepsilon_C < y < \varepsilon, \quad (21)$$

где $A_1 = \bar{k}_P(\varphi_{APL}^-) G_{PL} - VL_V \varphi_{APL}^-$, A_2 и A_3 – постоянные интегрирования, G_{PL} и φ_{APL}^- – градиент температуры и доля твердой фазы при $y = \varepsilon$, определенные со стороны основной двухфазной зоны. В дальнейшем эти неизвестные будут найдены. Комбинируя теперь выражения (20) и (21) с уравнением ликвидуса (7), находим связь между концентрациями B и C в основной двухфазной области:

$$B(\varphi_A) = g(\varphi_A) - D_{BC} m_{CB} C(\varphi_A), \quad \varepsilon_C < y < \varepsilon, \quad (22)$$

$$g(\varphi_A) = \frac{A_2}{V(1-\varphi_A)} + \frac{D_{BC}m_{CB}A_3}{V(1-\varphi_A)} - \frac{D_B(L_V V \varphi_A + A_1)}{m_B V \bar{k}_P(\varphi_A)}.$$

Теперь из уравнений (21) и (22) определяем долю твердой фазы в основной двухфазной зоне в виде обратной зависимости:

$$y(\varphi_A) = \varepsilon_C + \int_{\varphi_{ACP}^+}^{\varphi_A} S(\Phi_A) d\Phi_A, \quad \varepsilon_C < y < \varepsilon, \quad (23)$$

$$S(\Phi_A) = \frac{g'(\Phi_A)}{g_1(\Phi_A)}, \quad g_1(\Phi_A) = \frac{D_B}{m_B V \bar{k}_P(\Phi_A)} (L_V V (\Phi_A - \Phi_{APL}^-) + \bar{k}(\Phi_{APL}^-) G_{PL}).$$

Здесь φ_{ACP}^+ обозначает долю твердой фазы справа от границы котектической – основная двухфазная зона. Далее, из выражения (23) определяем протяженности основной двухфазной зоны ε_P и всей области фазового перехода ε :

$$\varepsilon_P = \int_{\varphi_{ACP}^+}^{\varphi_{APL}^-} S(\Phi_A) d\Phi_A, \quad \varepsilon = \varepsilon_C + \int_{\varphi_{ACP}^+}^{\varphi_{APL}^-} S(\Phi_A) d\Phi_A. \quad (24)$$

Ради простоты изложения рассмотрим далее случай $D_{BC} = 1$ [29]. Подставляя (23) в (21), находим концентрацию примеси компонента C в основной зоне фазового превращения:

$$C(\varphi_A) = \left[A_4 + A_3 \int_{\varphi_{ACP}^+}^{\varphi_A} \frac{S(\Phi_A) \exp(y(\Phi_A) - y(\varphi_A))}{V(1-\Phi_A)} d\Phi_A \right], \quad \varepsilon_C < y < \varepsilon. \quad (25)$$

Соотношения (22)-(25) представляют собой параметрическое решение задачи в основной двухфазной зоне. При этом параметром является доля твердой фазы φ_A (или $\chi = 1 - \varphi_A$) затвердевающего в этой области компонента.

Подставляя решения (22)-(25) в граничные условия (4)-(6), получаем следующие выражения, определяющие неизвестные постоянные:

$$\frac{G_L D_B \exp(\varepsilon)}{V m_B} + B_1 + m_{CB} C_1 = 0, \quad (26)$$

$$G_{PL} = \frac{k_L G_L + L_V V \varphi_{APL}^-}{\bar{k}_P(\varphi_{APL}^-)}, \quad A_2 = V B_\infty, \quad A_3 = V C_\infty, \quad (27)$$

$$B_1 = [g(\varphi_{APL}^-) - B_\infty - m_{CB} C_\infty] \exp(\varepsilon) - m_{CB} C_1, \quad (28)$$

$$A_4 = [C_\infty + C_1 \exp(-\varepsilon)] \exp[\varepsilon - \varepsilon_C] - V C_\infty I_0, \quad I_0 = \int_{\varphi_{ACP}^+}^{\varphi_{APL}^-} \frac{S(\Phi_A) \exp[y(\Phi_A) - \varepsilon_C]}{V(1-\Phi_A)} d\Phi_A. \quad (29)$$

