

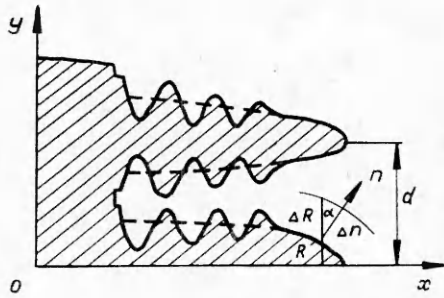
9. Chock David P., Li Chin-Hsin. Direct integration method applied to Soret-driven instability.— *Phys. Fluids*, 1975, vol. 18, N 11.
10. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. О конвективной неустойчивости двухкомпонентной смеси в поле тяжести.— *ПММ*, 1963, т. 27, № 2.
11. Рабинович Г. Д. Термодиффузионное разделение жидких смесей. Минск: Наука и техника, 1971.
12. Baron Indson R. Thermodynamic coupling in boundary layers.— *ARS Journal*, 1962, vol. 32, N 7.
13. Пинягин А. Ю., Пшеничников А. Ф. Свободная конвекция жидкой бинарной смеси в наклонной прямоугольной полости.— *Изв. АН СССР. МЖГ*, 1979, № 4.
14. Замалеев З. Х., Нарбеков А. И. Распределение концентрации в горизонтальном слое смеси, подверженной действию температурного градиента. Тепло- и массообмен в химической технологии. Вып. 6. Казань, 1978.
15. Longworth L. G. The temperature dependence of the Soret coefficient of aqueous potassium chloride.— *J. Phys. Chem.*, 1957, vol. 61, N 11.
16. Шапошников И. Г. К теории конвективных явлений в бинарной смеси.— *ПММ*, 1953, т. 17, № 5.
17. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М., Тарунин Е. Л. Численное исследование конвекции жидкости, подогреваемой снизу.— *Изв. АН СССР. МЖГ*, 1966, № 6.
18. Полежаев В. И. Течение и теплообмен при естественной конвекции.— *Изв. АН СССР. МЖГ*, 1968, № 5.
19. Тарунин Е. Л. Численное исследование свободной конвекции.— *Учен. зап. Пермского ун-та. Гидродинамика*, 1968, № 184, вып. 1.
20. Том А., Эйплт К. Числовые расчеты полей в физике и технике. М.: Энергия, 1964.
21. Тарунин Е. Л. Тепловая конвекция в прямоугольной полости, подогреваемой сбоку.— *Учен. зап. Пермского ун-та. Гидродинамика*, 1970, № 216, вып. 2.
22. Вальпиферов Ю. В., Полежаев В. И. Конвективное тепловое и температурное расслоение в сфере, полностью заполненной жидкостью при заданном потоке тепла.— *Изв. АН СССР. МЖГ*, 1975, № 5.
23. Полежаев В. И. Эффект максимума температурного расслоения и его приложение.— *ДАН СССР*, 1974, т. 218, № 4.
24. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М., Тарунин Е. Л. Численное исследование конвективного движения в замкнутой полости.— *Изв. АН СССР. МЖГ*, 1966, № 5.
25. Загородный П. Ф., Колесник В. И. и др. Концентрационная конвекция в затвердевающем расплаве.— *ПМТФ*, 1977, № 6.

УДК 669.18—412 : 620.18 : 536.421.4

МОДЕЛЬ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ С УЧЕТОМ КОНВЕКЦИИ БИНАРНОГО РАСПЛАВА

А. Н. Черепанов
(Новосибирск)

