

УДК 532.7

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О ВЫТЕСНЕНИИ РАСТВОРЕННОГО В РАСПЛАВЕ ГАЗА ПЛОСКИМ И СФЕРИЧЕСКИМ ФРОНТАМИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А. И. Федорченко, А. А. Чернов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

Найдены автомодельные решения задачи о вытеснении растворенного в расплаве газа плоским и сферическим фронтами кристаллизации для случая, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню от времени. Получен критерий отсутствия газовой выделенности, обусловленной сегрегацией. С помощью метода преобразования Лапласа найдено аналитическое решение задачи для плоского фронта кристаллизации, движущегося с постоянной скоростью.

**Ключевые слова:** фронт кристаллизации, расплав газа, автомодельное решение, диффузионный слой.

**Введение.** Известно, что процесс кристаллизации в некоторых случаях сопровождается газовой выделенностью, приводящим к образованию в твердой фазе пор, существенно влияющих на свойства получаемого материала. Причина этого явления заключается в том, что растворимость газа в твердой фазе  $C_s$  существенно меньше растворимости в жидкой фазе  $C_l$ . Поэтому, если начальная концентрация растворенного в расплаве газа  $C_0 > C_s$ , то в процессе затвердевания газ, который не может быть захвачен твердой фазой, будет вытесняться движущимся фронтом кристаллизации. В работе [1] численно решена задача о сегрегации растворенного в расплаве газа плоским фронтом фазового перехода.

В момент, когда концентрация газа на фронте кристаллизации превысит критическую, начнется формирование газовых пузырьков. При малых скоростях кристаллизации они образуются преимущественно на поверхности растущего кристалла [2], а при больших скоростях газовая выделенность возможна во всем объеме вещества. В дальнейшем образовавшиеся пузырьки захватываются твердой фазой [3]. При малых скоростях кристаллизации захваченный пузырек сохраняет контакт с жидкой фазой и остается стоком для выделяющегося газа. Вследствие этого в твердой фазе формируются столбчатые газовые включения [4]. Средняя протяженность захваченных включений уменьшается с ростом скорости кристаллизации, а их плотность увеличивается. При скоростях кристаллизации более  $3,5 \cdot 10^{-3}$  см/с форма захваченных включений близка к сферической. Отметим, что в реальных режимах затвердевания металлических расплавов, особенно при затвердевании тонких образцов, скорости кристаллизации на порядки выше данного значения.

Так как у большинства металлов и сплавов плотность твердой фазы больше плотности жидкой, при спонтанной кристаллизации возможен также кавитационный механизм образования газовых полостей. Однако данный вопрос требует тщательного анализа и здесь не рассматривается.

В настоящей работе найдены автомодельные решения задачи о вытеснении растворенного в расплаве газа плоским и сферическим фронтами кристаллизации для практически важного случая, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-15-96177).

корню от времени. С помощью метода преобразования Лапласа найдено аналитическое решение задачи для плоского фронта кристаллизации в случае постоянной скорости роста кристалла. Плоский фронт соответствует последовательной кристаллизации, сферический — растущему одиночному центру кристаллизации, возникшему в процессе гетерогенной или гомогенной нуклеации.

**Постановка задачи.** Рассмотрим задачу о вытеснении растворенного в расплаве газа плоским и сферическим фронтами кристаллизации. В обоих случаях ось  $x$  совпадает с внешней нормалью к поверхности кристалла. Краевая задача записывается следующим образом:

— уравнение диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{x^l} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^l \frac{\partial C}{\partial x} \right); \quad (1)$$

— начальное и граничные условия:

$$C = C_0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (2)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = V(C - C_s) \quad \text{при} \quad x = X, \quad C \rightarrow C_0 \quad \text{при} \quad x \rightarrow \infty.$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии газа в расплаве;  $X = X(t)$  — координата фронта кристаллизации;  $V = dX/dt$  — скорость роста кристалла;  $l = 0$  и  $l = 2$  соответствуют плоскому и сферически-симметричному случаям. Значения начальной концентрации, а также предельной растворимости газа в твердой и жидкой фазах приведены в [5, 6].