Из соотношений (26)-(28) можно выразить долю твердой фазы компонента A слева от границы основной двухфазной области – расплав. Опуская подробности математических преобразований, приведем это выражение к виду

$$\varphi_{APL}^- \left[\frac{m_B V (B_\infty + m_{CB} C_\infty)}{1 - \varphi_{APL}^-} - \frac{D_B [L_V V - G_L (k_S - k_L)]}{k_L + (k_S - k_L) \varphi_{APL}^-} \right] = 0. \quad (30)$$

Интегрирование уравнений (11)-(13) в котектической области фазового перехода дает следующие выражения:

$$\frac{d\theta}{dy} = \frac{D_B (L_V V (1-\chi) + A_5)}{m_B V B_\infty \bar{k}_C(\chi)}, \quad \bar{k}_C(\chi) = k_L \chi + k_S (1-\chi), \quad 0 < y < \varepsilon_C, \quad (31)$$

$$\frac{dB}{dy} = \frac{A_6 - V(\chi B + \varphi_B)}{V \chi}, \quad \frac{dC}{dy} = \frac{A_7 - V \chi C}{V \chi}, \quad 0 < y < \varepsilon_C. \quad (32)$$

В формулах (31) и (32) $A_5 = \bar{k}_C(\chi_{SC}^+)G_{SC} - L_V V(1 - \chi_{SC}^+)$, $\chi = 1 - \varphi_A - \varphi_B$, A_6 и A_7 – постоянные интегрирования, G_{SC} и χ_{SC}^+ – температурный градиент и доля жидкой фазы справа от границы твердый материал – зона котектики. Эти константы будут определены ниже.

Далее, комбинируя выражения (12), (31) и (32), получаем распределения температуры, концентраций примеси и долей твердой фазы обоих компонентов в зоне котектики:

$$\theta(\chi) = \frac{T_E^{AB} - m_C^C C(\chi)}{m_B B_\infty}, \quad C(\chi) = \frac{1}{V\chi} \left(A_7 + \frac{F_0(\chi)}{m_C^C} \right), \quad 0 < y < \varepsilon_C, \quad (33)$$

$$B(\chi) = m_{CB}^C C(\chi) + B_E + \frac{T_E - T_E^{AB}}{m_B^C}, \quad 0 < y < \varepsilon_C, \quad (34)$$

$$\varphi_A(\chi) = 1 - \chi - \varphi_B(\chi), \quad \varphi_B(\chi) = \frac{F_0(\chi)}{m_B^C V} + \frac{A_6}{V} - \chi B(\chi), \quad 0 < y < \varepsilon_C. \quad (35)$$

Здесь m_{CB}^C определено в выражении (18), а

$$F_0(\chi) = \frac{D_B \chi [\bar{k}_C(\chi_{SC}^+)G_{SC} + L_V V(\chi_{SC}^+ - \chi)]}{\bar{k}_C(\chi)}.$$

Затем, учитывая, что

$$\frac{d\theta}{dy} = \frac{d\theta}{d\chi} \frac{d\chi}{dy},$$

находим распределение доли твердой фазы в зоне котектики в виде обратной функции и безразмерную протяженность котектической области:

$$y(\chi) = \frac{m_B V B_\infty}{D_B} \int_{\chi_{SC}^+}^{\chi} \frac{d\theta/d\chi_1}{F_0(\chi_1)} d\chi_1, \quad \varepsilon_C = \frac{m_B V B_\infty}{D_B} \int_{\chi_{SC}^+}^{\chi_{CP}^-} \frac{d\theta/d\chi_1}{F_0(\chi_1)} d\chi_1, \quad (36)$$

где χ_{CP}^- – доля жидкой фазы слева от границы между котектической и основной двухфазными зонами. Выражения (33)-(36) определяют решение задачи в котектической области фазового перехода. Эти решения имеют параметрический вид, как и решения (22)-(25) в основной двухфазной зоне. Однако параметром здесь является доля жидкой фазы χ .

