

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук**

Орлов Алексей Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук

**Научный руководитель: кандидат физ.-мат. наук
Гуськов Александр Павлович**

Черноголовка 2014 г.

Оглавление.

Введение.	4
Глава 1. Литературный обзор.	7
Часть 1. Обзор существующих теорий направленной кристаллизации.	7
1.1.1 Введение.	7
1.1.2 Модель кристаллизации эвтектик Джексона и Ханта.	8
1.1.2 Уравнение диффузии.	11
1.1.3 Определение средней величины переохлаждения на фронте кристаллизации.	14
1.1.4 Отбор решений.	15
1.1.5 Формула Тиллера.	16
1.1.6 Теория возмущений Малинза-Секерки.	17
1.1.7 Критерий концентрационного переохлаждения.	23
Часть 2. Исследуемая модель направленной кристаллизации.	25
1.2.1 Введение.	25
1.2.2 Постановка задачи и уравнения модели.	25
1.2.3 Переход в криволинейную систему координат.	28
1.2.4 Линейное приближение задачи для малых возмущений.	29
1.2.5. Связь скорости кристаллизации с механизмом роста.	30
1.2.6 Дисперсионное уравнение.	33
1.2.7 Зависимость периода эвтектической структуры от скорости кристаллизации для разных механизмов роста.	36
Глава 2. Связь кинетики кристаллизации с формированием макрораспределения компонент в объеме кристалла.	39
2.1 Введение.	40
2.2 Нормальный рост.	42
2.3 Ступенчатый рост.	46

2.4	Определение диффузной ступеньки. Параметр диффузности.	47
2.5	Диффузная ступенька.	53
2.6	Рост посредством винтовых дислокаций.	54
2.7	Связь кинетики роста с решением задачи неустойчивости.	56
2.8	Зависимость периода макроструктуры от числа слоёв в области перехода между жидкой и твёрдой фазой.	57
2.9	Сводная таблица.	63
Глава 3. О механизме образования ячеистой структуры фронта кристаллизации.		
	Распределение концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации.	67
3.1	Постановка задачи.	67
3.2	Распределение концентрации компонент при ячеистом фронте кристаллизации.	70
Глава 4. Модельный расчет экспериментально наблюдаемых эвтектических структур.		
		73
4.1	Постановка задачи.	74
4.2	Действительная и мнимая части решения.	75
4.3	Переход из криволинейной системы координат в прямоугольную.	77
4.4	Простые структуры.	83
4.5	Возможные варианты решения задачи направленной кристаллизации.	84
4.6	Расчетные и экспериментальные структуры.	87
	Выводы.	93
	Список публикаций.	94
	Список литературы.	96

Введение.

Эвтектические периодические структуры, которые появляются при кристаллизации эвтектических расплавов, вызывают в течение нескольких последних десятилетий большой интерес, как со стороны прикладной науки, так и со стороны фундаментальных исследований. Практический интерес вызван тем, что микроструктура эвтектических композитов представляет собой пластины или стержни разных фаз, образующиеся одновременно из расплава, и поэтому такой материал обладает свойствами, представляющими комбинацию свойств составляющих его фаз [1]. Однако практическое применение эвтектических композитов ограничено трудностью их получения. До настоящего времени остается неизвестной сложная пространственно-временная динамика формирования периодической двухфазной структуры из однородного жидкого расплава. В частности, фундаментальной проблемой в этом процессе является вопрос о природе морфологической неустойчивости простейших пространственно-периодических стационарных состояний, которые приводят к такой разнообразной динамике [2]. Многообразие формы и размеров получающихся фазовых структур определяется неравновесными процессами в окрестности границы фазового перехода. Достаточно полный обзор современного состояния исследований затвердевания дан в работе [3]. Там, в частности, рассматриваются вопросы устойчивости межфазной границы при формировании трехмерных дендритных структур, при направленном росте вершины дендритов и формировании боковых ветвей, устойчивость межфазной границы при ячеистой кристаллизации, а также морфологическая неустойчивость и осцилляции межфазной границы при формировании эвтектических структур. Наиболее популярной теорией, описывающей процесс кристаллизации эвтектических расплавов с образованием периодических структур, является теория Ханта и Джексона [4]. Однако она не объясняет причин формирования периодических структур, не может преодолеть трудностей при отборе решений рассматриваемых там уравнений [5]. Хант в своей работе [6] дал такую характеристику состояния теории кристаллизации эвтектик в настоящее время: "Хотя в понимании эвтектического, монотектического и перитектического роста имеется некоторый прогресс, большинство работ является достаточно качественными" и далее: "Представляется вероятным, что дальнейший прогресс, можно достигнуть только при попытке создания модели нестационарного роста. Как было указано ранее, следовало бы построить более простую аналитическую модель для монотектического роста и проверить устойчивость сосуществования фаз".

Многие исследователи считают, что основной причиной появления периодических структур является неустойчивость межфазной границы в процессе фазового перехода. Начиная с классической работы Маллинза и Секерки [7] имеется множество теоретических расчетов, которые дают качественные соответствия той или иной математической модели направленной кристаллизации с наблюдаемыми структурами [3]. Однако до сих пор практически нет убедительных сопоставлений количественных результатов теоретических расчетов с результатами экспериментов. Одним из немногих результатов, который совпадает с экспериментом, является полученная в работах [8,9,10] зависимость периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы, которая точно совпадает с известными экспериментальными зависимостями для ряда материалов. Выражение для периода эвтектической структуры было найдено в виде:

$$\lambda = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon|\Lambda|}, \quad (1)$$

где λ - период эвтектической структуры, χ и χ' - коэффициент температуропроводности жидкой и твёрдой фазы соответственно, ε - скрытая теплота плавления, Λ - кинетический параметр, определяемый моделью механизма роста. Для механизма роста посредством винтовых дислокаций выражение (1) дает [10,11] зависимость периода эвтектической структуры от стационарной скорости перемещения межфазной границы V_S точно совпадающую с экспериментальными. Это совпадение можно объяснить двумя причинами. Или экспериментальные зависимости действительно отражают механизм роста, или оно случайно, такой вариант нельзя исключить, т.к. период в квадрате может появиться из решения уравнений второго порядка, которых в процессе исследования встречается достаточно много. Чтобы разобраться в этом вопросе, в работе [12] в модель вводится поверхностное натяжение, которое не учитывалось в предыдущих моделях, а также проводятся расчеты для экспоненциальной модели роста. Было показано, что система дает зависимости $\lambda(V_S)$, которые отличаются от найденных зависимостей в работах [10,11], но которые также точно совпадают с известными экспериментальными зависимостями. Этим результатом доказывается, что найденный вид аналитической зависимости $\lambda(V_S)$ не является случайным совпадением, и модель для кристаллизации эвтектик другого состава также дает правильные зависимости $\lambda(V_S)$.

Представленная работа, по сути, есть развитие, проверка и анализ полученных результатов разработанной модели направленной кристаллизации [10,11,12].

Данную работу можно разделить на четыре более или менее самостоятельных главы. Глава 1 – литературный обзор, состоит из двух частей. В первой части приводятся хорошо известные и являющиеся общепризнанными теории – это теория кристаллизации эвтектик Ханта и Джексона, и теория устойчивости плоской поверхности раздела Маллинза и Секерки (а также небольшой обзор по современным статьям). Вторая часть посвящена новой модели направленной кристаллизации, на базе которой и проделана представляемая работа. Глава 2 посвящена работе, в которой подробно рассматривается связь кинетики кристаллизации, т.е. механизма присоединения атомов к поверхности растущего кристалла с периодом образующейся макроструктуры. В главе 3 проводится модельный расчёт фронта кристаллизации, поясняется предполагаемый принцип его возникновения и рассматривается вопрос распределения концентрации компоненты вблизи фронта кристаллизации в случае ячеистого фронта. И наконец в главе 4 проводится модельный расчёт структуры твёрдой фазы, образующейся в процессе направленной кристаллизации.