Введем безразмерную концентрацию  $\tilde{C} = (C - C_0)/(C_0 - C_s)$  и перейдем в систему координат, связанную с фронтом кристаллизации ( $\hat{x} = x - X$ ). В этом случае краевая задача (1), (2) запишется в виде

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} - V \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \hat{x}} = D \frac{1}{(\hat{x} + X)^l} \frac{\partial}{\partial \hat{x}} \left( (\hat{x} + X)^l \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \hat{x}} \right); \quad (3)$$

$$-D \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \hat{x}} = V(\tilde{C} + 1) \quad \text{при} \quad \hat{x} = 0, \quad \tilde{C} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \hat{x} \rightarrow \infty; \quad (4)$$

$$\tilde{C} = 0 \quad \text{при} \quad t = 0. \quad (5)$$

Задачу (3)–(5) необходимо дополнить уравнением для зависимости скорости фронта фазового перехода от времени  $V = V(t)$ , которое следует из решения задачи о кристаллизации расплава. Ниже рассматриваются два практически важных случая затвердевания. В первом случае скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню от времени. Таким образом кристаллизуются, как правило, большие объемы вещества [7]. Во втором случае скорость роста кристалла постоянна, что характерно, например, для начальной стадии фазового перехода [7].

**Аналитические решения и анализ результатов.** Решение в случае, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню от времени. При  $V(t) = K/\sqrt{t}$  задача (3)–(5) имеет автомодельное решение. Введем переменную  $\eta = \hat{x}/\sqrt{t}$ . Тогда уравнение диффузии (3) сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\tilde{C}'' + f(\eta)\tilde{C}' = 0, \quad (6)$$

где  $f(\eta) = l/(\eta + 2K) + (\eta/2 + K)/D$ . Граничные условия (4) запишутся в виде

$$-D\tilde{C}' = K(\tilde{C} + 1) \quad \text{при} \quad \eta = 0, \quad \tilde{C} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \eta \rightarrow \infty. \quad (7)$$

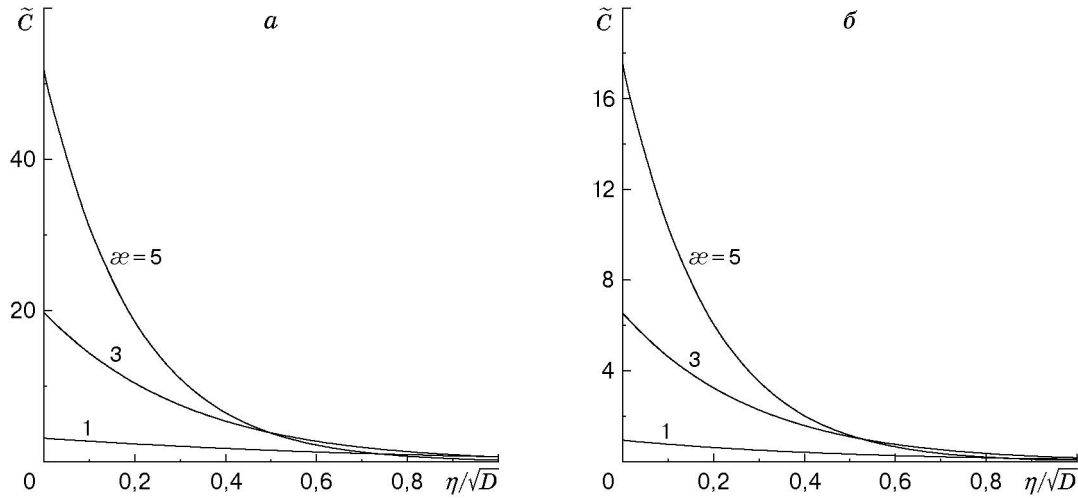


Рис. 1. Зависимость концентрации газа  $\tilde{C}$  от автомодельной переменной  $\eta$  при  $V(t) = K/\sqrt{t}$ :  
 а — плоский случай; б — сферически-симметричный случай

Интегрируя (6), с учетом (7) получим:

— для плоского случая

$$\tilde{C} = \frac{\sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\gamma)}{1 - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)}; \tag{8a}$$

— для сферически-симметричного случая

$$\tilde{C} = \frac{2\alpha^2[\alpha \exp(\alpha^2 - \gamma^2)/\gamma - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\gamma)]}{1 - 2\alpha^2[1 - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)]}. \tag{8б}$$

Здесь  $\gamma = \eta/(2\sqrt{D}) + \alpha$ ;  $\alpha = K/\sqrt{D}$ .

Зависимости  $\tilde{C}(\eta)$  для плоского и сферически-симметричного случаев представлены на рис. 1. На рис. 2 приведено сравнение решения (8а) с численным решением, полученным в работе [1] для частного случая  $\alpha = 1$ .

