

УДК 537.525.1:621.793.7

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ЗАКАЛКЕ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

А. И. Федорченко

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

Получен критерий, позволяющий априори предсказать, по какому механизму (равновесному или неравновесному) будет протекать фазовый переход при закалке расплава из жидкого состояния. На основе полученного критерия фазового перехода и решения задачи о последовательной неравновесной кристаллизации показана принципиальная возможность экспериментального определения кинетической константы и энергии активации.

Введение. В основе многих методов получения новых материалов с уникальными свойствами лежит закалка из жидкого состояния. Высокая скорость охлаждения расплава в таких процессах делает возможным получение неравновесных структур, таких как металлические стекла, микрокристаллические сплавы и пересыщенные твердые растворы. Из результатов экспериментальных исследований по кристаллизации малых капель расплавов металлов [1–3] следует, что переохлаждение металлических капель диаметром 20–500 мкм может достигать сотен градусов. Для того чтобы изучить физические особенности процессов затвердевания в данных условиях (скорость охлаждения порядка $10^6 \div 10^8$ К/с, переохлаждение 100 ÷ 300 К), необходимо учитывать кинетику затвердевания.

В работе [4] предложена модель равновесного затвердевания капель расплавов металлов при соударении с массивной подложкой. Результаты расчетов, соответствующие им экспериментальные данные [5, 6] и значения параметров соударения приведены в табл. 1 (\bar{h}_{exp} , \bar{h}_{calc} — экспериментальное и расчетное значения высоты затвердевшей капли, отнесенные к диаметру капли D_p ; T_p^0 , T_b^0 — начальные температуры капли и подложки соответственно; U_p — скорость капли). Из табл. 1 следует, что наряду с удовлетворительным соответствием теоретических и экспериментальных данных для систем Al на Al, Al на Ag отмечается, что расчетные значения превышают экспериментальные. Можно предположить, что такое отличие обусловлено тем, что модель равновесной кристаллизации применима не для всех рассмотренных режимов взаимодействия капля — подложка.

Таблица 1

Материал капли	Материал подложки	D_p , мкм	U_p , м/с	T_p^0 , К	T_b^0 , К	\bar{h}_{exp}	\bar{h}_{calc}
Ag	Ag	162	30	1234	573	0,1111	0,1883
Al	Ag	180	30	933	673	0,0667	0,0858
Cu	Ag	120	30	1353	573	0,0833	0,1404
Ni	Ag	80	30	1726	673	0,0625	0,1177
Fe	Ag	80	30	1803	773	0,0625	0,1160
Ti	Ag	90	30	1943	573	0,0555	0,0900
Zr	Ag	150	30	2023	473	0,0667	0,1107
Al	Al	240	30	933	673	0,0500	0,0606

Равновесная кристаллизация наступает при равенстве нулю переохлаждения на фронте кристаллизации, что обычно реализуется по истечении определенного промежутка времени после начала фазового перехода, например вдали от поверхности охлаждения. В рассматриваемом случае затвердевания тонких слоев расплавов это условие может не реализовываться. Следовательно, необходим критерий, позволяющий априори предсказать, по какому механизму (равновесному или неравновесному) протекает фазовый переход. С этой целью рассмотрим задачу затвердевания капли расплава в рамках модели неравновесной кристаллизации.

Постановка задачи. Известно, что основное отличие моделей равновесной и неравновесной последовательной кристаллизации заключается в отсутствии или наличии переохлаждения на фронте кристаллизации. В соответствии с этим меняются и уравнения, определяющие движение фронта кристаллизации. Однако из общих физических соображений следует, что движущей силой любого фазового перехода является отклонение термодинамических параметров системы от их равновесных значений, т. е. наличие пересыщения, роль которого в случае фазового перехода расплав — кристалл играет переохлаждение на фронте кристаллизации $\Delta T = T_m - T$, где T_m — равновесная температура плавления (кристаллизации). Скорость движения фронта фазового перехода для расплавов металлов при наличии переохлаждения на фронте описывается законом нормального роста

$$v = K\Delta T, \quad (1)$$

где K — кинетический коэффициент, зависящий от свойств материала расплава. При этом на фронте фазового перехода должны выполняться условия теплового баланса

$$\rho Lv = [q]_f, \quad (2)$$

где ρ — плотность; L — удельная теплота фазового перехода; $[q]_f$ — скачок тепловых потоков на фронте кристаллизации.