Главы 2,3,4 непосредственно вытекают и являются логичным продолжением описанной в литературном обзоре (часть 2) новой модели направленной кристаллизации.

Глава 1. Литературный обзор.

Часть 1. Обзор существующих теорий направленной кристаллизации.

1.1.1 Введение.

В последние десять лет появилось множество новых исследований устойчивости межфазной границы при направленной кристаллизации. Причина этого в том, что, начиная с классической работы Маллинза и Секерки [7], результаты исследований устойчивости дают, в большинстве случаев, качественное совпадение с экспериментами. Т.е. с одной стороны очевидно, что периодическое распределение компонент в твердой фазе и симметричная или периодическая форма межфазной границы являются причиной неустойчивости кристаллизации, с другой стороны до сих пор нет полного понимания фундаментальных аспектов динамики межфазной границы при направленной кристаллизации.

Здесь представлен небольшой обзор по работам этого направления.

В работах [13,14] был рассмотрен переходный процесс от начала кристаллизации к установившемуся режиму. Был сделан анализ морфологической устойчивости межфазной границы в ходе переходного процесса. При этом было получено количественное согласование расчетов длины волны неустойчивости с экспериментами при переходном процессе, но получилось значительное расхождение с длиной волны при установившемся режиме. Большое внимание в последние годы уделяется исследованию роли кристаллической анизотропии в динамике формирования межфазной границы в процессе кристаллизации. В экспериментальных работах [15,16,17] была показана большая роль кристаллической анизотропии в динамике межфазной границы. В экспериментах проводился рост образцов при различной ориентации температурного градиента относительно осей симметрии растущего кристалла. При этом получали различную форму межфазной границы. В зависимости от ориентации роста межфазная граница имела вид ячеек с дендритными кристаллами. Вид ветвей этих кристаллов изменялся при изменении направления роста. Целью этих исследований было научиться управлять ориентацией растущих кристаллов в тонком образце. В этих работах проводилось численное моделирование поведения межфазной границы в условиях проводимых экспериментов.

Следует отметить работу [18], в которой был сделан анализ устойчивости ячеисто-дендритной межфазной границы в длинноволновом пределе. В определенных режимах

роста найденный здесь период ячеистого фронта кристаллизации согласуется с экспериментами работ [19,20]. Эти же режимы рассчитывались численным моделированием в уже упомянутой работе [17]. Вместе с работами [21,22,23,24] здесь была развита модель отбора периода ячеистого фронта кристаллизации, который происходит при переходе от начальной неустойчивости к устойчивому росту ячеисто-дендритной границы. Данная модель основана на том, что отдельные ячейки исчезают в процессе переходного режима. Предсказания этой модели качественно согласуются с экспериментами. Более того, в работе [14] косвенно было показано, что начальная длина волны неустойчивости действительно влияет на период ячеистого фронта установившегося режима.

Заметим также работу [25], в которой было численно смоделировано поведение межфазной границы при направленной кристаллизации. В основе этой модели лежит традиционное представление, что период ячеистого фронта кристаллизации соответствует решению с наименьшим значением переохлаждения. Эта модель может объяснить некоторые эксперименты, но она является формальной и не объясняет физический смысл явления.

Из обзора литературы видно, что, несмотря на интенсивное исследование динамики поведения межфазной границы в процессе направленной кристаллизации в последние годы, нет полного понимания причин ее неустойчивости и связанных с ней распределения компонент, формы границы, вида ячеистой структуры и т.д. Опираясь на результаты работ [11,12], в которых выведена точная зависимость периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы и получено естественное объяснение совместного роста эвтектической и дендритной структуры, мы рассматриваем периодическую эвтектическую структуру как проявление резонансных свойств сложной динамической системы. Взаимодействие физических явлений, которое дает столь красивую структуру при кристаллизации расплавов, с другими свойствами может объяснить многие результаты экспериментов по направленной кристаллизации.

1.1.2 Модель кристаллизации эвтектики Джексона-Ханта.

В этой части литературного обзора описана широко известная и считающаяся на сегодняшний день наиболее популярной теория кристаллизации эвтектик Джексона и Ханта. Согласно классическим представлениям о процессе кристаллизации эвтектики, на фронте должно существовать некоторое «диффузионное» переохлаждение,

определяемое как разность реальной температуры на фронте T_0 и равновесной температуры кристаллизации эвтектики T_E . Схематическое описание процесса было предложено Шейлем [26] и представлено на рисунке 1.1.1. Согласно представленной схеме в области $dC_E b$ расплав пересыщен относительно обеих фаз, и в этой области с точки зрения термодинамики возможен одновременный рост фаз.

В предположении плоского фронта кристаллизации xx , движущегося в направлении z и температуры на фронте T_0 , концентрация в жидкости на границе заключена между точками M и N . В процессе кристаллизации α -фазы на фронте в жидкости непрерывно вытесняется избыток компонента B . В жидкой фазе на фронте β фазой вытесняется компонент A . Понятно, что при равновесной температуре (T_e) описанного продольного градиента не существует. Т.е. согласно описываемой схеме для осуществления пластинчатого роста, необходимо диффузионное переохлаждение ΔT_D , которое должно определять некоторое стационарное распределение компонент в жидкости перед фронтом.

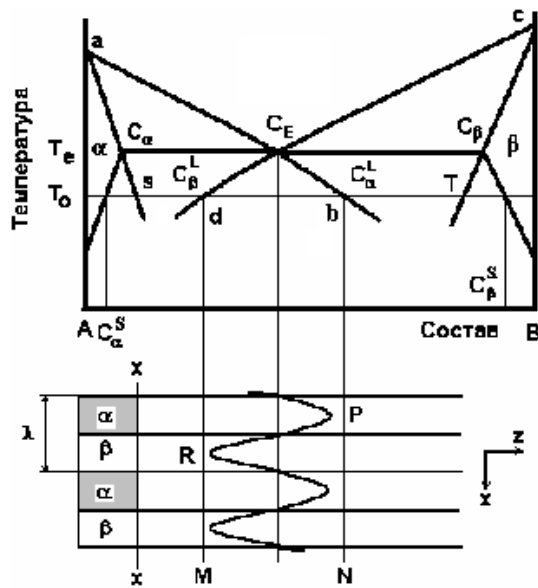


Рис.1.1.1 Изменение состава жидкости на фронте эвтектической кристаллизации при стационарном пластинчатом росте.

Из рисунка 1.1.1 следует, что концентрация в жидкости на фронте меняется непрерывно между точками P и R . Очевидно, что каждой точке на фронте соответствует своя равновесная температура и своё переохлаждение. При температуре T_0 α фаза состава C_α^S находится в равновесии с жидкостью состава C_α^L (в случае плоской границы раздела), а β фаза состава C_β^S в равновесии с жидкостью состава C_β^L

В работах Тиллера была дана приблизительная оценка диффузионного переохлаждения из условий равенства вытесненного компонента на фронте одной фазы и продиффундировавшего количества компонента к другой фазе. Более строгие оценки ΔT_D были даны на основе решения диффузионного уравнения. Однако, ΔT_D не единственная сила, обуславливающая пластинчатый рост.