В работах [1, 2] построены математические модели двухфазной дендритной зоны для случая неравновесной кристаллизации бинарного сплава. При этом изменением плотности сплава в процессе фазового превращения пренебрегалось и расплав считался неподвижным. Очевидно, что при росте кристалла в расплаве в результате усадочных явлений должен существовать поток жидкой фазы, направленный к кристаллу. В случае кристаллизации чистых металлов этот эффект исследован в работах [3, 4], где показано, что возникающие потоки расплава оказывают влияние на поля температуры и давления в жидкой фазе. В процессе неравновесной кристаллизации бинарного сплава эти потоки будут влиять также на распределение примеси в жидкой фазе, а следовательно, и на структуру диффузионного переохлаждения. Поскольку кинетика роста и морфология дендритов в двухфазной зоне определяются переохлаждением расплава, то это влияние будет сказываться на развитии двухфазной зоны в целом, а также на характере химической неоднородности и образовании пористости в слитке. Ниже на основе феноменологических предпосылок формулируется математическая модель процессов тепло- и массопереноса в двухфазной зоне затвердевающего бинарного сплава с учетом кинетики роста дендритов и скачка плотности на поверхности раздела фаз.



Ф и г. 1

Рассмотрим направленную кристаллизацию бинарного сплава при наличии двухфазной зоны. Схема физической модели представлена на фиг. 1. Считаем, что двухфазная зона состоит из однородных дендритов столбчатой ($\nu = 1$) или пластинчатой ($\nu = 0$) форм, а скорость их роста по нормали к поверхности кристалла является степенной функцией локального переохлаждения ΔT :

$$(1) \quad v_n = K(\Delta T)^m.$$

На основе этого соотношения в [2] получены уравнения кинетики объемного роста дендритов, которые с учетом влияния изменения локальных значений давления p и динамического напора $p_v = \rho \varepsilon^2 v_n^2 / 2$ на температуру ликвидуса примут вид (при $y = R(x, t)$)

$$(2) \quad R'_t = K \sqrt{1 + R_x'^2} [T_l(C)(1 + p_\Sigma / \kappa_0 \rho_s) - T]^m, \quad p_\Sigma = 2\nu \sigma k_r + \varepsilon \Delta p - p_v;$$

$$(3) \quad \xi'_{ft} = K_0 [T_l(C)(1 + p_\Sigma / \kappa_0 \rho_s) - T]_{x=\xi_f}^{m_0}, \quad 2\nu k_r = R''_{xx} / \omega^3 - \nu / R\omega,$$

$$\omega = \sqrt{1 + R_x'^2},$$

где $2R$ — поперечный размер дендрита; σ — поверхностное натяжение; k_r — средняя локальная кривизна поверхности дендрита; κ_0 — скрытая теплота плавления; ρ_s, ρ — плотность твердой и жидкой фаз соответственно; C — концентрация растворимой примеси; $T_l(C)$ — равновесная температура ликвидуса при $p_\Sigma = 0$; $\xi_f(t)$ — координата фронта двухфазной зоны; K и K_0 — кинетические константы; $\varepsilon = (\rho_s - \rho) / \rho$; штрих — производная по нижнему индексу.

Уравнения (2), (3) зависят от локальных значений температуры, концентрации и давления, которые определяются уравнениями конвективного тепло- и массопереноса в жидкой фазе:

$$(4) \quad c\rho(\partial T / \partial t + \mathbf{v}\nabla T) = \text{div}(\lambda \nabla T);$$

$$(5) \quad \partial C / \partial t + \mathbf{v}\nabla C = \text{div}(D \nabla C);$$

уравнениями теплопроводности и диффузии в твердой фазе

$$(6) \quad c\rho \partial T / \partial t = \text{div}(\lambda \nabla T);$$

$$(7) \quad \partial C / \partial t = \text{div}(D \nabla C);$$

уравнениями Навье — Стокса и непрерывности для несжимаемой жидкости

$$(8) \quad \rho[\partial \mathbf{v} / \partial t + (\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}] = -\nabla p + \text{div} \tau + \rho \mathbf{g}, \quad \tau = \mu[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T];$$

$$(9) \quad \text{div} \mathbf{v} = 0,$$

где $\mathbf{v} = \{u, w\}$ — вектор скорости движения расплава; τ — тензор вязких напряжений; $(\nabla \mathbf{v})^T$ — транспонированная диада; \mathbf{g} — вектор ускорения силы тяжести; λ, c, D, μ — коэффициенты теплопроводности, теплоемкости, диффузии и вязкости соответственно, считающиеся зависящими от температуры. Поскольку двухфазная зона предполагается состоящей из однородных дендритных ячеек, решение достаточно найти в области $\Omega \in [0 \leq x < \infty, 0 \leq y \leq d/2]$ при соответствующих начальных и краевых условиях, а также балансных соотношениях на границе раздела

