

Таким образом, результаты численных исследований показывают, что, как и в плоских прослойках [2, 3], особенностью конвекции в кольцевых пористых прослойках (по сравнению со случаем однородной среды) является более сильная зависимость среднего теплового потока через слой числа Рэлея и геометрии, а также существенно большая неравномерность распределения местных потоков тепла на границах области.

Авторы выражают благодарность В. Л. Мальтеру за предоставленные экспериментальные данные и полезные обсуждения результатов работы.

Поступила 16 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Combarrous M. Convection naturelle et convection mixte dans une couche poreuse horizontale. — «Revue generale de thermique», 1970, vol. 9, N 108, p. 1355—1376.
2. Власюк М. П., Полежаев В. И. Исследование переноса тепла при естественной конвекции в пористых материалах. — В кн.: Тепло- и массообмен. Т.1. Ч.2, Минск, изд. Ин-та тепло- и массообмена АН БССР, 1972.
3. Власюк М. П., Полежаев В. И. Естественная конвекция и перенос тепла в пористых материалах. Препринт № 77 ИПМ АН СССР, 1975.
4. Elder Y. W. Steady free thermal convection in a porous medium heated from below. — «J. Fluid. Mech.» 1976, vol. 27, pt 1, p. 29—48.
5. Мальтер В. Л., Антропова З. М., Петрова Л. В., Костенок О. М. Теплообмен в электрических печах сопротивления с высоким давлением газа. — В кн.: Исследования в области промышленного электронагрева. Вып. 4. М., «Энергия», 1970.
6. Мальтер В. Л., Морозов В. П., Пушкин А. Л., Костенок О. М. Расчет конвективного теплопереноса в футеровках печей с использованием коэффициента газопроницаемости. — В кн.: Электротехническая промышленность. Вып. 7 (143). М., Информэлектро, 1974.
7. Петражицкий Г. В., Бекнева Е. В., Брайловская В. А., Станкевич Н. М. Численное исследование течения и теплообмена при движении вязкого теплопроводного сжимаемого газа в горизонтальном кольцевом канале под действием массовых сил. — В кн.: Труды второй республиканской конференции по аэрогидромеханике, теплообмену, массообмену. Киев, изд. Киевск. ун-та, 1971.
8. Брайловская В. А., Петражицкий Г. Б. Тепловая ламинарная конвекция жидкости в кольцевой области при заданном потоке тепла. — ПМТФ, 1977, № 3.
9. Horton C. W., Rogers F. T. Convection currents in a porous medium. — «J. Appl. Phys.», 1945, vol. 16, p. 367—370.
10. Березин И. С., Жидков П. П. Методы вычислений. М., «Наука», 1966.

УДК 536.42+536.421+518.517

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Г. А. Черепанова

(Рига)

В работах [1, 2] разработан подход для аналитического описания кристаллизации бинарных систем. При этом диффузионные процессы у межфазной границы предполагались протекающими столь интенсивно, что концентрация в расплаве не зависела от локальной конфигурации границы раздела. Такое приближение физически обосновано, если процесс кристаллизации лимитируется его кинетической стадией. В случае, когда характерная скорость диф-

фузионного переноса вещества в концентрационном пограничном слое меньше максимально возможной скорости роста при заданных значениях температуры и концентрации компонент в ядре расплава, следует говорить о диффузионном режиме процесса кристаллизации. Скорость роста и структурные характеристики межфазной зоны определяются при этом диффузионным массопереносом к границе раздела, величиной концентрационного градиента, развивающегося вблизи нее.

Цель данной работы — аналитическое описание кристаллизации бинарных сплавов с учетом диффузии в расплаве. Из микроскопического рассмотрения кинетики элементарных процессов получена система конечно-разностных уравнений для диффузионного пограничного слоя вблизи поверхности растущей грани кристалла.

Рассмотрим решеточную модель системы бинарный кристалл — расплав. Предполагается, что атомы α - и β -компонент расположены в узлах решетки и принадлежат либо к жидкой, либо к твердой фазе. В каждом узле решетки находится лишь одна частица, их полное число равно N . Взаимодействие в системе описывается значениями эффективных энергий связи ближайших соседних твердых частиц $\varphi_{11}^{\alpha\alpha}$, $\varphi_{11}^{\alpha\beta}$, $\varphi_{11}^{\beta\beta}$; твердых частиц с жидкими $\varphi_{10}^{\alpha\alpha}$, $\varphi_{10}^{\beta\beta}$, $\varphi_{10}^{\alpha\beta}$, $\varphi_{01}^{\alpha\beta}$ и жидких частиц $\varphi_{00}^{\alpha\alpha}$, $\varphi_{00}^{\alpha\beta}$, $\varphi_{00}^{\beta\beta}$ (индекс 0 означает принадлежность частицы к жидкой фазе, индекс 1 — к твердой). Как и в [1, 2], конфигурация распределений атомов в системе задается набором параметров $\mathbf{g} = \begin{Bmatrix} \xi_j \\ \eta_j \end{Bmatrix}$. При этом $\eta_j = 1$, если в j -м узле решетки находится твердая частица, и $\eta_j = 0$, если — жидкая; ξ_j определяет сорт частицы в этом узле ($\xi_j = \alpha, \beta$). Обозначим через $\rho(\mathbf{g}, t)$ вероятность обнаружить систему в момент времени t в состоянии с конфигурацией распределения атомов \mathbf{g} . Временная эволюция функции распределения $\rho(\mathbf{g}, t)$ в нашей модели является результатом совершения элементарных событий переходов жидких частиц в твердое, твердых — в жидкое состояние и диффузионных обменов пар ближайших соседних частиц местами. Характерное время процесса τ выбирается достаточно малым, так что в течение его может произойти не более одного элементарного акта.