(В работах Джексона есть очень важное замечание «Поскольку рост происходит в неравновесных условиях, то состав расплава на линии xx будет, вообще говоря, меняться в пределах несколько более узких, чем $C_\alpha^L - C_\beta^L$. В дальнейшем анализе это обстоятельство не принимается в расчёт»). Согласно работе [27], где проводилась оценка тепловых потоков на границе раздела, для характерных периодов эвтектической структуры λ порядка 1мкм и градиента порядка 10град/см температура фронта на расстоянии нескольких периодов практически не изменялась. Возникшие противоречия в модели объясняются тем фактом, что все равновесные значения температуры и концентрации определяются в предположении плоского фронта. Если же учитывать кривизну поверхности, то понятно, что равновесная температура будет зависеть от локальных радиусов кривизны поверхности. Следовательно поверхность xx может находиться в равновесии с расплавом изменяющегося состава если кривизна непрерывно увеличивается от центра к краю. Очевидно, что переохлаждение, вызванное искривлением поверхности ΔT_r , обратно по знаку величины

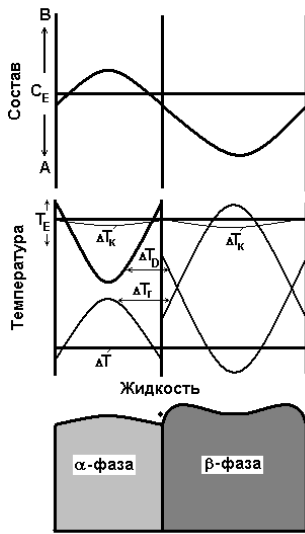


Рис.1.1.2. Схематическое изображение концентрационных профилей и переохлаждений на границе α - и β - фаз с жидкостью.

переохлаждению, вызванному изменением состава.

Сумма переохлаждений $\Delta T_D + \Delta T_r$ даёт разницу между некоторой квазиравновесной температурой на фронте (при которой идёт процесс кристаллизации) и равновесной T_E . Она может быть определена согласно принципу локального равновесия (т.е. равенства химических потенциалов компонентов в жидкой и твёрдой фазах в любой точке на границе).

Понятно, что для кристаллизации требуется движущая сила процесса (т.е. разность химических потенциалов). Величиной, определяющей движущую силу, является кинетическое переохлаждение, и общее переохлаждение на фронте может быть записано следующим образом:

$$\Delta T = T_E - T_0 = \Delta T_D + \Delta T_r + \Delta T_k, \quad (1.1.1)$$

где ΔT_k – кинетическое переохлаждение; T_0 – температура на фронте кристаллизации.

Величина диффузионного переохлаждения ΔT_D определяется согласно схеме, представленной на рисунке 1.1.3.:

$$\Delta T_D = m[C_E - C(x)], \quad (1.1.2)$$

где m – наклон линии ликвидуса в эвтектической точке; $C(x)$ – состав расплава на поверхности раздела в точке x .

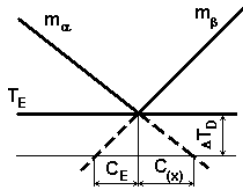


Рис.1.1.3. Определение величины диффузионного переохлаждения.

Уравнение Гиббса – Томпсона даёт $\Delta T_r = \frac{a}{r(x)}$, где

a – постоянная; $r(x)$ – радиус кривизны поверхности в точке x .

Для случая квазиравновесного процесса ΔT_k считается малой величиной по сравнению с $\Delta T_D + \Delta T_r$. Такое предположение опирается на существующие данные по величине ΔT_k . Например,

для кристаллизации олова [28] при скорости 10^{-2} см/с ΔT_k меньше 10^{-2} С. Величина ΔT в процессе кристаллизации эвтектики Pb-Sn оценивается порядка 1 °С [29]. В результате предполагается:

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{r(x)} = const. \quad (1.1.3)$$

Далее анализ стационарного пластинчатого роста связан с определением среднего переохлаждения на границе раздела и подстановки усреднённых значений $\overline{C(x)}$ и $\overline{r(x)}$ в выражение (1.1.3).

Все представленные выше рассуждения, можно отнести и к стационарному росту стержневых эвтектик. Отличия, связанные с геометрическим фактором, определяющие характер распределения компонентов в расплаве, будут проявляться при решении соответствующего уравнения диффузии.

1.1.2 Уравнение диффузии.

В работах, предшествовавших описываемой модели, предпринимались попытки решения уравнения диффузии для случая пластинчатого роста. Например, в работе [30] рассматривался рост перлита в предположении синусоидальной границы между слоями феррита и цементита по одну сторону границы, и фазой аустенита по другую.

Также подобная задача решалась Хилертом [31] в предположении плоской границы раздела. Авторы сделали вывод, что подобное приближение вполне оправдано [32].

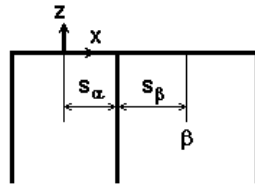


Рис.1.1.4. периодическая пластинчатая структура в жидкости.

Постановка задачи в описываемой модели отталкивается от развитой эвтектической структуры (рис.1.1.4). Скорость кристаллизации принимается постоянной V . Согласно схеме (рис.1.1.4), s_α и s_β – полуширины соответствующих слоёв, s – полупериод структуры (половина расстояния между слоями). Предполагается, что существует геометрическая симметрия относительно середины слоя. Начало координат – середина слоя. Задача двумерная, картина распределения в направлении перпендикулярном плоскости рисунка неизменна. Следовательно, решение уравнения достаточно найти для интервала $0 \leq X \leq s_\alpha + s_\beta$

При решении стационарной задачи уравнения переводятся в движущуюся систему координат xz , и вводятся следующие замены переменных $z = Z - vt$ и $x = X$.

В этой системе диффузионное уравнение $\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla^2 C$ примет вид:

$$-v \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1.1.4)$$

с граничными условиями:

$$C = C_E + \Delta C_\infty \quad \text{при } z \rightarrow \infty; \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x = 0 \text{ и } x = s_\alpha + s_\beta,$$

где D – коэффициент диффузии; ΔC_∞ – разность между эвтектическим составом и действительным составом вдали от фронта.

Решение уравнения (1.1.4) есть [4,31]:

$$C = C_E + \Delta C_\infty + B_0 \exp\left(-\frac{v}{D} z\right) + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{s_\alpha + s_\beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{n\pi}{s_\alpha + s_\beta} z\right). \quad (1.1.5)$$

Для нахождения коэффициентов Фурье используют требование баланса масс на подвижной границе:

$$-vC_0^\alpha = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{для } 0 \leq x \leq s_\alpha \quad \text{и} \quad -vC_0^\beta = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{для } s_\alpha \leq x \leq s_\alpha + s_\beta, \quad (1.1.6)$$

где C_0^α, C_0^β - количество компонента А и В, выделяющееся при затвердевании единицы объёма соответственно α - и β - фаз.

Величины C_0^α и C_0^β выражается как:

$$C_0^\alpha = (1 - k^\alpha) \cdot C(x, 0), \quad C_0^\beta = (1 - k^\beta) \cdot (1 - C(x, 0)),$$

где k^α и k^β - коэффициенты распределения, определяемые, как отношение концентрации меньшего (не основного компонента) компонента в твёрдой фазе к его концентрации на границе в жидкости. $C(x, 0)$ - концентрация на границе в жидкости, определяемая из уравнения (1.1.5).