Подставляя теперь эти решения в граничные условия (14)-(16) и учитывая температурный градиент (17), получаем следующие соотношения для неизвестных постоянных:

$$G_{SC} = \frac{k_S G_S - L_V V \chi_{SC}^+}{\bar{k}_C(\chi_{SC}^+)}, \quad V(\varphi_{BSC}^- - \varphi_{BSC}^+ - B_E \chi_{SC}^+) + V(B_E \chi_{SC}^+ + \varphi_{BSC}^+) = A_6, \quad (37)$$

$$V(\varphi_{CSC}^- - \varphi_{CSC}^+ - C_E \chi_{SC}^+) + V C_E \chi_{SC}^+ = A_7, \quad A_7 = V C_E \chi_{SC}^+ - \frac{D_B \chi_{SC}^+}{m_C^C} G_{SC}, \quad (38)$$

где φ_{BSC}^- и φ_{BSC}^+ – значения доли твердой фазы компонента B слева и справа от границы твердая фаза – котектическая зона, а φ_{CSC}^- и φ_{CSC}^+ – аналогичные значения для компонента C .

Подстановка производных температуры из выражений (20) и (31) в первое граничное условие (9) определяет явную зависимость скорости затвердевания от температурных градиентов в твердой и жидкой фазах:

$$V = \frac{k_S G_S - k_L G_L}{L_V}. \quad (39)$$

Важным обстоятельством является то, что выражение (39) совпадает со скоростью затвердевания плоского фронта и двухфазной зоны, описывающих кристаллизацию бинарных смесей.

Подставляя теперь производные концентраций примеси из выражений (21) и (32) в граничные условия (10), находим постоянные A_6 и A_7 :

$$A_6 = VB_\infty, A_7 = VC_\infty. \quad (40)$$

Комбинируя сейчас выражения (37), (38) и (40), получаем квадратное уравнение для отыскания доли жидкой фазы справа от границы твердая фаза – область котектики. Его решение записывается в виде

$$\chi_{SC}^+ = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_2a_0}}{2a_2}, \quad (41)$$

$$a_0 = -Vk_S C_\infty, a_1 = VC_E k_S - V(k_L - k_S)C_\infty - \frac{D_B k_S G_S}{m_C^C}, a_2 = \frac{D_B L_V V}{m_C^C} + VC_E (k_L - k_S).$$

Выражение (41) имеет только одно решение, лежащее на единичном отрезке.

Граничные условия (10) позволяют теперь найти пограничные значения концентраций примеси B_{CP} и $C_{CP} = A_4$ на межфазной поверхности между котектической и основной областями фазового перехода:

$$B_{CP} = m_{CB}^C C_{CP} + B_E + \frac{T_E - T_E^{AB}}{m_B^C} = g(\varphi_{ACP}^+) - m_{CB}^C C_{CP}, \quad (42)$$

$$C_{CP} = A_4 = \frac{1}{V\chi_{CP}^-} \left(VC_\infty + \frac{D_B \chi_{CP}^- [\bar{k}_C (\chi_{SC}^+) G_{SC} + L_V V (\chi_{SC}^+ - \chi_{CP}^-)]}{m_C^C \bar{k}_C (\chi_{CP}^-)} \right). \quad (43)$$

Подстановка B_{CP} из (42) во второе граничное условие (9) определяет явное выражение для доли твердой фазы справа от границы между двухфазными зонами:

$$\varphi_{ACP}^+ = 1 - \frac{B_\infty - m_{CB}^C C_\infty}{B_*}, B_* = B_E + \frac{T_E - T_E^{AB}}{m_B^C}. \quad (44)$$

Соотношение (44) показывает, что φ_{ACP}^+ определяется лишь исходными значениями концентраций примеси B_∞ и C_∞ , а также фазовой диаграммой трехкомпонентной системы.

Используя найденные зависимости, можно записать решение уравнения (30) в виде:

$$\varphi_{APL}^- = 0 \text{ или } \varphi_{APL}^- = \frac{H(G_S - G_L) - (B_\infty + m_{CB}^C C_\infty)k_L}{H(G_S - G_L) + (B_\infty + m_{CB}^C C_\infty)(k_S - k_L)}, H = \frac{D_B k_S}{m_B^C V}.$$

Поскольку второй корень не принадлежит единичному отрезку, в качестве решения необходимо принимать первый корень $\varphi_{APL}^- = 0$.

