

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов Л. П. и Симонова Ю. Н. Измерение теплопроводности металлов при высоких температурах. I. Теплофизика высоких температур, 1964, т. 2, № 1, стр. 3.
2. Филиппов Л. П. и Симонова Ю. Н. Измерение теплопроводности металлов при высоких температурах. II. Теплофизика высоких температур, 1964, т. 2, № 2, стр. 188.
3. Тимрот Д. Л. и Пелецкий В. Э. Применение электронного обогрева в исследовании коэффициента теплопроводности тугоплавких сплавов и соединений. Теплофизика высоких температур, 1963, т. 1, № 2, стр. 168.
4. Osborn R. H. Thermal Conductivities of Tungsten and Molybdenum at Incandescent Temperatures. J. Opt. Soc. America, 1941, vol. 31, p. 428.
5. Worthing A. I. The Thermal Conductivities of Tungsten, Tantalum and Carbon at Incandescent Temperatures by an Optical Pyrometer Method. Phys. Rev., 1914, vol. 4, p. 535.
6. Гуменюк В. С., Иванов В. Е., Лебедев В. В. Определение теплопроводности металлов при температурах выше 1000° С. Сб. «Тепло- и массоперенос», т. I, Минск, 1962.
7. Allen R. D., Glasier L. F., Jordan P. L. Spectral Emissivity, Total Emissivity and Thermal Conductivity of Molybdenum, Tantalum and Tungsten. J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, p. 8.
8. Cutler M., Cheney G. T. Measurement of Thermal Conductivity of Electrical Conductors at High Temperatures. J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, p. 1714.

К КИНЕТИКЕ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Н. М. Бузнецов (Москва)

Перегретый кристалл термодинамически устойчив относительно малых возмущений в его объеме. Однако экспериментальное осуществление перегрева затруднено тем, что имеется большое возмущение термодинамического состояния кристалла со стороны поверхности (которая, как правило, смачивается жидкой фазой того же вещества [1, 2]). Это возмущение, разумеется, нельзя устранить при сколь угодно медленном нагревании. Перегрев кристалла возможен только в динамических условиях — в тех случаях, когда время нагревания меньше времени установления фазового равновесия. Это условие в принципе может выполняться при быстром объемном выделении тепла, например, при ударном сжатии вещества.

Ниже рассматривается время плавления быстро нагретого поликристаллического твердого тела. Предполагается, что температура плавления T_* и теплота плавления q в процессе установления фазового равновесия не изменяются, что, вообще говоря, справедливо только при постоянном давлении.

В релаксационной зоне фазового перехода в ударной волне давление P изменяется на некоторую величину ΔP , которая, однако, обычно удовлетворяет условию $P^{-1}\Delta P \ll 1$ (исключение составляет случай, когда ударная адиабата и кривая плавления пересекаются под малым углом). Изменение T_* при этом составляет по порядку величины [3]

$$\frac{\Delta T_*}{T_*} \sim \frac{n-1}{n} \frac{\Delta P}{P + \pi} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta T_*}{T_*} \ll 1, \quad \frac{\Delta q}{q} \ll 1$$

При этом учитывалось, что $n > 1$, $\pi \sim 10^4 - 10^5 \text{ атм}$. Вследствие этого при решении уравнения теплопроводности можно принять $T_* = \langle T_* \rangle$, $q = \langle q \rangle$, где $\langle T_* \rangle$ и $\langle q \rangle$ — средние значения T_* и q в релаксационной зоне.

Второе предположение состоит в том, что очагами плавления являются только поверхности монокристаллов. Такое предположение не ограничивает общности рассмотрения, если монокристаллы достаточно малы для того, чтобы процесс плавления закончился раньше, чем образуются зародыши жидкой фазы в объеме монокристалла.

Поскольку, однако, кинетика объемного образования зародышей и количественный критерий малости кристалла в указанном выше смысле здесь не рассматриваются, то приводимую далее оценку следует рассматривать как оценку верхней границы времени плавления τ монокристаллов произвольных размеров. Процессы, происходящие на поверхности плавления, можно в определенных пределах перегрева, до тех пор, пока скорость плавления лимитируется теплопроводностью, считать безынерционными¹. Границы применимости такого рассмотрения обсуждаются в дальнейшем.

¹ Исключение составляют случаи аномально медленной кинетики поверхностного плавления, характерной для веществ, жидкая фаза которых является стеклообразной и отличается чрезвычайно большой вязкостью. Такие вещества могут быть значительно перегреты тепловым потоком с поверхности [4].