Кинетическое уравнение для $\rho(\mathbf{g}, t)$ представим в виде

$$(1) \quad \frac{\partial \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N; t)}{\partial t} = \\ = \sum_{i, \eta_i} W_{\eta_i \eta_i}^{\xi_i} \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_i, \eta_i'; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N, t) + \\ + \sum_{i, j \in i} W_{\xi_i \eta_i}^{\xi_j \eta_j} \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_j, \eta_j; \xi_i, \eta_i; \dots; \xi_N, \eta_N, t) - \\ - \left[\sum_{i, \eta_i} W_{\eta_i \eta_i}^{\xi_i} + \sum_{i, j \in i} W_{\xi_j \eta_j}^{\xi_i \eta_i} \right] \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N, t),$$

где $W_{\eta_i \eta_i}^{\xi_i}$ — частота перехода ξ_i -частицы в i -м узле из фазового состояния η_i' в η_i ; $W_{\xi_i \eta_j}^{\xi_j \eta_j}$ — частота диффузионного обмена местами ξ_i -частицы, находящейся в i -м узле в фазовом состоянии η_i , с частицей сорта ξ_j , находящейся в j -м узле в фазовом состоянии η_j . Суммирование в (1) производится по всем ближайшим к узлу i соседям j ($j \in i$), по всем узлам i решетки и по их фазовым состояниям η_i . Два первых члена в уравнении (1) описывают вероятность перехода какой-либо конфигурации распределения частиц в системе путем совершения одного элементарного акта в конфигурацию

$g = (\xi_1, \eta_1; \dots \xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; \dots \xi_N, \eta_N)$, два последних члена — вероятности обратных переходов за характерное время τ .

Условие детального равновесия позволяет выразить отношение частот переходов через равновесные функции распределения. Обозначим через $f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)$ вероятность в равновесном состоянии обнаружить систему с конфигурацией g , i -му узлу которой соответствует параметр $\begin{pmatrix} \xi_i \\ \eta_i \end{pmatrix}$, а j -му узлу ($j \in i$) — параметр $\begin{pmatrix} \xi_j \\ \eta_j \end{pmatrix}$. Из уравнения (1) имеем

$$(2) \quad \frac{W_{\eta_i \eta_i}^{\xi_i}}{\eta_i \eta_i} = \frac{f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)}{f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)}, \quad \frac{W_{\xi_i \eta_i}^{\xi_j \eta_j}}{\xi_i \eta_i} = \frac{f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)}{f(\xi_j, \eta_j; \xi_i, \eta_i)}$$

Для определения явного вида зависимостей $W_{\eta_i \eta_i}^{\xi_i}$, $W_{\xi_j \eta_j}^{\xi_i \eta_i}$ от локальной конфигурации распределения частиц учтем, что в равновесии

$$(3) \quad \frac{f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)}{f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)} = \frac{\exp[-H(\xi_1, \eta_1; \dots \xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; \dots \xi_N, \eta_N)/kT]}{\exp[-H(\xi_1, \eta_1; \dots \xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; \dots \xi_N, \eta_N)/kT]},$$

$$\frac{f(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j)}{f(\xi_j, \eta_j; \xi_i, \eta_i)} = \frac{\exp[-H(\xi_1, \eta_1; \dots \xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; \dots \xi_N, \eta_N)/kT]}{\exp[-H(\xi_1, \eta_1; \dots \xi_j, \eta_j; \xi_i, \eta_i; \dots \xi_N, \eta_N)/kT]}.$$

Термодинамический потенциал системы $\Phi(g)$ играет роль гамильтониана $H(g)$ для поля упорядочения g , $H(g)$ можно представить в виде

$$(4) \quad H(g) = \sum_{v, \eta} N_{\eta}^v \tilde{\mu}_{\eta}^v + \sum_v N_{10}^{v\eta} \omega_{10}^{v\eta} + \sum_{\eta, \eta'} \bar{N}_{\eta\eta'}^{\alpha\beta} \omega_{\eta\eta'}^{\alpha\beta} + TS,$$