Далее, комбинируя выражения (42) и (43), находим долю жидкой фазы слева от границы между котектической и основной двухфазными зонами:

$$\chi_{CP}^- = \frac{-b_1 \pm \sqrt{b_1^2 - 4b_2b_0}}{2b_2}, b_0 = -\frac{m_C^C C_\infty}{D_B}, \quad (45)$$

$$b_1 = \frac{g(\varphi_{ACP}^+) - B_*}{m_{CB}^C + m_{CB}} \frac{m_C^C}{D_B} - \frac{m_C^C (k_L/k_S - 1)C_\infty}{D_B} - \frac{G_S}{V}, b_2 = \frac{g(\varphi_{ACP}^+) - B_*}{m_{CB}^C + m_{CB}} \frac{m_C^C (k_L/k_S - 1)}{D_B} + \frac{L_V}{k_S}.$$

Учитывая, что выражение (45) полностью определяет константу A_4 из соотношения (43), выражение (29) теперь можно использовать для нахождения константы C_1 .

Из соотношений (37) и (38) определяем доли твердой фазы двух компонентов слева от границы твердая фаза – зона котектики:

$$\varphi_{BSC}^- = B_\infty, \varphi_{CSC}^- = C_\infty. \quad (46)$$

Граничные значения справа от этой поверхности находятся из распределений (35) в виде $\varphi_{ASC}^+ = \varphi_A(\chi_{SC}^+)$ и $\varphi_{BSC}^+ = \varphi_B(\chi_{SC}^+)$. Кроме того, распределения (35) определяют также пограничные значения долей твердой фазы φ_{ACP}^- и φ_{BCP}^- компонент A и B слева от границы между котектической и основной двухфазными зонами как $\varphi_{ACP}^- = \varphi_A(\chi_{CP}^-)$ и $\varphi_{BCP}^- = \varphi_B(\chi_{CP}^-)$.

На рис. 2 – 4 показаны параметрические решения задачи в основной и котектической двухфазных зонах. В основной зоне параметром является доля твердой фазы $\varphi_A = 1 - \chi$, а в котектической зоне – $\chi = 1 - \varphi_A - \varphi_B$. Доля твердого вещества φ_A компонента А, претерпевающего фазовое превращение в основной и котектической областях, монотонно убывает в зоне фазового перехода. В отличие от нее доля твердого вещества φ_B компонента В, который претерпевает фазовое превращение лишь в области котектики, убывает только в котектической двухфазной зоне. При этом протяженность котектической области меньше основной области фазового перехода.

В соответствии с этими зависимостями доля жидкой фазы χ монотонно возрастает во всей области фазового превращения. Проведенные расчеты показывают, что доли твердой и жидкой фазы на границах между котектической и основной зонами, а также между основной зоной и расплавом являются непрерывными (они разрывны лишь на границе твердая фаза – зона котектики).

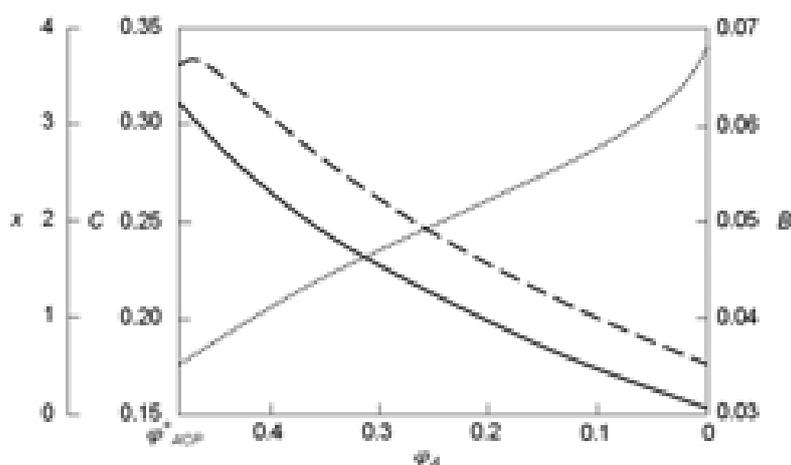


Рис. 2. Концентрации примеси $C(\varphi_A)$ (сплошная линия), $B(\varphi_A)$ (пунктирная линия) и координата $x(\varphi_A)$ (точечная линия, $x = z - Vt$, см) в основной двухфазной области. Теплофизические параметры расчетной системы приведены в табл. 1