фаз $y = R(x, t)$:

$$(10) \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{y=R-0} - \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{y=R+0} = \kappa_0 (1 + \varepsilon) \rho v_n;$$

$$(11) \quad D \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{y=R-0} - D \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_{y=R+0} = (1 - k + \varepsilon) v_n C \Big|_{y=R+0};$$

$$(12) \quad u \sin \alpha + w \cos \alpha = -\varepsilon v_n,$$

где d — расстояние между первичными осями дендритов; $\partial/\partial n$ — производная по нормали n ; α — угол между нормалью n и осью y (см. фиг. 1).

Для замыкания приведенной системы уравнений необходимо определить величину d . Экспериментальные и теоретические исследования [5, 6] указывают на зависимость междендритного расстояния d от произведения градиента температуры G на фронте кристаллизации в расплаве на скорости кристаллизации v . Эта зависимость имеет вид

$$(13) \quad d = b(Gv)^{-s},$$

где $0 \leq s \leq 0,5$; b — некоторая константа, характерная для рассматриваемого сплава. Поэтому далее примем для d зависимость в виде (13), понимая под G, v значения градиента температуры в расплаве на фронте двухфазной зоны и скорости фронта соответственно в момент времени $t = t_0$, принимаемый за начальный, для которого условие устойчивости плоского фронта [5] уже не выполняется. При этом не рассматривается возможность изменения плотности дендритов $n_0 = 2^{2\nu}/\pi^\nu d^{1+\nu}$ за счет возникновения новых или подавления имеющихся.

Построенная модель описывает динамические явления в двухфазной зоне — кинетику роста дендритов, микросегрегацию примеси, изменения полей температуры, диффузионного переохлаждения и давления в дендритной ячейке, что позволяет теоретически исследовать формирование первичной структуры, химической и физической неоднородностей при кристаллизации бинарных сплавов. Полученные уравнения представляют собой систему двумерных нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных со сложными краевыми условиями, решение которых связано с известными математическими трудностями. Для большинства реальных процессов кристаллизации слитков характерна протяженная дендритная двухфазная зона. Расстояние между осями дендритов обычно составляет 10—100 мкм. Поэтому для макроскопического исследования целесообразно провести осреднение уравнений (4)—(9) по сечению дендритной ячейки с учетом условий (10)—(12) и условий симметрии при $y = 0$, $y = d/2$. При осреднении будем полагать, что протяженность зоны L значительно превосходит размер ячейки ($L \gg d$), а средние величины концентрации в твердой C_1 и жидкой C_2 фазах связаны между собой так же, как и распределенные величины на границе раздела фаз ($C_1 = kC_2$). В силу непрерывности температуры при переходе через фазовую границу ее средние значения в твердой и жидкой фазах должны быть равны между собой ($T_1 = T_2$). Выполнив необходимые выкладки, запишем полученные уравнения в виде

$$(14) \quad c_v \frac{\partial T}{\partial t} + c_{v2} S u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \kappa_0 (1 + \varepsilon) \rho \frac{\partial \Psi}{\partial t};$$

$$(15) \quad \frac{\partial}{\partial t} [(k\Psi + S) C] + \frac{\partial}{\partial x} (S u C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right);$$

$$(16) \quad \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\mu}{K_p(S)} u + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right);$$

$$(17) \quad \varepsilon \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (u S),$$