Так как в случае равновесного фазового перехода полагается $\Delta T = 0$, то уравнение (2) определяет скорость движения фронта кристаллизации, при этом уравнение (1) вырождается. Однако формально случай равновесной кристаллизации можно включить в рассматриваемую модель последовательной неравновесной кристаллизации с помощью следующего предельного перехода:

$$v_{eq} = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ K \rightarrow \infty}} K\Delta T, \quad (3)$$

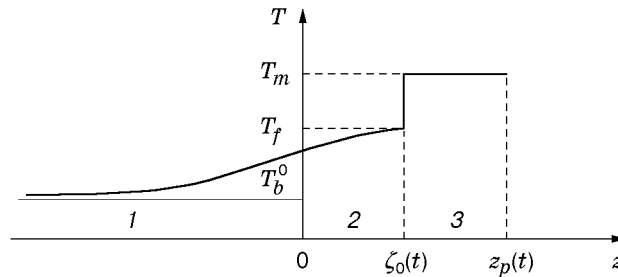
где v_{eq} — равновесная скорость фронта фазового перехода.

Кроме того, скорость уменьшения переохлаждения зависит от теплоты фазового перехода и коэффициента теплоотдачи β на фронте кристаллизации. Если вместо удельной теплоты L выбрать объемную теплоту фазового перехода $L_v = \rho L$, то из параметров β , L_v , K можно составить единственную безразмерную комбинацию

$$\Omega = \frac{\beta}{L_v K}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует важный вывод: случаю равновесной кристаллизации соответствует условие $\Omega \ll 1$. Таким образом, величина Ω может служить критерием, априори показывающим, по какому механизму будет протекать фазовый переход.

Модель последовательного неравновесного фазового перехода. Рассмотрим соударение со скоростью U_p капли расплава диаметром D_p , нагретой до температуры плавления T_m , с твердой плоской подложкой. С задержкой во времени τ_d от момента соударения в плоскости $z = 0$, совпадающей с плоскостью подложки, начинается фазовый переход, фронт которого $\zeta(t, r)$ движется в положительном направлении оси z навстречу



Распределение температуры при деформации и затвердевании капли на подложке:

1 — подложка, 2 — кристалл, 3 — расплав

вершине растекающейся капли $z_p(t)$. Время задержки τ_d определяется временем ожидания появления первого критического зародыша в расплаве. Принимается, что имеет место гетерогенное зародышеобразование. Скорость движения фронта фазового перехода в приближении неравновесной кристаллизации зависит от переохлаждения на фронте кристаллизации, т. е. $d\zeta(t, r)/dt = f(\Delta T)$, где вид функции $f(\Delta T)$ зависит от механизма роста кристалла (нормального или слоистого). Для расплавов металлов можно принять нормальный механизм роста [7], описываемый уравнением $d\zeta(t, r)/dt = K\Delta T$.

В первом приближении примем, что коэффициент K не зависит от переохлаждения и полностью затвердевшая капля имеет форму плоского диска. Это позволяет определить момент полного затвердевания капли t^* :

$$\zeta(t^*, 0) = \zeta_0(t^*) = z_p(t^*), \quad (5)$$

где $z_p(t)$ — координата движущейся вершины капли.

Для условий, соответствующих режимам закалки из жидкого состояния (скорость капель 20–100 м/с, линейные размеры 10–100 мкм), подложку можно считать полубесконечной и занимающей полупространство $-\infty < z < 0$. Также можно считать, что в жидкой части капли поддерживается постоянная температура T_m за счет интенсивного конвективного выноса расплава к фронту затвердевания. На рисунке показано распределение температуры для данной постановки задачи.

Запишем уравнения теплопроводности для подложки и затвердевшей части капли при $r = 0$, пренебрегая радиальным переносом тепла:

$$\partial_t T_b = a_b \partial_{zz} T_b, \quad \partial_t T_p^{(s)} = a_p^{(s)} \partial_{zz} T_p^{(s)}. \quad (6)$$

Здесь верхний индекс s соответствует твердому состоянию материала капли; a_b , a_p — теплопроводность подложки и капли.

В плоскости $z = 0$

$$T_b(t, 0) = T_p^{(s)}(t, 0), \quad \lambda_b (\partial_z T_b)_{z=0} = \lambda_p^{(s)} (\partial_z T_p^{(s)})_{z=0}. \quad (7)$$

Здесь λ_b и λ_p — теплопроводность подложки и капли.