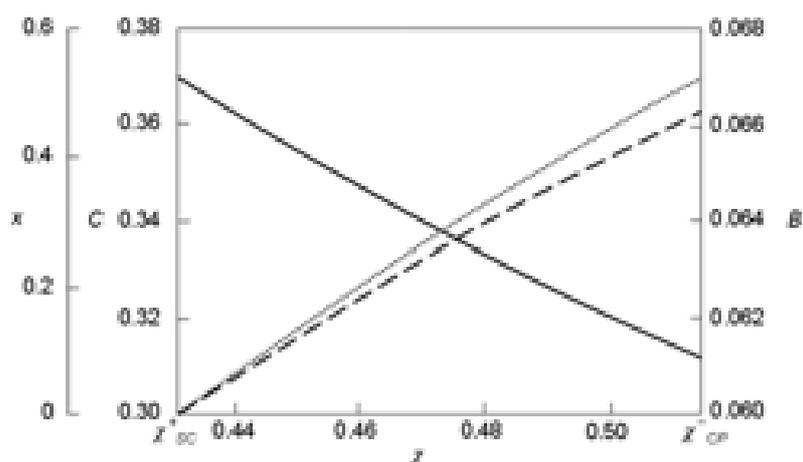


Рис. 3. Концентрации примеси $C(\chi)$ (сплошная линия), $B(\chi)$ (пунктирная линия) и координата $x(\chi)$ (точечная линия, $x = z - Vt$, см) в котектической двухфазной области. Теплофизические параметры расчетной системы приведены в табл. 1

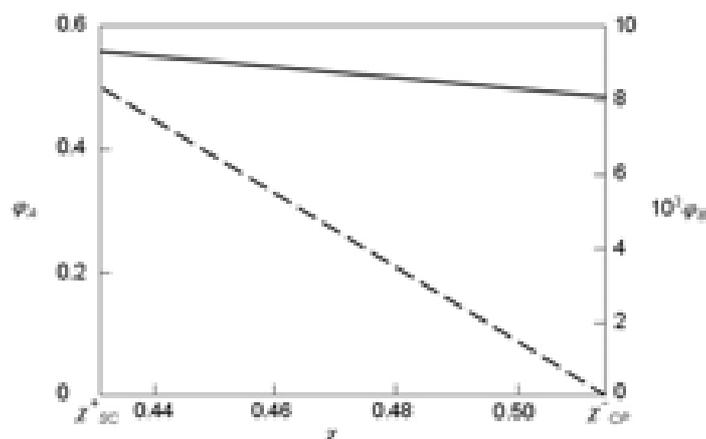


Рис. 4. Доли твердой фазы $\varphi_A(\chi)$ (сплошная линия) и $\varphi_B(\chi)$ (пунктирная линия) в котектической двухфазной области. Теплофизические параметры расчетной системы приведены в табл. 1

Таблица 1

Расчетные параметры трехкомпонентной системы $H_2O - KNO_3 - NaNO_3$ по данным работ [28] и [29] (B и C соответствуют $NaNO_3$ и KNO_3 на основе обозначений работы [29])

B_E	0,06
C_E	0,37
B_E^{AB}	0,10
B_∞	0,035
C_∞	0,152
T_E ($^{\circ}C$)	- 19
T_E^{AB} ($^{\circ}C$)	- 5
T_M ($^{\circ}C$)	0
κ ($cm^2 c^{-1}$)	$1,1 \cdot 10^{-3}$
D_B ($cm^2 c^{-1}$)	$4,89 \cdot 10^{-6}$
L_V/k_S ($c^{\circ}C cm^{-2}$)	$1,52 \cdot 10^5$
k_L/k_S	0,25
G_S ($^{\circ}C cm^{-1}$)	5
G_L ($^{\circ}C cm^{-1}$)	0,5