В результате имеем, C_0^α и C_0^β зависит от x , Хант и Джексон [4] сделали предположение, что $C(x, 0)$ можно выражать через значение C_E , а значение C_0^α и C_0^β определять из диаграммы состояния (рис. 1.1.5). Данная замена определялась тем, что, как суммарный член, так и $\left[\Delta C_\infty + B_0 \exp\left(-\frac{v}{D} z\right) \right]$, входящие в уравнение (1.1.5), при $z=0$ малы по сравнению с C_E . Преобразуя формулы (1.1.5) и (1.1.6) получаем [4]:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha s_\alpha - C_0^\beta s_\beta}{s_\alpha + s_\beta}, \quad B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (s_\alpha + s_\beta) \frac{v}{D} C_0 \sin\left(\frac{n\pi s_\alpha}{s_\alpha + s_\beta}\right), \quad (1.1.7)$$

где $C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta$.

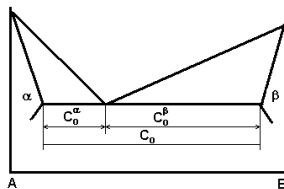


рис.1.1.5. Определение

величины C_0, C_0^α и C_0^β .

Среднее значение состава жидкости на фронте с α - фазой определится следующим образом:

$$\overline{C_\alpha} = \frac{1}{s_\alpha} \int_0^{s_\alpha} C(x, 0) dx = C_E + \Delta C_\infty + B_0 + \frac{2(s_\alpha + s_\beta)^2}{s_\alpha} \frac{v}{D} C_0 P, \quad (1.1.8a)$$

Соответственно на фронте β - фазы:

$$\bar{C}_\beta = C_E + \Delta C_\infty + B_0 - \frac{2(s_\alpha + s_\beta)^2}{s_\beta} \frac{v}{D} C_0 P, \quad (1.1.86)$$

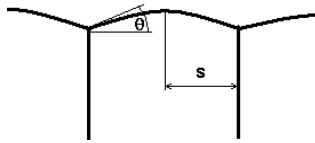
где $P = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^3} \sin n\pi \left(\frac{s_\alpha}{s_\alpha + s_\beta} \right)$.

Аналогичным образом ищется решение в случае стержневого эвтектического роста (с учётом геометрии структуры).

Теперь, определив средние составы жидкости (расплава) на фронте кристаллизующихся фаз и кривизну границы раздела фаз с жидкостью, можно определить среднее переохлаждение на фронте ΔT .

1.1.3 Определение средней величины переохлаждения на фронте кристаллизации.

Средняя кривизна фронта кристаллизации в случае пластинчатого роста определяется величиной граничного угла θ_i (рис.1.1.6)



и шириной слоёв.

Т.к. начало координат в центре слоя, при $x = 0$ наклон поверхности нулевой, соответственно для средней кривизны получаем:

Рис.1.1.6. Граничный угол.

$$\left\langle \frac{1}{r(x)} \right\rangle = \frac{1}{s_i} \int_0^{s_i} \frac{dx}{r(x)} - \frac{1}{s_i} \sin \vartheta_i. \quad (1.1.9)$$

Используя среднее значение $\bar{C}(x)$ и $\left\langle \frac{1}{r(x)} \right\rangle$ (из уравнений (1.1.8) и (1.1.9)) из уравнения в (1.1.3), находится среднее переохлаждение на фронте пластинчатой эвтектической структуры:

$$\bar{\Delta T}_\alpha = m_\alpha \left[\Delta C_\infty + B_0 + \frac{2v}{D} C_0 \frac{(s_\alpha + s_\beta)^2}{s_\alpha} P \right] + \frac{a_\alpha}{s_\alpha}, \quad (1.1.10a)$$

$$\bar{\Delta T}_\beta = m_\beta \left[\Delta C_\infty + B_0 + \frac{2v}{D} C_0 \frac{(s_\alpha + s_\beta)^2}{s_\beta} P \right] + \frac{a_\beta}{s_\beta}, \quad (1.1.10б)$$

где

$$a_\alpha = \left(\frac{T_E}{L}\right)_\alpha \gamma_\alpha \sin \vartheta_\alpha; a_\beta = \left(\frac{T_E}{L}\right)_\beta \gamma_\beta \sin \vartheta_\beta;$$

L_α и L_β - теплоты плавления единицы объёма соответствующих фаз; γ_α и γ_β - удельные поверхностные энергии на границах α и β - фаз с расплавом.

Для удобства Джексон и Хант [4] предложили считать независимыми переменными $\lambda = 2(s_\alpha + s_\beta)$ и B_0 вместо s_α и s_β . Далее преобразуя уравнения (1.1.10) и принимая, что $\overline{\Delta T}_\alpha = \overline{\Delta T}_\beta = \Delta T$, исключаются B_0 и ΔC_∞ .

Используя уравнения: $s_\alpha = \frac{\lambda}{2(1+\xi)}$ и $s_\beta = \frac{\xi\lambda}{2(1+\xi)}$, где $\xi = \frac{S_\beta}{S_\alpha}$, получим конечное выражение, связывающее между собой только три переменные λ, v и ΔT :

$$\frac{\Delta T}{m} = v\lambda Q + \frac{a}{\lambda}, \quad (1.1.11)$$

$$\text{где } \frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta}; Q = \frac{P(1+\xi)^2 C_0}{\xi D}; a = 2(1+\xi) \left(\frac{a_\alpha}{m_\alpha} + \frac{a_\beta}{m_\beta} \right).$$

1.1.4 Отбор решений.

Из уравнений (1.1.11) следует, что каждому значению скорости роста v может соответствовать бесконечный набор λ (межпластинных или межстержневых расстояний (рис.1.1.7)). Из экспериментов хорошо известно, что между λ и v существует строгая связь. Т.е. для дальнейшего решения задачи необходим некоторый критерий отбора решений.

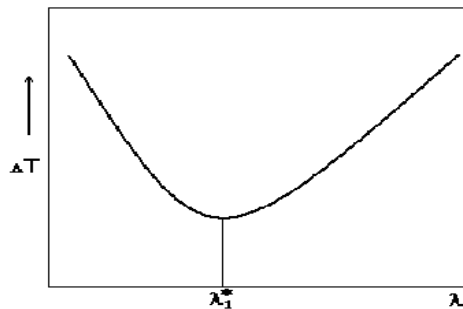


Рис. 1.1.7. Зависимость величины переохлаждения от λ при постоянной скорости.

Критерий экстремальных условий. При рассмотрении изотермического распада аустенита Зинер [30] предположил, что система “выбирает” такой период, при котором скорость роста максимальна. Тиллер в работе [27] сделал равнозначное предположение (для случая эвтектической кристаллизации), согласно которому при определённой скорости роста период имеет значение, соответствующее минимальному переохлаждению ΔT на фронте кристаллизации, т.е. $\lambda = \lambda_1^*$ (см. рис.1.1.7). В дальнейшем подобный процесс кристаллизации $\lambda = \lambda_1^*$ получил название *роста на экстремуме*.

Для определения однозначной связи между любыми двумя величинами из набора ΔT и λ, v при экстремальном росте минимизируется уравнение (1.1.11). В результате имеем критерий экстремальных условий [4]:

$$\lambda^2 v = \frac{a}{Q} = const \text{ (при данном } \xi, \text{ т.е. } C_E + \Delta C_\infty), \quad (1.1.12a)$$

$$\frac{\Delta T}{v} = 4m^2 a Q = const, \Delta T \lambda = 2ma = const. \quad (1.1.12б)$$

Аналогичные уравнения (1.1.12а, 1.1.12б), но с другими коэффициентами, были получены в работах Тиллера [27] на основе более упрощенного анализа процесса эвтектической кристаллизации.

1.1.5. Формула Тиллера.