где $\tilde{\mu}_{\eta}^v$ — химический потенциал чистой v -компоненты, находящейся в фазовом состоянии η ; N_{η}^v — полное число v — η -частиц; $\bar{N}_{\eta\eta'}^{\alpha\beta}$ — число связей ближайших соседних частиц сорта v и ξ , принадлежащих фазовым состояниям η и η' соответственно; $\omega_{\eta\eta'}^{\alpha\beta}$ — теплоты смешения компонент $\omega_{\eta\eta'}^{\alpha\beta} = \varphi_{\eta\eta'}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2}(\varphi_{\eta\eta}^{\alpha\beta} + \varphi_{\eta'\eta'}^{\alpha\beta})$. Последний член в (4) описывает конфигурационную часть энтропии системы. Если не учитывать процессов диффузии в твердой фазе, предполагая, что их характерные времена много больше характерных времен, связанных со скоростью роста и диффузией в жидкой фазе, конфигурационная часть энтропии будет равна энтропии смешения расплава. В одночастичном приближении (условие полного перемешивания)

$$(5) \quad S = N_0^{\alpha} \ln c_0^{\alpha} + N_0^{\beta} \ln c_0^{\beta},$$

где $c_0^{\alpha} = N_0^{\alpha}/N$ — концентрация α -частиц в расплаве; N — полное число частиц в системе. Химические потенциалы компонент твердой и жидкой фаз определим как среднее по ансамблю изменение гамильтониана в процессе фазового перехода

$$(6) \quad \mu_1^v = \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial N_1^v} \right)_{N_0^{\xi}, N_1^{\xi}, N_0^v} \right\rangle,$$

$$\mu_0^v = \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial N_0^v} \right)_{N_0^{\xi}, N_1^{\xi}, N_1^v} \right\rangle \quad (\xi \neq v).$$

С учетом (6)

$$\Delta\mu^{\nu} = \mu_0^{\nu} - \mu_1^{\nu} = \langle H(N_0^{\xi}, N_1^{\xi}, N_0^{\nu} + 1, N_1^{\nu} - 1) - H(N_0^{\xi}, N_1^{\xi}, N_0^{\nu}, N_1^{\nu}) \rangle \quad (\xi \neq \nu).$$

В случае роста устойчивых кристаллических граней в стационарном режиме $\Delta\mu^{\nu}$ имеет смысл разности химических потенциалов объемных фаз, так как среднее изменение поверхностной энергии

$$(7) \quad \langle \Delta H \text{ surf} \rangle = \left\langle \Delta \left(\sum_{\nu, \xi} N_{10}^{\nu\xi} \omega_{10}^{\nu\xi} \right) \right\rangle = 0.$$

В результате, используя (4), (6), (7), имеем

$$\Delta\mu^{\nu} = \Delta\tilde{\mu}^{\nu} + \gamma_0^{\nu} \omega_{00}^{\alpha\beta} - \gamma_1^{\nu} \omega_{11}^{\alpha\beta} + T \langle (\partial S / \partial N_0^{\nu}) - (\partial S / \partial N_1^{\nu}) \rangle.$$

Здесь γ_{η}^{ν} — структурный фактор η -фазы, описывающий степень ее ближнего порядка:

$$\gamma_{\eta}^{\nu} = \left\langle \left(\frac{\partial N_{\eta\eta}^{\alpha\beta}}{\partial N_{\eta}^{\nu}} \right) \right\rangle.$$

В приближении (5) получаем обычное выражение для разностей химических потенциалов:

$$(8) \quad \Delta\mu^{\nu} = \Delta\tilde{\mu}^{\nu} + l c_0^{\nu} \omega_{00}^{\alpha\beta} - \gamma_1^{\nu} \omega_{11}^{\alpha\beta} + T \ln c_0^{\nu},$$

$$\Delta\tilde{\mu}^{\nu} = \frac{\tilde{L}^{\nu}}{k\tilde{T}_{eq}^{\nu}} \frac{T_{eq}^{\nu} - T}{T},$$

где \tilde{T}_{eq}^{ν} — температура плавления; $\tilde{L}^{\nu} = (l/2) (\varphi_{00}^{\nu\nu} - \varphi_{11}^{\nu\nu})$ — теплота перехода чистой ν -компоненты; l — координационное число. В случае кристаллизации из растворов более удобна другая форма представления уравнения (8):

$$\Delta\mu^{\nu} = \Delta\mu_0^{\nu} + \Delta\mu_1^{\nu}, \quad \Delta\mu_1^{\nu} = \omega_{11}^{\alpha\beta} [(\gamma_1^{\nu})_{eq} - \gamma_1^{\nu}],$$

согласно которой пересыщение системы (движущая сила процесса кристаллизации $\Delta\mu^{\nu}$) равно сумме пересыщения жидкой $\Delta\mu_0^{\nu}$ и твердой $\Delta\mu_1^{\nu}$ фаз. При этом параметр γ_1^{ν} характеризует степень пересыщения кристалла, связанную с разупорядочением его структуры в процессе роста.