где $\Psi = (2R/d)^{1+\nu}$, $S = 1 - \Psi$ — сечения твердой и жидкой фаз соответственно; $c_V = c_{V1}\Psi + c_{V2}S$; $c_{V2} = c_{V2}\rho_2$; $\lambda = \lambda_1\Psi + \lambda_2S$; $D = kD_1\Psi + D_2S$. При выводе уравнения (16) из (8) принята гипотеза о пропорциональности силы вязкого трения осредненной скорости расплава в дендритной ячейке, что соответствует допущению о малости числа Рейнольдса Re . Такое допущение возможно, поскольку скорость течения расплава в зоне невелика ($|u| \sim \varepsilon v$ и при $v = 10^{-3}$ м/с, $\varepsilon \sim 0,1$, $d \sim 10^{-4}$ м, $\nu \sim 10^{-6}$ м²/с число $Re = |u|d/\nu \sim 10^{-2}$). Можно также показать, что членами слева и третьим членом справа от знака равенства в (16) можно пренебречь по сравнению со вторым членом и записать уравнение (16)

в форме закона Дарси $u = -\frac{K_p(S)}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}$, используемого при исследовании явлений переноса в капиллярно-пористых средах, где $K_p(S)$ — проницаемость двухфазной зоны, зависящая от ее структуры [7, 8]. Уравнения (14)–(17) совместно с (2), (3), (13) описывают макроскопические явления переноса и кинетику роста дендритов при направленной кристаллизации сплава. Для макроскопического анализа процессов в двухфазной зоне в первом приближении можно пренебречь влиянием давления и кривизны на температуру ликвидуса, а уравнения (2), (3) представить в виде

$$(18) \quad S'_t = -K \left[\frac{4(1+\nu)^2}{d^2} (1-S)^{2\nu/(1+\nu)} + (S'_x)^2 \right]^{1/2} [T_l(C) - T]^m,$$

$$x \in [\xi_s, \xi_f];$$

$$(19) \quad \xi'_{ft} = K_0 [T_l(C) - T]_{x=\xi_f}^{m_0}.$$

В общем случае пространственной кристаллизации будем рассматривать двухфазную зону как дисперсную среду, состоящую из гетерогенной смеси кристаллов пластинчатой ($\nu = 0$) или цилиндрической ($\nu = 1$) форм, растущих в переохлажденном расплаве. Для получения макроскопических уравнений в этом случае необходимо провести осреднение пространственных уравнений переноса в малом объеме двухфазной зоны, линейный размер которого много больше характерного размера кристаллической ячейки, но много меньше протяженности двухфазной зоны. На поверхности раздела фаз, как и выше, должны быть учтены балансные соотношения (10)–(12). В результате такого осреднения получим макроскопические уравнения конвективного тепло- и массопереноса при неравновесной кристаллизации бинарного сплава:

$$(20) \quad c_V \frac{\partial T}{\partial t} + c_{V2} S (\mathbf{v} \nabla) T = \text{div}(\lambda \nabla T) - \alpha_0 (1 + \varepsilon) \rho \frac{\partial S}{\partial t};$$

$$(21) \quad \frac{\partial}{\partial t} \{ [k + (1-k)S] C \} = \text{div}(D \nabla C - S \mathbf{v} C);$$

$$(22) \quad \rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p - \frac{\mu}{K_p(S)} \mathbf{v} + \text{div} \tau,$$

$$K_p(S) = \infty \quad \text{при} \quad S = 1;$$

$$(23) \quad \varepsilon \frac{\partial S}{\partial t} = \text{div}(S \mathbf{v}), \quad S \equiv 1 \quad \text{при} \quad x \geq \xi_f, \quad S \equiv 0 \quad \text{при} \quad x < \xi_s.$$

Используя теорию Козени [9], найдем $K_p = a_K^{-2\nu} (d/2\varphi)^2 S^3 / (1-S)^\alpha$, где $\alpha = \nu(2-\nu)$; φ — отношение поверхности реального дендрита к поверхности рассматриваемого кристалла; a_K — постоянная Козени.