Принимая тепловые и диффузионные потоки стационарными, Тиллер [27] в начале исключает возможность боковой диффузии, предлагая представить, что в расплаве якобы существуют перегородки, являющиеся продолжением $\alpha\beta$ -границ. Тогда распределение перед каждой пластиной “чужого” компонента будет стремиться к достижению стационарной формы. Снятие перегородок разрешает боковые диффузионные потоки, регулирующие ширину пластин. Последняя, обусловлена взаимодействием двух противоборствующих тенденций. С одной стороны, чем толще пластины, тем больше расстояния, на которые должны перемещаться боковые диффузионные потоки [атомы А – к кромке α -фазы, атомы Б к кромке β -фазы]. Уменьшение концентрационных градиентов ухудшает условия перераспределения компонентов, которое питает рост фаз. С другой стороны, утонение пластинок

приводит к увеличению термодинамического потенциала системы из-за роста поверхности межфазных границ, характеризующихся натяжением $\sigma_{\alpha\beta}$.

Тиллер считает, что дифференцировка пакета λ формируется при минимальном значении переохлаждения ΔT на фронте кристаллизации, т.е. $\partial(\Delta T)/\partial\lambda = 0$. Для этих условий установлена параболическая зависимость λ от скорости кристаллизации:

$$\lambda^2 v = \frac{8\sigma_{\alpha\beta} T_E D (1/m_\beta - 1/m_\alpha)}{\gamma L (1 - k_\alpha) c_E}, \quad (1.1.13)$$

здесь m_α, m_β - наклон ветвей ликвидуса; L - теплота кристаллизации; k_α - коэффициент распределения; γ - коэффициент формы фронта кристаллизации. Если в формулу (1.1.13) подставить экспериментальные данные, то для поверхности раздела между разноимёнными пластинами получаются разумные значения межфазной энергии. Однако для этого требуется определённая предпосылка о величине фактора формы γ , который учитывает неизвестные геометрические условия – контур фронта кристаллизации, определяющий диффузионные расстояния при разделении компонентов между пластинами.

1.1.6 Теория возмущений Маллинза и Секерки.

Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава [33].

Введение.

В описываемой работе развивается теория устойчивости плоской поверхности раздела твёрдой фазы и жидкости при направленной кристаллизации твёрдого раствора. В задаче рассматривается синусоидальное возмущение с бесконечно малой начальной амплитудой наложенные на плоскую поверхность раздела, вычисляется зависимость этой амплитуды от времени. Поскольку бесконечно малое возмущение плоскости можно разложить по бесконечно малым Фурье-компонентам (гармоникам) и поскольку все уравнения задачи линейны, то изменение такого возмущения представляется суперпозицией изменений компонент его разложения. Понятно, что поверхность будет неустойчива, если какая-либо компонента растёт, и устойчива, если не растёт ни одна из них.

Основные физические допущения – это изотропность всех параметров фаз и предположение, что на поверхности раздела существует локальное равновесие.

Вычисление производной по времени от амплитуды Фурье-компонент искажения.

В модели система координат связана с плоской границей раздела, перемещающейся с постоянной скоростью V . Ось z перпендикулярна границе, и направлена в сторону жидкой фазы, $z=0$ лежит на границе. Постановка задачи следующая: на межфазную границу налагаются синусоидальные возмущения с бесконечно малой амплитудой, усреднённое положение границы по оси z , строго определяется как плоскость $z=0$, движущаяся со средней скоростью V вдоль оси z .

$$z = \varphi(x, t) = \delta(t) \sin \omega x. \quad (1.1.14)$$

Далее, чтобы определить, как ведёт себя возмущение во времени, нужно найти производную $\dot{\delta} \equiv d\delta/dt$. Понятно, что если она положительна то возмущение развивается, если отрицательна то возмущение затухает. Для определения производной необходимо знать скорость $v(x)$ каждого участка поверхности, представленную через локальные градиенты температуры и концентрации. Т.е. необходимо определить тепловые и диффузионные поля, для соответствующих граничных условий.

Поля определяются решением соответствующих стационарных уравнений, в движущейся системе координат.

В жидкости:

$$\nabla^2 c + \frac{V}{D} \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \text{ (конвекция отсутствует)}, \quad (1.1.15a)$$

$$\nabla^2 T + \frac{V}{D_T} \frac{\partial T}{\partial z} = 0; \quad (1.1.15b)$$

в твёрдой фазе:

$$\nabla^2 T' + \frac{V}{D'_T} \frac{\partial T'}{\partial z} = 0, \quad (1.1.15b)$$

где V – средняя постоянная скорость перемещения межфазной границы, c – концентрация компонент в жидкости, T – температура в жидкости, T' – температура в твёрдой фазе, D – коэффициент диффузии, $D_T = \chi_{жс} / C_{жс}$ – температуропроводность расплава, $D'_T = \chi_{кр} / C_{кр}$ – температуропроводность кристалла, $\chi_{жс}$ и $\chi_{кр}$ – теплопроводности, а $C_{жс}$ и $C_{кр}$ – удельные теплоёмкости жидкой и твёрдой фазы соответственно.

Важно отметить, что на расстояниях нескольких длин волн от межфазной границы значения c , T и T' соответствуют значениям у неискажённой границы.

Граничные условия на $z = \varphi$ следующие:

1. В предположении локального равновесия на границе, и в соответствии с фазовой диаграммой состояния:

$$T_{\varphi} = mc_{\varphi} + T_N, \quad (1.1.16a)$$

где m – наклон линии ликвидуса, T_N – определяется температурой плавления T_{nl} на плоской границе раздела, с учётом кривизны границы:

$$T_N = T_{nl} + T_{nl} \Gamma K = T_{nl} - T_{nl} \Gamma \delta \omega^2 \sin \omega x, \quad (1.1.16b)$$

где K – средняя кривизна в определённой точке границы (отрицательная если выпуклость направлена в сторону жидкости), $\Gamma = \gamma / L$ – коэффициент поверхностного натяжения, γ – удельная свободная поверхностная энергия границы (предполагается, что γ не зависит от состава фазы), L – удельная теплота плавления [33].

2. Скорость $v(x)$ перемещения каждой точки границы, определяемая через поток тепла, должна быть равна скорости, определяемой через поток вещества (в приближении разбавленного раствора влияние кривизны поверхности на коэффициент распределения k и на наклон линии ликвидуса m незначительно).

$$v(x) = \frac{1}{L} \left[\chi_{кр} \left(\frac{\partial T'}{\partial z} \right)_{\varphi} - \chi_{ж} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\varphi} \right] = \frac{D}{c_{\varphi} (k-1)} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{\varphi}, \quad (1.1.17)$$

здесь k – коэффициент распределения (равный отношению равновесной концентрации примеси в твёрдой фазе к равновесной концентрации в жидкости на фронте), величина $c_{\varphi} (k-1)$, соответственно, есть разность между концентрацией примеси в твёрдой фазе и в жидкости на фронте.

Решение задачи, описываемой уравнениями (1.1.15- 1.1.17), удобно разбить на два основных этапа. Предположим, что выражения для температуры T_φ и концентрации c_φ в жидкости на фронте выглядят следующим образом:

$$T_\varphi = T_0 + a\delta \sin \omega x = T_0 + a\varphi, \quad (1.1.18a)$$

$$c_\varphi = c_0 + b\delta \sin \omega x = c_0 + b\varphi, \quad (1.1.18b)$$

где T_0 и c_0 - значение температуры и концентрации в предположении плоской поверхности раздела. Вторые члены - поправки первого порядка, определяемые бесконечно малым синусоидальным возмущением границы. Для коэффициентов a и b в дальнейшем, из решений задачи, будут получены самосогласованные значения.