Учитывая (3), (4), вместо уравнений (2) получаем

$$(9) \quad \frac{W_{01}^{\xi i}}{W_{10}^{\xi i}} = \exp \left[- \frac{1}{kT} \sum_{\nu, \eta'} l_{\eta'}^{\xi i \nu} (\varphi_{0\eta'}^{\xi i \nu} - \varphi_{1\eta'}^{\xi i \nu}) + \theta_{\xi i} \right], \quad \sum_{\nu, \eta'} l_{\eta'}^{\xi i \nu} = l;$$

$$(10) \quad \frac{W_{\alpha_i 0}^{\beta j 0}}{W_{\beta_j 0}^{\alpha_i 0}} - \frac{f(\alpha_i, 0; \beta_j, 0)}{f(\beta_j, 0; \alpha_i, 0)} = \exp \left[\frac{(l-1-l_0^{\alpha_i \alpha} - l_0^{\beta_j \beta}) (\varphi_{00}^{\alpha\alpha} + \varphi_{00}^{\beta\beta} - 2\varphi_{00}^{\alpha\beta})}{kT} - \frac{l_1^{\alpha_i \alpha} (\varphi_{01}^{\alpha\alpha} + \varphi_{00}^{\beta\beta} - \varphi_{01}^{\beta\alpha} - \varphi_{00}^{\alpha\beta})}{kT} - \frac{l_1^{\alpha_i \beta} (\varphi_{01}^{\alpha\beta} + \varphi_{00}^{\beta\beta} - \varphi_{01}^{\beta\beta} - \varphi_{00}^{\alpha\beta})}{kT} - \frac{l_1^{\beta_j \beta} (\varphi_{01}^{\beta\beta} + \varphi_{00}^{\alpha\alpha} - \varphi_{01}^{\alpha\beta} - \varphi_{00}^{\alpha\beta})}{kT} - \frac{l_1^{\beta_j \alpha} (\varphi_{01}^{\beta\alpha} + \varphi_{00}^{\alpha\alpha} - \varphi_{01}^{\alpha\alpha} - \varphi_{00}^{\alpha\beta})}{kT} \right],$$

где $\theta_{\xi_i} = \Phi_i^{\xi_i} - \Phi_0^{\xi_i}$, $z_{\eta'}^{\xi_i \nu}$ — число ближайших к частице ξ_i , расположенной в узле i , соседей сорта ν , находящихся в фазовом состоянии η' . Положим в дальнейшем $\Phi_{01}^{\xi_i \nu} = \Phi_{00}^{\xi_i \nu}$. Тогда

$$\frac{W_{\alpha;0}^{\beta j 0}}{W_{\beta;0}^{\alpha i 0}} = \exp \left[(l - 1 - l_0^{\alpha i \alpha} - l_1^{\alpha i \alpha} - l_0^{\beta j \beta} - l_1^{\beta j \beta} (\Phi_{00}^{\alpha \alpha} + \Phi_{00}^{\beta \beta} - 2\Phi_{00}^{\alpha \beta})) / kT \right]$$

определяется лишь одним энергетическим параметром — теплотой смешения жидкой фазы. Если ближний порядок распределения компонент в расплаве несуществен, частоты диффузионных переходов можно считать не зависящими от числа ближайших соседей и

$$(11) \quad W_{\alpha;0}^{\beta j 0} = W_{\beta;0}^{\alpha i 0} = W_{\beta}^{\alpha}$$

для любой пары i, j жидких узлов. Будем полагать справедливым (11) также в общем случае, опираясь на экспериментальные данные, согласно которым коэффициент диффузии по порядку величины не зависит от типа системы, составляя $\sim 10^{-5}$ см²/с. Можно надеяться, что приближение (11) не повлияет существенным образом и на количественные результаты расчетов. Отношение частот переходов (9) из одной фазы в другую с учетом $\Phi_{01}^{\xi_i \nu} = \Phi_{00}^{\beta \nu}$ имеет вид

$$(12) \quad \frac{W_{01}^{\xi_i i}}{W_{10}^{\xi_i i}} = \exp \left[- \frac{l_1^{\xi_i i \alpha} \Phi_{\xi_i i \alpha} + l_1^{\xi_i i \beta} \Phi_{\xi_i i \beta}}{kT} + \theta_{\xi_i} \right],$$

$$\Phi_{\xi_i \nu} = \Phi_{00}^{\xi_i \nu} - \Phi_{11}^{\xi_i \nu}.$$

Как и в [1, 2], для нахождения явного вида $W_{01}^{\xi_i i}$, $W_{10}^{\xi_i i}$ примем, что энергия активации присоединения жидкой частицы к кристаллу не зависит от локальной конфигурации распределения компонент. Тогда, если сорт присоединяющейся частицы определен,

$$(13) \quad W_{10}^{\alpha} = W_{10}^{\beta} = \omega \exp \left(- \frac{u}{kT} \right) = W_{10}$$

(ω — частотный фактор). Таким образом, соотношения (11) — (13) задают все частотные характеристики элементарных процессов в термодинамически равновесной системе. В дальнейшем предполагается, что эти соотношения сохраняют свой вид и для неравновесных систем.