Из решений (8а), (8б) следует, что на фронте кристаллизации ( $\eta = 0$ ) мгновенно устанавливается концентрация газа  $\tilde{C}_f$ , которая остается постоянной в течение всего процесса:

— для плоского случая

$$\tilde{C}_f = \frac{\sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)}{1 - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)};$$

— для сферически-симметричного случая

$$\tilde{C}_f = \frac{2\alpha^2[1 - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)]}{1 - 2\alpha^2[1 - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)]}.$$

Из решений (8а), (8б) также следует, что толщина диффузионного слоя  $\delta_d$ , которую определим соотношением  $\tilde{C}(t, \delta_d)/\tilde{C}_f = 1/e$ , растет пропорционально квадратному корню от времени:  $\delta_d = \alpha\sqrt{Dt}$ . Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  определяется из выражений  $\operatorname{erfc}(\alpha/2 + \alpha)/\operatorname{erfc}(\alpha) = 1/e$  для плоского случая,  $[\alpha \exp(\alpha^2 - (\alpha/2 + \alpha)^2)/(\alpha/2 + \alpha) - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha/2 + \alpha)]/[1 - \sqrt{\pi} \alpha \exp(\alpha^2) \operatorname{erfc}(\alpha)] = 1/e$  для сферически-симметричного случая.

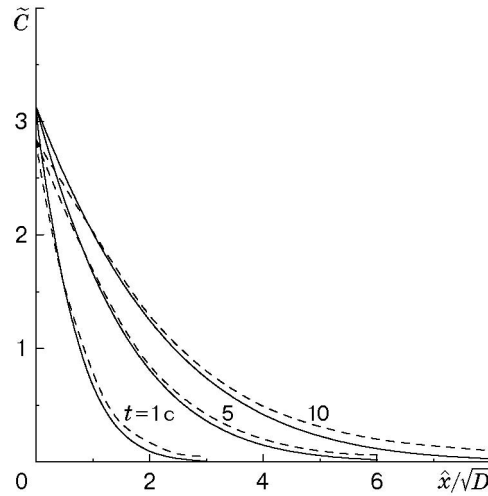


Рис. 2. Зависимость концентрации газа  $\tilde{C}$  от координаты  $\hat{x}$  для плоского случая при  $V(t) = K/\sqrt{t}$ ,  $\varkappa = 1$ : сплошные линии — аналитическое решение (8а), штриховые — численный расчет [1]

При больших  $\varkappa$ , используя асимптотическое представление дополнительного интеграла ошибок, в окрестности фронта кристаллизации для плоского и сферически-симметричного случаев получим

$$\tilde{C} \simeq \tilde{C}_f \exp(-K\eta/D), \quad \tilde{C}_f \simeq 2K^2/[(1+l)D], \quad \alpha \simeq \sqrt{D}/K.$$

Видно, что с ростом скорости затвердевания, определяемой параметром  $K$ , мгновенно устанавливающаяся на фронте кристаллизации концентрация газа  $\tilde{C}_f$  увеличивается, а коэффициент  $\alpha$ , характеризующий толщину диффузионного слоя, уменьшается.

Поскольку концентрация газа на фронте кристаллизации остается постоянной в течение всего процесса, для того чтобы избежать образования газовых пузырьков, необходимо удовлетворить следующему условию. Концентрация газа на фронте кристаллизации  $C_f$  не должна превышать предельной растворимости газа в жидкой фазе  $C_l$ :

$$C_f < C_l \quad \text{или} \quad (C_0 - C_s)\tilde{C}_f + C_0 < C_l. \quad (9)$$

Из соотношения (9) следует, что существует три способа предотвращения газовой выделения в процессе кристаллизации: уменьшение начальной концентрации газа в расплаве; уменьшение скорости кристаллизации; увеличение растворимости газа в жидкой фазе, например, за счет повышения давления.

*Решение в случае постоянной скорости роста кристалла.* Для плоского фронта кристаллизации ( $l = 0$ ), движущегося с постоянной скоростью  $V(t) = V_0$ , решение задачи (3)–(5) также может быть найдено аналитически. Следует отметить, что такое решение получено в работе [1], однако оно не соответствует приведенным в [1] рис. 2, 3, т. е. в формуле (20) из [1], по-видимому, допущена опечатка. Следуя [1], вновь получим решение задачи (3)–(5). Делая замену  $\tilde{C}^* = \tilde{C} \exp(\tau/4 + \chi/2)$  и тем самым исключая из уравнения диффузии (3) конвективный член, с помощью метода преобразования Лапласа получим

$$\tilde{C} = \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{\chi^2}{4\tau} - \frac{\chi}{2} - \frac{\tau}{4}\right) + \frac{1}{2}(1 - \chi + \tau) \exp(-\chi) \operatorname{erfc}\left(\frac{\chi}{2\sqrt{\tau}} - \frac{\sqrt{\tau}}{2}\right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\chi}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\sqrt{\tau}}{2}\right), \quad (10)$$

где  $\tau = V_0^2 t/D$ ;  $\chi = V_0 \hat{x}/D$ .