Первый этап решения задачи - определить выражения для температуры и концентрации, решая уравнения (1.1.14 и 1.1.15) в предположении уравнений (1.1.18). Второй этап - используя полученные решения, граничные условия (1.1.16) и закон сохранения, описываемый условием (1.1.17), определить коэффициенты a и b и найти общее решение.

В результате, искомые решения имеют следующей вид.

В жидкости:

$$c(x, z) - c_0 = \frac{G_c D}{V} (1 - e^{-Vz/D}) + \delta(b - G_c) \sin \omega x e^{-\omega^* z}, \quad (1.1.19)$$

$$T(x, z) - T_0 = \frac{G D_T}{V} (1 - e^{-Vz/D_T}) + \delta(a - G) \sin \omega x e^{-\omega_T z}; \quad (1.1.20)$$

в твёрдой фазе (штрихом обозначены величины в твёрдой фазе):

$$T'(x, z) - T_0 = \frac{G' D'_T}{V} (1 - e^{-Vz/D'_T}) + \delta(a - G') \sin \omega x e^{-\omega'_T z}, \quad (1.1.21)$$

здесь G и G' – градиенты температуры у плоской межфазной границы в жидкости и твёрдой фазе соответственно, G_c – градиент концентрации компонент в жидкости на плоской границе, и

$$\omega^* = \frac{V}{2D} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \omega^2}, \quad \omega_T = \frac{V}{2D_T} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D_T}\right)^2 + \omega^2}, \quad \omega'_T = \frac{V}{2D'_T} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D'_T}\right)^2 + \omega^2}, \quad (1.1.22)$$

Далее, подставляя в уравнения (1.1.16 и 1.1.17) найденные решения для $c(x, z)$, $T(x, z)$ и $T'(x, z)$ с учётом градиентов температурного и концентрационного полей, ищутся величины a и b в уравнениях (1.1.18).

Вводя следующие обозначения: $\bar{\chi} = \frac{1}{2}(\chi_{кр} + \chi_{жс})$, $\mathfrak{S} = \frac{\chi_{жс}}{\bar{\chi}}G$, $\mathfrak{S}' = \frac{\chi_{кр}}{\bar{\chi}}G'$, $p = 1 - k$,

где символы $\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'$ - градиенты температуры с учётом соответствующей относительной теплопроводности.

Для определения $\dot{\delta}$ (1.1.20) и (1.1.21) подставляются в (1.1.17):

$$v(x) = V + \dot{\delta} \sin \omega x = \frac{\bar{\chi}}{L}(\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}) + \frac{\bar{\chi}}{L}\omega[2a - (\mathfrak{S} + \mathfrak{S}')] \delta \sin \omega x. \quad (1.1.23)$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых членах разложения Фурье, получаем:

$$V = \frac{\bar{\chi}}{L}(\mathfrak{S}' - \mathfrak{S}), \quad (1.1.24)$$

$$\dot{\delta} = \frac{2\bar{\chi}}{L}\omega[a - \frac{1}{2}(\mathfrak{S} + \mathfrak{S}')] \delta. \quad (1.1.25)$$

В результате преобразования выражение (1.1.25) авторы получают основной результат - выражение для отношения скорости изменения амплитуды возмущения к амплитуде $\dot{\delta}/\delta$.

В связи с громоздкостью этого выражения ограничимся рассмотрением графика зависимости $\dot{\delta}/\delta$ от частоты (рис.1.1.8).

Устойчивость плоской межфазной границы.

Как уже упоминалось, устойчивость межфазной границы (фронта) к синусоидальным возмущениям формы, (в рамках рассматриваемой модели) определяется знаком $\dot{\delta}/\delta$. Предполагается, что если эта величина положительна для определённых ω и амплитуды некоторых компонент растут, то плоская граница будет неустойчива (рис. 1.1.8), в случае, если $\dot{\delta}/\delta$ величина отрицательная при любых значениях ω , то амплитуды всех волн убывают, граница будет устойчивой

(рис.1.1.8-2).

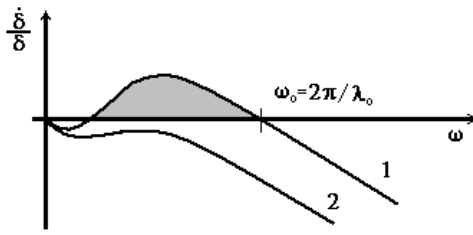


Рис.1.1.8 Зависимость величины $\dot{\delta}/\delta$ от частоты. 1- возникает неустойчивость, 2-сохранятся устойчивость.

В дальнейшем, анализируя выражение для $\dot{\delta}/\delta$, авторы выделяют его часть, от знака которой зависит устойчивость, в виде:

$$f(\omega) - \frac{1}{2}(\mathfrak{T}' + \mathfrak{T}) + mG_c, \quad (1.1.26)$$

где

$$f(\omega) = -T_{nl} \Gamma \omega^2 + mG_c \left(\frac{\omega^* - \frac{V}{D}}{\omega^* - \frac{V}{D} p} - 1 \right). \quad (1.1.27)$$

Выражение (1.1.26) состоит из трёх членов. Третий член, учитывающий примеси, всегда положителен и поэтому всегда вызывает рост искажений – если его вклад не подавляется вкладом первых двух членов, всегда отрицательных. Но второй член, отражающий влияние температурных градиентов, не зависит от частоты ω . Частотная зависимость выражения (1.1.26) определяется первым членом, отражающим влияние поверхностного натяжения. Он также отрицателен, т.к. поверхностное натяжение противодействует любым искривлениям фазовой границы. Очевидно, что наибольшее влияние на устойчивость первый член уравнения (1.1.26) вносит при максимальной абсолютной величине. В связи с чем критерий устойчивости плоской границы можно записать как:

$$-\frac{1}{2}(\mathfrak{T}' + \mathfrak{T}) + mG_c < |\max f(\omega)|. \quad (1.1.28)$$

Абсолютная устойчивость фазовой границы, согласно соотношению (1.1.28), сохраняется в случае, когда силы поверхностного натяжения полностью преобладают над влиянием примеси.

Учет поверхностного натяжения, как наиболее существенного фактора стабилизации формы кристалла, является главным вкладом работ Маллинза и Секерки в решение задачи о лимитируемом диффузией или теплоотводом продвижении фазовой границы в расплаве.

Если силами натяжения можно пренебречь, то критерий устойчивости принимает вид:

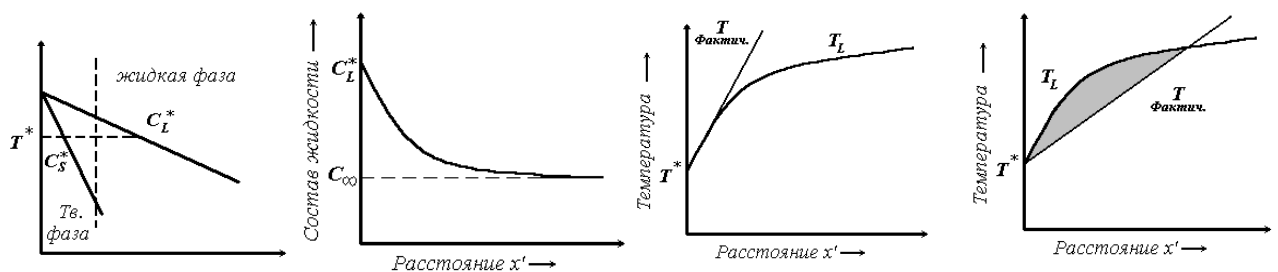
$$-\frac{1}{2}(\mathfrak{I}' + \mathfrak{I}) + mG_c < 0. \quad (1.1.29)$$

Отметим, что этот критерий соответствует хорошо известному критерию устойчивости, полученному в работах по концентрационному переохлаждению, с той разницей, что градиент температуры в расплаве заменяется средним от градиентов в обеих фазах с соответствующими весовыми множителями в виде относительных теплопроводностей.