Уравнение (1) будем решать в двухчастичной аппроксимации функции распределения, которую можно связать с параметрами ближнего порядка. Для этого введем в рассмотрение концентрации твердо-твердых $c_{11}^{\nu \gamma}(i, k)$, твердо-жидких $c_{10}^{\nu \gamma}(i, k)$ и жидко-жидких $c_{00}^{\nu \gamma}(i, k)$ связей ближайших соседей в решетке ($\nu, \gamma = \alpha, \beta$)

$$c_{11}^{\nu \gamma}(i, k) = \sum_{\mathbf{g}} \eta_i \eta_k \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} \rho(\mathbf{g}, t) = \sum_{\eta_i, \xi_i, \eta_k, \xi_k} \eta_i \eta_k \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t),$$

$$c_{01}^{\nu \gamma}(i, k) = \sum_{\eta_i, \xi_i, \eta_k, \xi_k} (1 - \eta_i) \eta_k \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t),$$

$$c_{00}^{\nu \gamma}(i, k) = \sum_{\eta_i, \xi_i, \eta_k, \xi_k} (1 - \eta_i) (1 - \eta_k) \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t).$$

Здесь $\rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k, t)$ — двухчастичная функция распределения,

$$\sum_{\nu, \gamma, \eta, \eta'} c_{\eta\eta'}^{\nu\gamma}(i, k) = 1.$$

Умножая левую и правую часть уравнения (1) на $\eta_i \eta_k \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma}$ и производя суммирование по всем конфигурациям, получаем

$$(14) \quad \frac{dc_{ii}^{\nu\gamma}(i, k)}{dt} = \sum_{\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k} \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} \left\{ \sum_{j \in i} (1 - 2\eta_i) \eta_k W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} \rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t) + \right. \\ \left. + \sum_{j \in k} (1 - 2\eta_k) \eta_i W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k} \rho^{(7)}(\xi_k, \eta_k; t) \right\}.$$

Аналогично

$$\frac{dc_{01}^{\nu\gamma}(i, k)}{dt} = \sum_{\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k} \delta_{\xi_k \nu} \left\{ \sum_{j \in i} [\delta_{\xi_i \nu} (2\eta_i - 1) \eta_k W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} \rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t) + \right. \\ \left. + \delta_{\xi_j \nu} (1 - \eta_j) - \delta_{\xi_i \nu} (1 - \eta_i) \eta_k W_{\xi_j \eta_j}^{\xi_i \eta_i} \rho^{(3)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t)] + \right. \\ (15) \quad \left. + \sum_{j \in k} \delta_{\xi_i \nu} (1 - \eta_i) (1 - 2\eta_k) W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k} \rho^{(7)}(\xi_k, \eta_k; t) \right\};$$

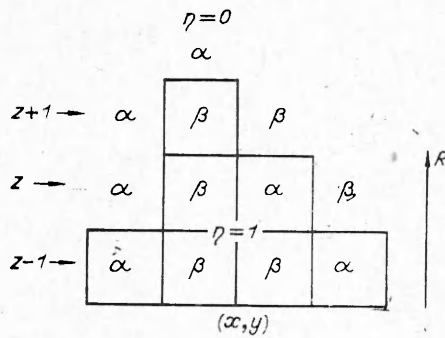
$$\frac{dc_{00}^{\nu\gamma}(i, k)}{dt} = \sum_{\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k} \left\{ \sum_{j \in i} \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} (2\eta_i - 1) (1 - \eta_k) W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} \rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t) + \right. \\ \left. + \sum_{j \in k} \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma} (1 - \eta_i) (2\eta_k - 1) W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k} \rho^{(7)}(\xi_k, \eta_k; t) + \right. \\ (16) \quad \left. + \sum_{j \in i, j \neq k} [\delta_{\xi_j \nu} (1 - \eta_j) - \delta_{\xi_i \nu} (1 - \eta_i)] \delta_{\xi_k \gamma} (1 - \eta_k) W_{\xi_j \eta_j}^{\xi_i \eta_i} \rho^{(3)} \times \right. \\ \left. \times (\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t) + \sum_{j \in k, j \neq i} [\delta_{\xi_j \nu} (1 - \eta_j) - \delta_{\xi_k \nu} (1 - \eta_k)] \delta_{\xi_i \gamma} (1 - \right. \\ \left. - \eta_i) W_{\xi_j \eta_j}^{\xi_k \eta_k} \rho^{(3)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t) + (\delta_{\xi_k \nu} \delta_{\xi_i \gamma} - \delta_{\xi_i \nu} \delta_{\xi_k \gamma}) (1 - \eta_i) \times \right. \\ \left. \times (1 - \eta_k) W_{\xi_k \eta_k}^{\xi_i \eta_i} \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t) \right\},$$

где $\rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t)$ — семичастичная функция распределения с центральным узлом i и l ближайшими к нему соседями $j \in i$; $\rho^{(3)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t)$ — трехчастичная функция распределения, причем узел j здесь является ближайшим соседом с узлом i , если $j \neq k$, и с узлом k , если $j \neq i$. Двухчастичную аппроксимацию функций распределения введем в суперпозиционном приближении

$$(17) \quad \rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t) = \rho^{(i)}(\xi_i, \eta_i; t) \prod_{j=1}^l \frac{\rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; t)}{\rho^{(1)}(\xi_i, \eta_i; t)}, \quad j \in i,$$

$$\rho^{(3)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t) = \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; t) \frac{\rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t)}{\rho^{(1)}(\xi_i, \eta_i; t)}, \quad j \in i,$$

$$\rho^{(3)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t) = \rho^{(2)}(\xi_k, \eta_k; \xi_j, \eta_j; t) \frac{\rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t)}{\rho^{(1)}(\xi_k, \eta_k; t)}, \quad j \in k.$$



Ф и г. 1

Подставляя (17) в (14) — (16) и производя суммирование по всем конфигурациям, получим систему уравнений, описывающих эволюцию параметров ближнего, а следовательно, и параметров дальнего порядка $c_n^{\nu\nu} = \sum_{\nu, \nu'} c_{n, \nu'}^{\nu\nu}$ со временем.