Уравнение (22) представляет собой суперпозицию закона Дарси и уравнения вязкого течения несжимаемой жидкости и может быть использовано в широком диапазоне изменения коэффициента проницаемости

зоны. Система (20)–(23) замыкается уравнением (18), а соотношение (19) теперь примет вид $\xi'_{jt}/\sqrt{1 + \xi'^2_{fy} + \xi'^2_{fz}} = K_0 (\Delta T)^{m_0}|_{x=\xi_{jt}, y, z}$. Из полученной системы уравнений вытекают известные уравнения квазиравновесной двухфазной зоны с учетом гидродинамических процессов [8], если пренебречь диффузией в твердой фазе ($D_1 = 0$) и переохлаждением в зоне ($\Delta T = 0$), а уравнение (22) записать в форме закона Дарси. Исключением является уравнение (21), которое отличается от соответствующего уравнения в [8] наличием члена $k(1 - S)\partial C/\partial t$ и при $v = 0$ совпадает с уравнением массопереноса, полученным в [10].

С целью сравнения теоретических результатов, следующих из предлагаемой модели с известными экспериментальными данными, рассмотрена задача о направленной кристаллизации переохлажденного бинарного сплава в случае постоянной скорости движения зоны. При некоторых упрощающих допущениях [2] решение задачи представимо в аналитическом виде, устанавливающем зависимости между скоростью кристаллизации v и переохлаждением расплава Θ_∞ , а также между размером дендритной ячейки d и скоростью v . В безразмерных величинах эти зависимости имеют вид

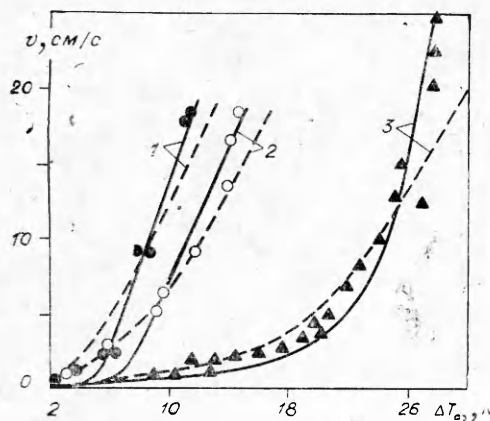
$$(24) \quad B(\Theta_\infty - v)^s v^{2s} + v(2\Theta_\infty - v) - \sqrt{[B(\Theta_\infty - v)^s v^{2s} - v^2]^2 + 4B\gamma(\Theta_\infty - v)^s v^{2(1+s)}} = 0, \\ d = [b_1(\Theta_\infty - v)^s v^{2s}]^{-1},$$

где $B = A\beta(1 - k)b_1$; $v \rightarrow v/K_0 T_{l0}$; $\Theta_\infty = (T_{l0} - T_\infty)/T_{l0}$; $b_1 = (aT_{l0})^s / b(K_0 T_{l0}/a)^{1-2s}$; $\beta = (T_A - T_{l0})/T_{l0}$; $\kappa = \kappa_0/cT_{l0}$; $\gamma = 1 + \kappa_0/\beta(1 - k)$; $A = K/K_0$.

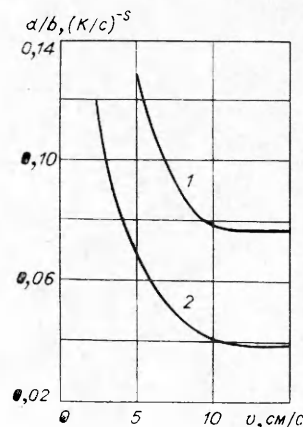
Сравнение теории с экспериментальными данными, полученными на бинарных сплавах Sn + 2 вес. % Bi, Sn + 0,5 вес. % Bi [11] (кривые 1, 2 соответственно), Ga + 2 вес. % In [12] (кривая 3), представлено на фиг. 2. Физические параметры задавались согласно [13, 14]. Значения кинетического коэффициента K_0 принимались равными 2; 1,6; 5 для первого, второго и третьего сплавов соответственно. Параметр B определялся по одной из точек, соответствующей экспериментальной кривой.