Если интенсивность ударной волны достаточна для плавления лишь небольшой части монокристалла, то положение поверхности твердой фазы в процессе плавления можно считать неизменным, и τ определяется временем выравнивания температуры T монокристалла, поверхность которого поддерживается при $T = T_*$, а начальная температура равна $T_0 > T_*$. Время выравнивания температуры, которое зависит от формы монокристалла, по порядку величины (например, для сферической или кубической формы [5]) равно

$$\tau \approx 0.1 a^2 / \kappa \quad (1)$$

Здесь a — линейный размер монокристалла, κ — коэффициент температуропроводности. Согласно (1), ширина релаксационной зоны ударной волны, имеющей массовую скорость U относительно фронта, составляет $\sim 0.1 U a^2 / \kappa$.

При больших интенсивностях ударной волны процесс плавления может существенно ускориться за счет перемещения границы монокристалла. Для того чтобы оценить время плавления в этом случае, рассмотрим вспомогательную одномерную задачу о плавлении полубесконечной среды, имеющей не зависящую от координаты x начальную температуру T_0 и подвижную плоскую границу x_1 , на которой задана температура T_* . Положение границы x определяется количеством нужного для плавления тепла, которое поступает из области твердой фазы к x_1 .

Математическая формулировка задачи состоит в следующем: требуется решить уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2)$$

с начальными данными $T(x, 0) = T_0 = \text{const} > T_*$, $x > 0$, $T(0, 0) = T_*$

и с граничным условием (сохранение количества тепла при плавлении), которое для дальнейшего удобно представить в интегральном виде

$$qx_1 = x_1 c (T_0 - T_*) + c \int_{x_1}^{\infty} (T_0 - T) dx \quad (3)$$

где c — теплоемкость кристалла¹.

Из параметров задачи и переменных x и t можно составить лишь одну независимую безразмерную переменную $y = x(2\kappa t)^{-1/2}$, от которой зависит безразмерная «температура»

$$z = \frac{T - T_*}{T_0 - T_*}$$

В безразмерных величинах уравнение (2) преобразуется к виду

$$z'' + yz' = 0 \quad (4)$$

Решением (4) является интеграл

$$z = A \int_{y_1}^y e^{-1/2 r^2} dr \quad (y \geq y_1); \quad z = 0 \quad (0 \leq y < y_1) \quad \left(\frac{1}{A} = \int_{y_1}^{\infty} e^{-1/2 y^2} dy \right) \quad (5)$$

Здесь при определении A учитывалось, что $z = 1$ при $y = \infty$.

Постоянная интегрирования y_1 определяется условием (3), которое в безразмерных величинах имеет вид

$$y_1(b-1) = \int_{y_1}^{\infty} (1-z) dy \quad \left(b = \frac{q}{c(T_0 - T_*)} \right) \quad (6)$$

В общем случае y_1 вычисляется из (5) и (6), содержащих табулированные интегралы. Однако при $y_1 \gg 1$ расчеты могут быть проведены непосредственно до конца. Из дальнейшего (формула (8)) будет видно, что $y_1 \gg 1$ соответствует почти полному

плавлению $0 < b-1 \ll 1$. Считая, что $y_1 \gg 1$, найдем

$$\int_{y_1}^{\infty} e^{-1/2 y^2} dy \approx \frac{e^{-1/2 y_1^2}}{y_1}, \quad \int_{y_1}^y e^{-1/2 r^2} dr \approx \frac{e^{-1/2 y_1^2}}{y_1} - \frac{e^{-1/2 y^2}}{y} \quad (7)$$

$$z \approx 1 - \frac{y_1}{y} e^{1/2 (y_1^2 - y^2)} \quad (y \geq y_1)$$

¹ Эта задача аналогична задаче о промерзании [6], если в последней рассмотреть переохлажденное состояние жидкости.

Подставляя (7) в (6), получаем

$$y_1(b-1) \approx y_1 e^{1/2} y_1^2 \int_{y_1}^{\infty} e^{-1/2 y^2} \frac{dy}{y} \approx \frac{1}{y_1}, \quad y_1 = (b-1)^{-1/2} = \left[\frac{c(T_0 - T_*)}{q - c(T_0 - T_*)} \right] \quad (8)$$

Возвращаясь к исходным переменным, получаем для времени движения границы жидкой фазы от 0 до x_1

$$\tau_1 = \frac{x_1^2}{2\kappa y_1^2} = \frac{x_1^2}{2\kappa} \frac{q - c(T_0 - T_*)}{c(T_0 - T_*)} \approx \frac{x_1^2}{2\kappa} \left[1 - \frac{c(T_0 - T_*)}{q} \right] \quad (9)$$

согласно (8) и $y_1 \gg 1$.