Условие теплового баланса на фронте кристаллизации запишется в следующем виде:

$$\lambda_p^{(s)} (\partial_z T_p^{(s)})_{z=\zeta_0(t)} = \rho_p^{(s)} L \frac{d\zeta_0(t)}{dt} + \beta(T_m - T_f), \quad (8)$$

где T_f — температура на фронте кристаллизации.

Выражения (5)–(8) и условие на бесконечности $T_b(t, -\infty) = T_b^0$ замыкают постановку задачи.

Приведем исходную систему к безразмерному виду, выбирая в качестве масштабных значения D_p, T_m, U_p :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_b}{\partial \text{Fo}} = a_{b,p} \frac{\partial^2 \theta_b}{\partial \bar{z}^2}, \quad \frac{\partial \theta_p^{(s)}}{\partial \text{Fo}} = \frac{\partial^2 \theta_p^{(s)}}{\partial \bar{z}^2}, \quad \theta_b(0, \text{Fo}) = \theta_p^{(s)}(0, \text{Fo}), \quad \lambda_{b,p} \frac{\partial \theta_b}{\partial \bar{z}} \Big|_{\bar{z}=0} = - \frac{\partial \theta_p^{(s)}}{\partial \bar{z}} \Big|_{\bar{z}=0}, \\ \theta_f = 1 - R \frac{d\bar{\zeta}}{d\text{Fo}}, \quad \frac{\partial \theta_p^{(s)}}{\partial \bar{z}} \Big|_{\bar{z}=\bar{\zeta}} = (\text{Ku} + \lambda_p^{(l,s)} \text{Nu} R) \frac{d\bar{\zeta}}{d\text{Fo}} = L_{eff} \frac{d\bar{\zeta}}{d\text{Fo}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\bar{z} = z/D_p$; $\theta = T/T_m$; $\text{Fo} = a_p^{(s)} t/D_p^2$ — число Фурье; $R = a_p^{(s)}/(D_p K T_m)$ — отношение диффузионной и кинетической скоростей; $\lambda_{b,p} = \lambda_b/\lambda_p^{(s)}$; $\lambda_p^{(l,s)} = \lambda_p^{(l)}/\lambda_p^{(s)}$; $a_{b,p} = a_b/a_p^{(s)}$; $\text{Ku} = L/(c_p^{(s)} T_m)$ — критерий Кутателадзе; $\text{Nu} = \beta D_p/\lambda_p^{(l)}$ — критерий Нуссельта; $L_{eff} = \text{Ku} + \lambda_p^{(l,s)} \text{Nu} R$ — эффективная безразмерная теплота плавления; верхний индекс l соответствует жидкому состоянию материала капли.

Аналитическое решение системы (9) найдено в работе [7], поэтому, опуская промежуточные выкладки, приведем только конечные результаты. Безразмерная координата фронта фазового перехода определяется из соотношения $\bar{\zeta} = 2\gamma\sqrt{\text{Fo}}$, где постоянная γ находится из характеристического уравнения

$$\frac{1 - \theta_b^0}{\text{Ku} + \lambda_p^{(l,s)} \text{Nu} R} = \sqrt{\pi}\gamma [K_\varepsilon + \text{erf}(\gamma)] e^{\gamma^2}, \quad (10)$$

$K_\varepsilon = \sqrt{\lambda_p^{(s)} \rho_p^{(s)} c_p^{(s)}/(\lambda_b \rho_b c_b)}$; $\theta_b^0 = T_b^0/T_m$. Из выражения (10) следует, что влияние самой кинетики на процесс кристаллизации определяется критерием

$$\Omega = \lambda_p^{(l,s)} \frac{\text{Nu} R}{\text{Ku}} = \frac{\beta}{L_v K}, \quad L_v = \rho_p^{(s)} L, \quad (11)$$

вид которого совпадает с соотношением (4), полученным на основе теории подобия и размерностей.

С учетом (11) уравнение (10) запишем в следующем виде:

$$\frac{1 - \theta_b^0}{\text{Ku} (1 + \Omega)} = \sqrt{\pi}\gamma [K_\varepsilon + \text{erf}(\gamma)] e^{\gamma^2}. \quad (12)$$

При равновесной кристаллизации согласно (3) должно выполняться условие $K \rightarrow \infty$ и соответственно $\Omega \ll 1$. Поэтому в уравнении (12) можно пренебречь величиной Ω по сравнению с единицей. В этом случае динамика фронта кристаллизации будет полностью определяться критерием равновесного фазового перехода Ku . В противном случае, при $\Omega \gg 1$, динамика процесса фазового перехода будет существенно зависеть от кинетики процесса.