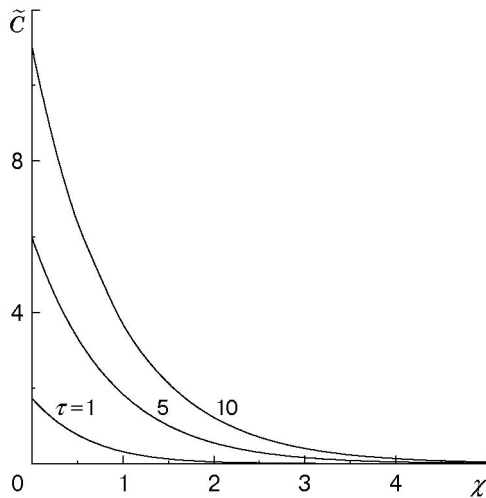


Рис. 3

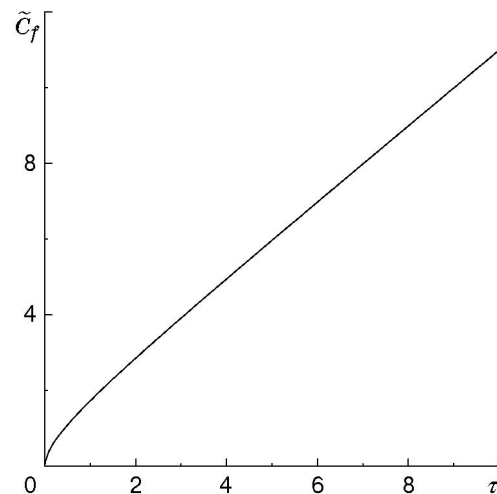


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость концентрации газа  $\tilde{C}$  от координаты  $\chi$  в случае постоянной скорости роста кристалла

Рис. 4. Зависимость концентрации газа на фронте кристаллизации  $\tilde{C}_f$  от времени  $\tau$  в случае постоянной скорости роста кристалла

На рис. 3 приведена зависимость  $\tilde{C}(\chi)$  для различных значений  $\tau$ . На рис. 4 представлена зависимость концентрации газа на фронте кристаллизации от времени. При  $\tau \gg 1$   $\tilde{C} \simeq 1 + \tau$ ,  $\delta_d \simeq 1$ . Из рис. 4 следует, что в отличие от случая  $V(t) = K/\sqrt{t}$  в случае постоянной скорости роста кристалла концентрация газа на фронте фазового перехода со временем увеличивается, а толщина диффузионного слоя стремится к постоянному значению. Поэтому при любой начальной концентрации газа, превышающей растворимость газа в твердой фазе, в некоторый момент концентрация газа на фронте кристаллизации превысит критическую и начнется газовыделение.

Результаты расчетов по формуле (10), приведенные на рис. 3, 4, совпадают с данными, представленными на рис. 2, 3 в работе [1]. Поэтому формулу (20) из [1] следует заменить формулой (10) настоящей работы.

Аналитическое решение задачи (3)–(5) для сферического кристалла, растущего с постоянной скоростью, найти не удалось.

**Выводы.** Рассмотрена задача о вытеснении растворенного в расплаве газа плоским и сферическим фронтами фазового перехода. В случае, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню от времени, найдены автомодельные решения. Показано, что на фронте фазового перехода мгновенно устанавливается концентрация газа, которая остается постоянной в течение всего процесса кристаллизации. Получен критерий отсутствия газовыделения, обусловленного сегрегацией. Для плоского фронта кристаллизации в случае постоянной скорости роста кристалла аналитическое решение найдено с помощью метода преобразования Лапласа. Показано, что при больших временах концентрация газа на фронте кристаллизации растет линейно со временем, в связи с чем газовыделение почти неизбежно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Bianchi M. A., Viskanta R.** Gas segregation during solidification process // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40, N 9. P. 2035–2043.

2. Wilcox W. R., Kuo V. H. S. Gas bubble nucleation during crystallization // J. Crystal Growth. 1973. V. 19. P. 221–228.
3. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С. Выделение газа, формирование и захват газовых пузырьков на фронте кристаллизации из расплава // Кристаллография. 1977. Т. 22, вып. 2. С. 348–353.
4. Wei P. S., Kuo Y. K., Chiu S. H., Ho C. Y. Shape of a pore trapped in solid during solidification // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2000. V. 43, N 2. P. 263–280.
5. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке. Киев: Наук. думка, 1989.
6. Куницкий Ю. А., Коржик В. Н., Борисов Ю. С. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. Киев: Техника, 1988.
7. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.

*Поступила в редакцию 24/X 2001 г.,  
в окончательном варианте — 17/IV 2002 г.*

---