Из (7) следует, что T при $y > y_1$ существенно отлична от T_0 в интервале $\Delta y \sim 1/y_1$, т. е. в интервале $\Delta x \sim x_1/y_1^2$. Таким образом, объем нерасплавленного вещества, возмущенный тепловым движением, при $y_1 \gg 1$ мал по сравнению с объемом жидкости. По этой причине решение одномерной задачи о плавлении полубесконечной среды в хорошем приближении применимо и к трехмерному случаю плавления тела конечных размеров. Время плавления дается при этом формулой

$$\tau \approx \left(\frac{a}{2} \right)^2 \frac{1}{2\kappa} \left[1 - \frac{c(T_0 - T_*)}{q} \right] \approx 0.1 \frac{a^2}{\kappa} \left[1 - \frac{c(T_0 - T_*)}{q} \right] \quad (10)$$

полученной из (9) заменой x_1 на $1/2a$ (так как при $y_1 \gg 1$ интенсивность ударной волны достаточна для того, чтобы плавление было почти полным).

Формула (10), полученная для $y_1 \gg 1$, формально совпадает с (1) при $b^{-i} \ll i$, т. е. при интенсивности волны, приводящей к незначительному оплавлению кристалла. Таким образом, (10) правильно описывает предельные случаи слабого оплавления и почти полного плавления. В промежуточной области интенсивностей ударной волны уравнение (10) следует рассматривать как интерполяцию. Дальнейшее уточнение (10) имело бы смысл лишь при учете многообразия размеров и форм монокристаллов.

Формула (10) приводит к $\tau = 0$ при $c(T_0 - T_*) = q$. В этих условиях плавление на поверхности идет без подвода тепла. Скорость плавления, однако, будет лимитироваться не учтенным в рассмотренной модели временем активации плавления, которое при рассматриваемых температурах $(T - T_*) \approx q/c$ по порядку величины составляет 10 периодов колебания узла решетки (время оседлой жизни молекулы жидкости). Это означает, что скорость движения границы фаз при $c(T_0 - T_*) \approx q$ будет порядка 0.1 скорости звука. Релаксационная зона ударной волны в поликристаллическом теле, интенсивность которой достаточна для полного плавления вещества, имеет, следовательно, ширину $\sim 10a$ или меньше. (Если в результате плавления образуется двуволновая конфигурация, то это относится к структуре второй волны. Двуволновая конфигурация в целом не будет стационарной, и ее ширина может быть сколь угодно большой.)

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что выше шла речь о верхней границе времени плавления. В действительности время плавления при $c(T_0 - T_*) \approx q$ может быть значительно меньшим, так как при столь сильном нагреве состояние кристалла может быть близким к границе лабильности. (Расплавленные металлы удалось переохлаждать [7] на $\Delta T \approx 0.2T_*$. В силу известной симметрии процессов перегрева и переохлаждения, можно ожидать перегревов такого же порядка в условиях, исключающих влияние поверхности. Однако зародыши новой фазы при этом еще содержат сотни молекул [7]. Время возникновения таких зародышей [1] в условиях ударного нагрева нельзя считать бесконечно малым. По этой причине ударное плавление может быть не однородным и при большей степени перегрева.) Второй причиной, которая может ускорить процесс плавления, является возможная неустойчивость плоской границы перегретого кристалла, подобно дендритному затвердеванию переохлажденной жидкости [7].

Поступила 23.VI.1964

ЛИТЕРАТУРА

- З е л ь д о в и ч Я. Б. К теории образования новой фазы. Ж. эксперим. и теор. физ., 1942, т. 12, № 11—12, стр. 525—538.
- Успехи физики металлов. I. Сб. статей (из тт. III и IV Progress in Metal Physics), Металлургиздат, М., 1959.
- Р я б и н Ю. Н. Влияние давления на некоторые свойства твердых тел. Ж. техн. физ., 1963, т. 30, № 6, стр. 739—741.
- A i n s l i e N. G., M a s k e n z i e I. D., T u r n b u l l D. Melting kinetics of quartz and cristobalite. J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, No. 10, p. 1718—1724.
- Л а н д а у Л. Д. и Л и ф ш и ц Е. М. Механика сплошных сред. Гостехиздат, 1953, стр. 248.
- Ф р а н к Ф. и М и з е с Р. Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики. ОНТИ, 1937.
- Ч а л м е р с Б. Физическое металловедение. Металлургиздат, М., 1963.