Рассмотрим задачу определения высоты затвердевшей капли. Как и в работе [4], полагая, что скорость вершины капли — постоянная величина на рассматриваемом отрезке времени, получим следующее уравнение, определяющее время полного затвердевания капли:

$$1 - \delta \text{Pe} \text{Fo} = 2\gamma \text{Fo}^{1/2}, \quad (13)$$

где $\delta = a_p^{(l,s)}$; $\text{Pe} = U_p D_p/a_p^{(l)}$ — число Пекле; γ — корень трансцендентного уравнения (12); $a_p^{(l,s)} = a_p^{(l)}/a_p^{(s)}$.

Решение уравнения (13) запишем в виде $\text{Fo}^* = (2\gamma^2 + \delta \text{Pe} - 2\gamma\sqrt{\gamma^2 + \delta \text{Pe}})/(\delta \text{Pe})^2$. Следовательно, безразмерная высота затвердевшей капли $\bar{h} = h/D_p = 1 - \delta \text{Pe} \text{Fo}^*$.

Для использования полученных выражений необходимо вычислить среднее значение числа Нуссельта и кинетическую константу K .

Конвективный теплообмен в окрестности критической точки. Рассмотрим осесимметричное неизотермическое течение несжимаемой жидкости в окрестности критической точки и определим вклад конвективной составляющей в теплообмен в критической точке.

Так как для расплавов металлов число Прандтля $Pr \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$, для определения нормальной к подложке компоненты скорости u можно воспользоваться решением задачи об идеальном растекании жидкости в окрестности критической точки $u = -2\alpha z$, где α — постоянная величина, которая будет определена ниже. Тогда краевая задача конвективного теплообмена примет вид

$$\partial_t T - 2\alpha z \partial_z T = a \partial_{zz} T, \quad T(t, \infty) = T(0, z) = T_{p0}, \quad T(t, 0) = T_{b0}. \quad (14)$$

Приведем задачу (14) к безразмерному виду, вводя следующие безразмерные переменные: $\theta = (T - T_{p0}) / (T_{b0} - T_{p0})$, $\eta = z(2\alpha/a)^{1/2}$, $\tau = 2\alpha t$. Получим

$$\partial_\tau \theta - \eta \partial_\eta \theta = \partial_{\eta\eta} \theta; \quad (15)$$

$$\theta(\tau, \infty) = \theta(0, \eta) = 0, \quad \theta(\tau, 0) = 1. \quad (16)$$

Для решения задачи (15), (16) введем автомодельную переменную $\varphi = \eta/f(\tau)$ с неизвестной функцией $f(\tau)$. Тогда уравнение (15) примет вид

$$\frac{d^2 \theta}{d\varphi^2} + \varphi(f f' + f^2) \frac{d\theta}{d\varphi} = 0, \quad (17)$$

где $f' = df/d\tau$.

Потребуем, чтобы в уравнении (17) выражение в скобках было равно единице. Отсюда находим явный вид функции $f(\tau)$:

$$f(\tau) = [1 - \exp(-2\tau)]^{1/2}. \quad (18)$$

Решение полученного уравнения

$$\frac{d^2 \theta}{d\varphi^2} + \varphi \frac{d\theta}{d\varphi} = 0,$$

удовлетворяющего граничным условиям $\theta(\infty) = 0$, $\theta(0) = 1$, имеет вид

$$\theta(\varphi) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\varphi \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx. \quad (19)$$

Найдем теперь локальное значение числа Нуссельта

$$Nu = \beta D_p / \lambda_p^{(l)}. \quad (20)$$

Представляя (20) в виде

$$Nu = \frac{q D_p}{\lambda_p^{(l)} (T_{p0} - T_{b0})} = \frac{D_p}{T_{p0} - T_{b0}} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0}$$

и используя выражения (18), (19) для вычисления производной, получим

$$Nu = \sqrt{\frac{4\alpha}{\pi a}} \frac{D_p}{\sqrt{1 - \exp(-2\tau)}}. \quad (21)$$

Таблица 2

Расплав	$d_a, 10^{-10}$ м	$D_0, 10^{-7}$ м ² /с	$E, 10^{-20}$ Дж/атом	$\Delta H_a, 10^{-20}$ Дж/атом
Ag	2,68	0,9	6,0	1,87
Al	2,67	2,0	4,2	1,75
Cu	2,38	0,7	6,6	2,15
Ni	2,33	1,8	9,15	2,95