На рис. 5 изображены распределения концентраций примеси во всей области фазового перехода (при построении графиков параметры φ_A в основной зоне и χ в котектической зоне были исключены). Основной компонент примеси, имеющий концентрацию $C(x)$, монотонно убывает в регионах I и II вследствие вытеснения примеси растущей твердой фазой системы. В отличие от этой зависимости, имеющей традиционное поведение, концентрация примеси второго компонента $B(x)$ возрастает в зоне котектики, пересекает границу между регионами I и II, достигает максимума в основной двухфазной зоне, а затем убывает в этой зоне и в жидкой фазе, стремясь к исходной концентрации B_∞ . Такое, на первый взгляд необычное поведение концентрации примеси $B(x)$, объясняется

тем, что компонент B претерпевает фазовый переход в регионе I, а это приводит к уменьшению концентрации вблизи границы твердая фаза – область котектики. Отметим, что аналогичное поведение концентрации примеси $B(x)$ было получено при анализе нестационарной автомодельной кристаллизации в работах [30-34], а также в экспериментах [28]. Однако в этих работах точка максимума была найдена на границе регионов I и II. Причиной смещения максимума в регион II является то обстоятельство, что в работах [30-34] были использованы приближенные уравнения диффузии примеси Шейла [42; 43] (уравнения без диффузионных слагаемых). Поэтому смещение максимума в глубь основной двухфазной зоны объясняется влиянием диффузионного транспорта примеси $B(x)$ в реальной трехкомпонентной системе.

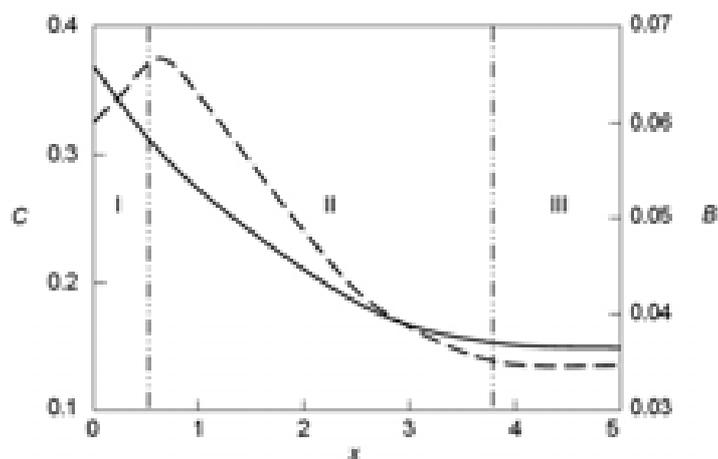


Рис. 5. Концентрации примеси C (сплошная линия) и B (пунктирная линия) в зависимости от пространственной координаты $x = z - Vt$, см. Котектическая зона, основная зона и жидкая фаза соответственно расположены в регионах I, II и III (регионы изображены вертикальными линиями), $\delta_C = 0,53$ см, $\delta = 3,79$ см

Рассмотренная в настоящей работе теория, описывающая вытягивание кристалла из расплава с постоянной скоростью кристаллизации (метод Чохральского), может также описывать и процессы медленного (а потому практически стационарного) затвердевания расплава на границе внутреннего (твердого) ядра Земли, ответственные за геодинамо [44-46]. Кроме того, найденные в настоящей работе аналитические решения позволяют исследовать динамическую устойчивость затвердевания трехкомпонентных систем (которая ответственна за слоистую ликвацию примеси) по аналогии с линейной и нелинейной теориями устойчивости, развитыми в работах [47-51], для затвердевания бинарных расплавов с областью фазового превращения.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-01-00137) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов В.Т., Виноградов В.В., Тяжелникова И.Л. Квазиравновесная теория двухфазной зоны и ее применение к затвердеванию сплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1977. Т. 5. С. 127-134.
2. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // Q. J. Mech. Appl. Math. 1983. Vol. 36. P. 505-539.
3. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. М.: Металлургия, 1987. 224 с.
4. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Macrokinetics of crystallization. New York; Wallingford: Begell House, 2001. 183 p.
5. Асеев Д.Л., Александров Д.В. Нелинейная динамика затвердевания бинарного расплава с неравновесной двухфазной зоной // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408. С. 609-613.
6. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Directional solidification of binary melts with a non-equilibrium mushy layer // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2006. Vol. 49. P. 4903-4909.