Для простоты рассмотрим кристаллизацию бинарного сплава в простую кубическую решетку ($l = 6$). Разрез системы кристалл — расплав представлен на фиг. 1 (R — скорость кристаллизации). Разделим

межфазную зону и прилегающий к ней объем твердой и жидкой фаз на атомные слои, параллельные xy -плоскости. Ось z соответствует направлению роста грани (001), а целочисленные координаты вдоль оси z определяют номер слоя. Каждый слой будем характеризовать концентрациями твердо-твердых $c_{11}^{\nu\nu}(z)$, твердо-жидких $c_{10}^{\nu\nu}(z)$, жидко-жидких $c_{00}^{\nu\nu}(z)$ связей ближайших соседей всех сортов в xy -плоскости, а также концентрациями твердо-твердых $c_{11}^{\nu\nu}(z, z-1)$, твердо-жидких $c_{01}^{\nu\nu}(z, z-1)$ и жидко-жидких $c_{00}^{\nu\nu}(z, z-1)$ связей вдоль направления роста. Полностью жидкой фазе соответствует $z \rightarrow \infty$, полностью твердой — $z \rightarrow -\infty$. Пусть xyz — целочисленные координаты, определяющие положение узла решетки в слое; $\eta_{xyz} = 1$, если в узле с координатами xy слоя z находится твердая, и $\eta_{xyz} = 0$, если в узле — жидкая частица. Ограничимся рассмотрением состояний системы, соответствующих конфигурациям межфазной границы без нависаний. Это означает, что в атомном столбце по направлению скорости роста v лишь один твердый атом имеет под собой соседа, принадлежащего жидкости. С учетом этого

$$(18) \quad W_{10}^{\xi xyz} = W_{i_0} \eta_{xy, z-1} (1 - \eta_{xyz}).$$

Поскольку диффузия учитывается лишь в расплаве,

$$(19) \quad W_{\xi k}^{\xi i} = (\delta_{\xi i \alpha} \delta_{\xi k \beta} + \delta_{\xi i \beta} \delta_{\xi k \alpha}) (1 - \eta_i) (1 - \eta_k) W_{\beta}^{\alpha}.$$

Таким образом, задача сводится к получению с учетом (14)–(19) системы двадцати восьми конечно-разностных уравнений относительно двадцати четырех концентраций связей ближайших соседей $c_{\eta\eta'}^{\nu\nu}(z)$, $c_{\eta\eta'}^{\nu\nu}(z, z-1)$ и четырех концентраций частиц $c_{\eta}^{\nu}(z)$, из которых лишь четырнадцать являются линейно-независимыми. Выберем в качестве их $c_{11}^{\alpha\alpha}(z, z-1)$, $c_{11}^{\beta\beta}(z, z-1)$, $c_{01}^{\alpha\alpha}(z, z-1)$, $c_{01}^{\alpha\beta}(z, z-1)$, $c_{00}^{\alpha\alpha}(z, z-1)$, $c_{11}^{\alpha\alpha}(z)$, $c_{11}^{\beta\beta}(z)$, $c_{11}^{\alpha\beta}(z)$, $c_{01}^{\alpha\alpha}(z)$, $c_{01}^{\beta\beta}(z)$, $c_{00}^{\alpha\alpha}(z)$, $c_{00}^{\beta\beta}(z)$, $c_1^{\alpha}(z)$, $c_1^{\beta}(z)$. Производя усреднение в (9)–(11) в двухчастичной аппроксимации функции распределения, имеем