В области больших переохлаждений ($\Delta T_\infty > \Delta T_\infty^*$, где $\Delta T_\infty = T_{l0} - T_\infty$) хорошо согласуются с экспериментом теоретические кривые, рассчитанные при $s = 0$ (сплошные линии). При малых переохлаждениях ($\Delta T_\infty < \Delta T_\infty^*$) более удовлетворительное согласие с экспериментом имеют кривые, соответствующие значению $s = 1/3$ (штриховые линии). Отсюда можно сделать вывод, что при небольших переохлаждениях расплава (малых скоростях кристаллизации) размер ячейки d зависит как от состава сплава, так и от скорости охлаждения в соответствии с формулой (13). При больших переохлаждениях ($\Delta T_\infty > \Delta T_\infty^*$, $v > v^*(\Delta T_\infty^*)$) величина d в основном определяется составом сплава. Зависимость скорости v от ΔT_∞ при $\Delta T_\infty \rightarrow \infty$ стремится к линейной и определяется уравнением $v = K_0 \Delta T_\infty$.

Для исследования зависимости междендритного расстояния от скорости кристаллизации, определяемой формулами (24), удобно представить это выражение в виде d/b_1 , не содержащем эмпирической константы b_1 , зависящей от состава сплава. Фиг. 3 иллюстрирует эту зависимость (в безразмерных величинах) для сплавов Sn + Bi (кривая 1) и Ga + In (кривая 2). В соответствии с предыдущим выводом для показателя s принимались значения $s = 1/3$ при $v \leq 10$ и $s = 0$ при $v > 10$, где v , см/с. Как видно из графиков, величина d быстро убывает на интервале $0 \leq v < 10$, а затем принимает некоторое конечное значение, соответствующее быстрой (кинетической) стадии роста дендритов. Уменьшение величины d с ростом v



Ф и г. 2



Ф и г. 3

качественно согласуется с экспериментальными данными [5, 15] об измельчении структуры затвердевающего сплава с увеличением скорости кристаллизации.

Автор благодарит В. Е. Накорякова и В. И. Яковлева за полезные обсуждения работы.

Поступила 12 IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Черепанов А. Н. О стационарной кинетической модели дендритной двухфазной зоны.— ПМТФ, 1979, № 6.
2. Черепанов А. Н. Кинетическая модель развития двухфазной дендритной зоны при направленной кристаллизации бинарного сплава.— В кн.: Кристаллизация и процессы в кристаллизаторах. Новосибирск: изд. ИТФ СО АН СССР, 1979.
3. Norway G. The tension field created by a spherical nucleus freezing into its less dense undercooled melt.— Intern. J. Heat Transfer, 1965, vol. 8, N 2.
4. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
5. Флемингс М. С. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977.
6. Тяжелникова И. Л., Борисов В. Т. Кристаллизация цилиндрической ячейки двухфазной зоны.— Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 5.
7. Шейдеггер А. Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: Гостехиздат, 1960.
8. Журавлев В. А. О макроскопической теории кристаллизации сплавов.— Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 5.
9. Лыков А. В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1978.
10. Авдонин Н. А. Теория обобщенного решения задачи кристаллизации бинарной системы.— В кн.: Прикладные задачи теоретической и математической физики. Рига, 1977.
11. Никонова В. В., Темкин Д. Е. Изучение кинетики роста дендритов в некоторых бинарных расплавах.— В кн.: Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев: Наукова думка, 1966.
12. Борисов В. Т., Матвеев Ю. Е. Кинетический режим развития двухфазной зоны в двойном металлическом сплаве.— Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 3.
13. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959.
14. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. М.: Физматгиз, 1959.
15. Jesse R. E., Giller H. F. J. I. Cellular growth: the relation between growth velocity and cell size of some alloys of cadmium and zinc.— J. Crystal Growth, 1970, vol. 7, p. 348.