Коэффициент α в формуле (21) определим следующим образом [8]:

$$\alpha = U_p / (2D_p). \quad (22)$$

С учетом (22) выражение (21) примет вид

$$\text{Nu} = \sqrt{\frac{2\text{Pe}}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 - \exp(-2\tau)}}.$$

Осредняя локальное число Nu по характерному времени деформации капли D_p/U_p , которому соответствует безразмерное время $\tau = 1$, получим $\bar{\text{Nu}} = \sqrt{5,5 \text{Pe}/\pi}$.

Обсуждение результатов расчетов. В настоящее время отсутствуют достоверные экспериментальные данные, позволяющие находить значения K для расплавов металлов или сплавов. Теоретические же значения, получаемые на основе тех или иных модельных представлений о скорости роста кристаллов, существенно отличаются друг от друга. Это связано с тем, что значения некоторых параметров, используемых в теоретических построениях, найдены приближенно. В настоящей работе для определения K использовалось выражение

$$K = \frac{D_L \Delta H_a}{d_a k T_m^2}, \quad (23)$$

где $D_L = D_0 \exp[-E/(kT_m)]$ — коэффициент самодиффузии; d_a — эффективный диаметр молекулы (атома); E — энергия активации вязкого течения; ΔH_a — энтальпия плавления на одну молекулу (атом); k — постоянная Больцмана. В формуле (23) приближенными являются значения предэкспоненциального множителя D_0 , входящего в коэффициент самодиффузии, и энергия активации вязкого течения. Поэтому расчеты по предлагаемой модели проведем для материалов капель Ag, Al, Cu, Ni (см. табл. 1), для которых имеются точные значения D_0 и E [9]. В табл. 2 приведены данные, используемые для расчета процесса затвердевания капли по модели неравновесной кристаллизации.

Результаты расчетов безразмерной высоты затвердевших капель по неравновесной модели и значения критерия фазового перехода Ω приведены в табл. 3 (\bar{h}_{eq} , \bar{h}_{neq} — расчет по равновесной и неравновесной моделям соответственно).

Таблица 3

Материал капли	Материал подложки	\bar{h}_{exp}	\bar{h}_{eq}	\bar{h}_{neq}	Ω
Ag	Ag	0,1111	0,1883	0,1173	1,13
Al	Ag	0,0667	0,0858	0,0805	0,18
Cu	Ag	0,0833	0,1404	0,0774	1,56
Ni	Ag	0,0625	0,1177	0,0785	0,57
Al	Al	0,0500	0,0606	0,0605	0,16

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Согласно (4) при $\Omega \ll 1$ можно использовать равновесную модель. Режимам взаимодействия Al–Ag и Al–Al соответствуют значения критерия фазового перехода $\Omega = 0,18; 0,16$. При этом результаты расчетов по равновесной и неравновесной моделям практически совпадают и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

По мере увеличения Ω увеличивается и различие между \bar{h}_{neq} и \bar{h}_{eq} , однако значения \bar{h}_{neq} и \bar{h}_{exp} по-прежнему хорошо согласуются.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Turnbull D., Cech R. E.** Microscopic observation of the solidification of small metal droplets // J. Appl. Phys. 1950. V. 21, N 8. P. 804–810.
2. **Коверда В. П., Скрипов В. П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидких металлов // Физика металлов и металловедение. 1973. Т. 35, вып. 5. С. 988–992.
3. **Скрипов В. П., Коверда В. П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
4. **Жуков М. Ф., Солоненко О. П., Федорченко А. И.** Равновесная кристаллизация расплавленных частиц на поверхности при плазменном напылении // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314, № 2. С. 369–374.
5. **Кудинов В. В.** Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
6. **Кудинов В. В., Иванов В. М.** Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981.
7. **Любов Б. Я.** Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
8. **Солоненко О. П., Федорченко А. И.** Решение сопряженной задачи нестационарного теплообмена в окрестности критической точки методом возмущений // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1986. № 16, вып. 3. С. 21–25.
9. **Clune T. W.** Numerical treatment of rapid solidification // Metallurg. Trans. B. 1984. V. 15. P. 369–381.

*Поступила в редакцию 30/XI 1999 г.,
в окончательном варианте — 14/VI 2000 г.*