$$(20) \quad \begin{aligned} dc_{\eta\eta'}^{\nu\nu}(z, z-1)/dt = & [c_{01}^{\nu\nu}(z+1, z) Q_{\nu\nu}(z, z-1) Q_{\nu}^{\xi}(z) - \\ & - c_{01}^{\nu\nu}(z, z-1)] \delta_{\eta'1} (\delta_{\eta 0} - \delta_{\eta 1} \delta_{\nu\nu}) W_{i_0}^{\nu} - \{c_{01}^{\nu\nu}(z, z-1) Q_{\nu}(z-1, z-2) Q_{\nu}^{\xi} \times \\ & \times (z-1) - c_{00}^{\nu\nu}(z, z-1) c_{01}^{\nu\nu S}(z-1, z-2) [c_0^{\nu}(z-1)]^{-1}\} \times \\ & \times \delta_{\eta 0} (\delta_{\eta'1} - \delta_{\eta'0} \delta_{\nu\nu}) W_{i_0}^{\nu} + \{c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z, z-1) [c_{\eta}^{\mu}(z)]^{-1} [c_{\eta\eta}^{\mu\nu}(z+1, z) + \\ & + 2c_{\eta\eta}^{\mu\nu}(z)] - c_{\eta\eta'}^{\nu\nu}(z, z-1) [c_{\eta}^{\nu}(z)]^{-1} [c_{\eta\eta}^{\mu\nu}(z+1, z) + 2c_{\eta\eta}^{\mu\nu}(z)]\} \delta_{\eta 0} (\delta_{\eta'0} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta_{\eta'1}) (1 - \delta_{\mu\nu}) W_{\beta}^{\alpha} + \{c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z, z-1) [c_{\eta'}^{\mu}(z-1)]^{-1} [c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z-1, z-2) + \\
& + 2c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z-1)] - c_{\eta\eta'}^{\nu\gamma}(z, z-1) [c_{\eta'}^{\nu}(z-1)]^{-1} [c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z-1, z-2) + \\
& + 2c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z-1)]\} \delta_{\eta_0} \delta_{\eta'0} (1 - \delta_{\mu\nu}) W_{\beta}^{\alpha}; \\
(21) \quad \frac{dc_{\eta\eta'}^{\nu\gamma}(z)}{dt} = & \psi \left[\begin{pmatrix} \nu \\ \eta \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \gamma \\ \eta' \end{pmatrix} \right] + \psi \left[\begin{pmatrix} \gamma \\ \eta' \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \nu \\ \eta \end{pmatrix} \right], \psi \left[\begin{pmatrix} \nu \\ \eta \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \gamma \\ \eta' \end{pmatrix} \right] = \\
= & c_{0i}^{\nu\gamma}(z, z-1) [c_0^{\nu}(z)]^{-1} [c_{0i}^{\nu\gamma}(z) \delta_{\eta'1} f_1 + c_{00}^{\nu\gamma}(z) \delta_{\eta'0} f_2] W_{10}^{\nu} + \\
& + c_{0i}^{\nu\gamma}(z+1, z) [c_1^{\nu}(z)]^{-1} Q_{\nu}(z, z-1) Q_{\nu}^3(z) [c_{10}^{\nu\gamma}(z) \delta_{\eta'0} f_3 + \\
& + c_{1i}^{\nu\gamma}(z) \delta_{\eta'1} \exp(-\Phi_{\nu\gamma}/kT) f_4] W_{10}^{\nu} + \{c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z) [4c_{\eta}^{\mu}(z)]^{-1} \times \\
& \times [3c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z) + 2c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z, z-1) + 2c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z+1, z)] [2\delta_{\eta'1} + (4-3\delta_{\nu\gamma}) \delta_{\eta'0}] - \\
& - c_{\eta\eta'}^{\nu\gamma}(z) [2c_{\eta}^{\nu}(z)]^{-1} [3c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z) + 2c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z, z-1) + 2c_{\eta\eta'}^{\mu\nu}(z+1, z)] \delta_{\eta_0} (\delta_{\eta'0} + \\
& + \delta_{\eta'1})\} (1 - \delta_{\mu\nu}) W_{\beta}^{\alpha},
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
f_1 &= \delta_{\eta_1} (2 - \delta_{\nu\gamma}) 2^{-1} - \delta_{\eta_0}; \quad f_2 = \delta_{\eta_1} (1 + \delta_{\nu\gamma}) - \delta_{\eta_0}; \\
f_3 &= \delta_{\eta_0} (2 - \delta_{\nu\gamma}) 2^{-1} - \delta_{\eta_1}; \quad f_4 = \delta_{\eta_0} (1 + \delta_{\nu\gamma}) - \delta_{\eta_1}; \\
Q_{\nu\gamma}(z, z-1) &= c_{1i}^{\nu\gamma}(z, z-1) [c_1^{\nu}(z)]^{-1} \exp(-\Phi_{\nu\gamma}/kT + \theta_{\nu}); \\
Q_{\nu}(z, z-1) &= Q_{\nu\alpha}(z, z-1) + Q_{\nu\beta}(z, z-1); \\
Q_{\nu}(z) &= c_{1i}^{\nu\gamma}(z) [c_1^{\nu}(z)]^{-1} \exp(-\Phi_{\nu\gamma}/kT) + \\
& + c_{1i}^{\alpha\beta}(z) [2c_{1i}^{\alpha\beta}(z)]^{-1} \exp(-\Phi_{\alpha\beta}/kT) + c_{10}^{\nu\gamma}(z) [2c_1^{\nu}(z)]^{-1}; \\
c_{0\eta}^{\nu} &= c_{0\eta}^{\alpha\nu} + c_{0\eta}^{\beta\nu}; \quad c_{1\eta}^{\nu} = c_{1\eta}^{\alpha\nu} + c_{1\eta}^{\beta\nu}.
\end{aligned}$$