1.1.7 Критерий концентрационного переохлаждения.

Речь идёт о неустойчивости плоского фронта кристаллизации и образовании ячеистой структуры.

На рисунке качественно показано, за счет чего образуется движущая сила, вызывающая неустойчивость плоского фронта кристаллизации. Обогащённый растворённым веществом слой имеет у поверхности раздела фаз максимальную концентрацию C_L^* , которая уменьшается с расстоянием от фронта кристаллизации. Из диаграммы состояния можно легко определить равновесную температуру ликвидуса как функцию расстояния x' от фронта кристаллизации (см. рисунки). Равновесная температура ликвидуса возрастает с расстоянием от фронта, поскольку, чем меньше содержание растворённого компонента, тем выше температура ликвидуса. Фактическая температура жидкости перед растущим кристаллом приведена на тех же рисунках. Так как предполагается, что на поверхности раздела кристалл-жидкость имеет место равновесие, эта кривая должна проходить через точку T^* при $x' = 0$ (на фронте кристаллизации); в остальном же её форма определяется теплоотводом.



Кривые на третьем рисунке иллюстрируют условие, при котором поверхность раздела кристалл-жидкость находится при равновесной температуре ликвидуса, и все точки в жидкости перед фронтом кристаллизации находятся при температуре, превышающей температуру ликвидуса. Такое условие необходимо для существования

плоского фронта кристаллизации. Если по какой-либо причине на гладкой поверхности образуется выступ, то он окажется окружённым перегретой (относительно температуры ликвидуса) жидкостью и снова расплавляется. На четвёртом рисунке представлен случай неустойчивости: жидкость непосредственно перед фронтом кристаллизации находится при температуре, которая ниже её равновесной температуры ликвидуса. Таким образом, она является переохлаждённой. Чалмерс и сотрудники назвали такое переохлаждение *концентрационным*. Слово “концентрационное” показывает, что переохлаждение вызвано изменением концентрации, а не температуры.

Согласно теории, концентрационное переохлаждение приводит к неустойчивости плоского фронта кристаллизации, так как любой выступ, образующийся на поверхности, оказывается в переохлаждённой жидкости и поэтому не исчезает.

Заключение по первой части литературного обзора.

Настолько подробное изложение теории кристаллизации эвтектик Джексона и Ханта и теории устойчивости Маллинза и Секерки, обусловлено тем, что развиваемая здесь новая модель направленной кристаллизации эвтектик является логическим продолжением и, как бы, следующей ступенькой в развитии теоретического материаловедения.

Развиваемая теория входит в противоречие с работами Джексона и Ханта, т.к. в ней отсутствует необходимость диффузионного переохлаждения и ярко выражена значимость кинетического переохлаждения, тогда как в теории Джексона-Ханта обратная картина. Отметим, что на базе работы Джексона-Ханта построено большинство современных работ по теории направленной кристаллизации эвтектик, которые, по сути, развивают и усовершенствуют эту теорию. Здесь сразу поясним, что мы подразумеваем под понятием кинетического переохлаждения – это разница между равновесной температурой кристаллизации и температурой на фронте.

В описываемой в дальнейшем теории кристаллизации (также как и в работах Маллинза и Секерки) используется теория возмущений, как математический аппарат для описания процессов кристаллизации. Но в работах Маллинза и Секерки вводится возмущение формы фронта кристаллизации, которое, фактически, определяют значение температуры и концентрации на фронте, и рассматривается устойчивость плоской формы фронта. В описываемой в дальнейшем теории вводятся возмущения температуры и концентрации, рассматривается зависимость скорости кристаллизации от кинетического переохлаждения, величина которого определяется значением

температуры и концентрации на фронте, которые, в свою очередь, определяются величиной возмущений и рассматривается устойчивость этих возмущений. Отметим, что в новой теории возмущения температуры и концентрации определяют форму фронта (начальная форма фронта в общем случае любая).

Если в работах Джексона-Ханта ищется период эвтектической структуры на базе некоторого стационарного распределения концентрации на плоском фронте (форма фронта вводится позже), то в описываемой теории распределение концентрации (и температуры) зависит от скорости кристаллизации, которая в общем случае не постоянна в пространстве и во времени, а период эвтектической структуры есть период возмущений температуры и концентрации, которые развиваются со временем (до величины, по-видимому определяемой термодинамическими характеристиками системы [34]).

Часть 2. Исследуемая модель направленной кристаллизации.

Зависимость периода структуры от скорости межфазной границы при кристаллизации эвтектик.

1.2.1 Введение.

На сегодняшний день хорошо известно, что период эвтектической структуры, образующийся в процессе направленного роста, имеет вполне определённую зависимость от скорости кристаллизации. Для различных эвтектических соединений зависимость имеет разный вид [35]. Причины существования различных видов зависимостей до сегодняшнего дня полноценного объяснения не имеют. В описываемой теории предполагается, что вид зависимости периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы определяется механизмом роста твёрдой фазы и величиной поверхностного натяжения. В теории представлен расчёт зависимости периода от скорости кристаллизации. Результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1.2.2 Постановка задачи и уравнения модели..

Обозначим C - концентрацию компоненты, нормированную на начальную концентрацию C_0 ; T - температура, нормированная к температуре фазового перехода T_{e0} при начальной концентрации компоненты C_0 ; D – безразмерный коэффициент диффузии в жидкой фазе, $D = D_r / \chi_0$; $\chi = \chi_r / \chi_0$ – коэффициент температуропроводности. y, z, τ - безразмерные координаты и время: $y = \alpha y_r,$

$z = \alpha z_r$, $\tau = \alpha^2 \chi_0 \tau_r$, где $y_r, z_r, \tau_r, D_r, \chi_r, \varepsilon_r$ – размерные величины, $\chi_0 = 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 10^2 \text{ м}^{-1}$. ϕ – коэффициент теплопередачи, нормированный на удельную теплоемкость; ε – теплота фазового перехода, нормированная на удельную теплоемкость и температуру фазового перехода.

В задаче учитывается диффузия компоненты в жидкой фазе и теплопроводность в жидкой и твердой фазе. Для сокращения выкладок при решении задачи в уравнениях не записывается координата x . Параметры, относящиеся к твердой фазе, обозначаются штрихом. \bar{y}, \bar{z} – определяется как лабораторная система координат (расплав неподвижен). В таком случае уравнения теплопроводности в жидкой (для $\bar{T}(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$) и твердой фазе (для $\bar{T}'(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$), и уравнения диффузии в жидкости (для $\bar{C}(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$) могут быть записаны как:

$$\frac{\partial \bar{T}'}{\partial \tau} = \chi' \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{T}'}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{T}'}{\partial \bar{z}^2} \right) - \phi (\bar{T}' - \bar{T}_{ext}), \quad -\infty < z \leq 0 \quad (1.2.1)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \tau} = \chi \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial \bar{z}^2} \right) - \phi (\bar{T} - \bar{T}_{ext}), \quad 0 \leq z < \infty \quad (1.2.2)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} \right) \quad 0 \leq z < \infty, \quad (1.2.3)$$

$$\chi' \cdot \left. \frac{\partial \bar{T}'}{\partial n} \right|_{solid} - \chi \cdot \left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial n} \right|_{liquid} = \varepsilon \cdot v_n, \quad (1.2.4)$$

$$\bar{T}'|_{solid} = \bar{T}|_{liquid}, \quad (1.2.5)$$

$$\bar{T}'|_{z \rightarrow -\infty} = \bar{T}_{ext}(-\infty) \quad \bar{T}|_{z \rightarrow \infty} = \bar{T}_{ext}(\infty), \quad (1.2.6)$$

$$D \cdot \left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial n} \right|_{liquid} = v_n \cdot (k_u - 1) \cdot \bar{C}|_{liquid} \quad \bar{C}|_{\bar{z} \rightarrow \infty} = 1, \quad (1.2.7)$$

$$\bar{v}_n = \bar{v}_n \left(\Delta T_k \left(\bar{T}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) \right) \right), \quad (1.2.8)$$