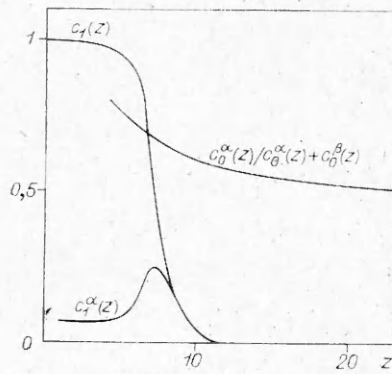
Остальные концентрации находятся из условий баланса

$$\begin{aligned}
c_1^{\gamma}(z) &= c_{0i}^{\gamma\nu}(z+1, z) + c_{1i}^{\gamma\nu}(z+1, z) + c_{1i}^{\gamma\alpha}(z+1, z) = \\
& = c_{1i}^{\gamma\alpha}(z, z-1) + c_{1i}^{\gamma\beta}(z, z-1) = c_{1i}^{\gamma\nu}(z) + [c_{1i}^{\gamma\nu}(z) + c_{10}^{\gamma\nu}(z)]/2 \quad (\gamma \neq \nu), \\
(23) \quad c_0^{\nu}(z) &= c_{00}^{\nu\alpha}(z+1, z) = c_{00}^{\nu\gamma}(z, z-1) + c_{0i}^{\nu\alpha}(z, z-1) + c_{0i}^{\nu\beta}(z, z-1) = \\
& = c_{00}^{\nu\alpha}(z) + [c_{00}^{\nu\alpha}(z) + c_{0i}^{\nu\alpha}(z) + c_{0i}^{\nu\beta}(z)]/2.
\end{aligned}$$

Скорость движения межфазной границы определим в виде

$$R = \sum_z \sum_{\nu} [dc_1^{\nu}(z)/dt] W_{10}^{-1}.$$

На фиг. 2 даны полное сечение твердой фазы в двухфазной зоне $c_1(z) = c_1^{\alpha}(z) + c_1^{\beta}(z)$, распределения концентраций $c_1^{\alpha}(z)$ и $c_0^{\alpha}(z)/[c_0^{\alpha}(z) + c_0^{\beta}(z)]$ по атомным слоям для значения концентрации α -компоненты в ядре расплава $c_0^{\alpha}(z)|_{z=\delta} = 0,25$. Толщина диффузионного слоя для рассмотренного модельного примера $\delta = 4$. Отсчитывалась она от атомного слоя, в котором $c_1^{\alpha}(z) + c_1^{\beta}(z) = 0$. Результаты получены для бинарной системы эвтектического типа [1, 2] со следующими значениями параметров: $\Phi_{\alpha\alpha} = 300$ кал/моль, $\Phi_{\alpha\beta} = 200$ кал/моль, $\Phi_{\beta\beta} = 1500$ кал/моль, $\theta_{\alpha} = 1$, $\theta_{\beta} = 3$, $W_{\beta}^{\alpha} = W_{10}$. Результаты указывают на сильную зависимость структуры межфазной зоны, концентрационного градиента в расплаве и скорости кристаллизации от величины коэффициента диффузии W_{β}^{α} .



Фиг. 2

Следует отметить интересную особенность динамики структурообразования твердой фазы бинарных систем. На кривой $c_1^\alpha(z)$ (см. фиг. 2) обнаруживается немонотонная зависимость от z , соответствующая тому, что по мере кристаллизации некоторого фиксированного атомного слоя скорость заполнения его α -частицами положительна, пока $c_1^\alpha(z) + c_1^\beta(z) \leq 0,7$, и отрицательна, когда сечение твердой фазы превышает величину 0,7. Эффект немонотонности возрастает по мере увеличения скачка концентраций компонент на кинетической фазовой диаграмме.

В одночастичной аппроксимации функции распределения в качестве пиковых функций остаются лишь концентрации компонент $c_n^\nu(z)$, причем $\sum_{\nu,n} c_n^\nu(z) = 1$. В работах [4, 2] показано, что одночастичная аппроксимация может быть использована для регулярных сплавов [3, 4], для которых ближним порядком в твердой фазе можно пренебречь.

Таким образом, система уравнений (20) — (22) дает решение задачи диффузионного пограничного слоя без дополнительных искусственных предположений о виде граничных условий на межфазной границе, свойственной задаче Стефана. Предложенный подход позволяет не только проанализировать зависимость концентрационных градиентов в расплаве от скорости роста, но и самосогласованным образом описать кинетику формирования структуры кристаллической фазы. Вдали от межфазной границы, где $c_1^\alpha(z) + c_1^\beta(z) \equiv 0$, в одночастичной аппроксимации функции распределения уравнения (20) — (22) аппроксимируют в центральных разностях обычное уравнение диффузии в расплаве

$$\frac{dc_n^\alpha(z)}{dz} = [c_0^\alpha(z+1) + c_0^\alpha(z-1) - 2c_0^\alpha(z)] W_\beta^\alpha.$$

Аналитическое описание, представленное в данной работе, может быть использовано и для случая кристаллизации из растворов. Расчет на ЭВМ проведен Г. Т. Гидрихсоном.

Поступила 27 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Черепанова Т. А. Кинетика кристаллизации многокомпонентных сплавов. — «Докл. АН СССР», 1978, т. 283, № 1.
2. Черепанова Т. А. Кинетика фазовых превращений бинарный расплав — кристалл. — ПМТФ, 1978, № 5.
3. Cherepanova T. A., Shirin A. V., Borisov V. T. Computer simulation of crystal growth from solution. — In: Industrial crystallization. N. Y., Plenum Publishing Comp., 1976, с. 113—121.
4. Черепанова Т. А., Ширин А. В., Борисов В. Т. Моделирование роста бинарного кристалла на ЭВМ. — «Кристаллография», 1977, т. 2, с. 260—267.