где ΔT_k – кинетическое переохлаждение (определяемое, как разность между равновесной температурой фазового перехода в данной точке фазовой границы и ее реальной температурой), v_n – скорость движения границы, направление которой, соответствует направлению нормали в сторону жидкой фазы. Уравнения записаны с учетом внешнего температурного поля \bar{T}_{ext} . Аналогичная формулировка задачи и

приближение внешнего температурного поля рассматривалась в работе [12].
Выражение для кинетического переохлаждения можно представить в виде:

$$\Delta \bar{T}_k = 1 + m(\bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) - 1) + \Gamma \kappa(\bar{T}'(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) - \bar{T}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \quad (1.2.9)$$

здесь κ - кривизна межфазной границы, $\Gamma = \alpha \Gamma_r$, Γ_r – коэффициент поверхностного натяжения. Как правило, в задачах на устойчивость межфазной границы при направленной кристаллизации кривизну вводят через явное выражение [8] границы, как функции пространственных координат. В описываемой модели явного вида возмущения плоской поверхности раздела нет. В отличие от известных моделей, скорость перемещения поверхности рассматривается как некоторая функция температуры и концентрации. В работе находится выражение кривизны возмущенной поверхности через возмущения температуры и концентрации. Производные функций \bar{T}' , \bar{T} и \bar{C} берутся по вектору \mathbf{n} , нормальному к межфазной границе и направленному в сторону жидкой фазы. Коэффициент распределения определяется как отношение концентрации компоненты в твердой фазе к концентрации компоненты в жидкой фазе. Полагая, что концентрация компоненты в твердой фазе равна концентрации расплава вдали от границы, для коэффициента распределения получаем:

$$k = \frac{\bar{C}|_{\bar{z} \rightarrow \infty}}{\bar{C}|_{liquid}}.$$

Определим $V(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$, как скорость перемещения межфазной границы по координате \bar{z} . В таком случае положение (или координату) межфазной границы \bar{z}_b можно определить как:

$$z'_b(y', \tau) = \int V(y', z'_b, \tau) d\tau = F(y', z'_b, \tau), \quad (1.2.10)$$

скорость $V(\bar{y}, \bar{z}, \tau)$ связана с v_n выражением:

$$V = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2} \cdot v_n.$$

Далее краевая задача записывается в движущейся системе координат, связанной с межфазной границей. Та же система координат использовалась в работах [9,10]. Здесь необходимо отметить, что используемая далее система координат является криволинейной по отношению к лабораторной системе и связана с границей, скорость которой определяется значением температуры и концентрации на межфазной границе.

1.2.3 Переход в криволинейную систему координат.

Новые переменные для перевода уравнений в криволинейную систему координат определяются следующим образом:

$$y = \bar{y}, \quad z = \bar{z} - F(\bar{y}, \bar{z}_b, \tau).$$

Далее, уравнения (1.2.1) - (1.2.8) переписываются в виде:

$$\frac{\partial T'}{\partial \tau} = \chi' \cdot \left[\frac{\partial^2 T'}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 T'}{\partial z^2} - 2 \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial^2 T'}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial T'}{\partial z} \right] + \frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{\partial T'}{\partial z} - \phi(T' - T_{ext})$$

$$-\infty < z \leq 0, \quad (1.2.11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \chi \cdot \left[\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - 2 \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{\partial T}{\partial z} - \phi(T - T_{ext})$$

$$0 \leq z < \infty, \quad (1.2.12)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - 2 \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial^2 C}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right] + \frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$0 \leq z < \infty, \quad (1.2.13)$$

$$\left[1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right] \left(\chi' \frac{\partial T'}{\partial z} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0+0} \right) - \frac{\partial F}{\partial y} \left(\chi' \frac{\partial T'}{\partial y} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{z=0+0} \right) = \varepsilon V \quad (1.2.14)$$

$$T' \Big|_{z=0-0} = T \Big|_{z=0+0} \quad T' \Big|_{z \rightarrow -\infty} = T_{ext}(-\infty) \quad T \Big|_{z \rightarrow \infty} = T_{ext}(\infty); \quad (1.2.15)$$

$$D \left[\left(1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial C}{\partial y} \right] \Big|_{z=0+0} = V(k-1)C \Big|_{z=0+0} \quad (1.2.16)$$

$$v = v(\Delta T_k(T(0, y, \tau), C(0, y, \tau), \kappa)). \quad (1.2.17)$$

Предполагается, что в стационарном режиме плоский фронт кристаллизации движется в лабораторной системе координат с постоянной скоростью V_S . В работе исследуется устойчивость стационарного режима кристаллизации к малым возмущениям температуры и концентрации в линейном приближении.

Для определения линейного приближения краевой задачи (1.2.11) - (1.2.17), решения задачи ищутся в следующем виде:

$$T' = T'_S(z) + T'_m(z) \exp(\omega\tau + Ky) = T'_S(z) + f'_T;$$

$$T = T_S(z) + T_m(z) \exp(\omega\tau + Ky) = T_S(z) + f_T;$$

$$C = C_S(z) + C_m(z) \exp(\omega\tau + Ky) = C_S(z) + f_C,$$

$$\omega = \omega_1 + i\omega_2; \quad K = K_1 + iK_2.$$

Для бесконечной поверхности раздела в работе предполагается $K_1 = 0$.

$$T'_m(z) \ll T'_S(z), \quad T_m(z) \ll T_S(z), \quad C_m(z) \ll C_S(z),$$

где

$T'_S(z), T_S(z), C_S(z)$ - решения стационарной задачи.

1.2.4 Линейное приближение задачи для малых возмущений

Уравнения системы в случае линейного приближения, записываются следующим образом:

$$\chi' \frac{\partial^2 T'_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T'_m}{\partial z} + (\chi' K^2 - \omega) T'_m = \left[(\chi' K^2 - \omega) \frac{\partial T'_S}{\partial z} - \phi \frac{\partial T_{ext}}{\partial F} \right] \frac{V_m}{\omega}, \quad -\infty < z \leq 0 \quad (1.2.18)$$

$$\chi' \frac{\partial^2 T_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T_m}{\partial z} + (\chi K^2 - \omega) T_m = \left[(\chi K^2 - \omega) \frac{\partial T_S}{\partial z} - \phi \frac{\partial T_{ext}}{\partial F} \right] \frac{V_m}{\omega}, \quad 0 \leq z < \infty \quad (1.2.19)$$

$$D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial C_m}{\partial z} + (DK^2 - \omega) C_m = \frac{(DK^2 - \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial C_S}{\partial z}, \quad 0 \leq z < \infty \quad (1.2.20)$$

$$\chi' \frac{\partial T'_m}{\partial z} \Big|_{z=0-0} - \chi \frac{\partial T_m}{\partial z} \Big|_{z=0+0} = \varepsilon V_m, \quad (1.2.21)$$

$$T'_m \Big|_{z=0-0} = T_m \Big|_{z=0+0} \quad T'_m \Big|_{z \rightarrow -\infty} = 0 \quad T_m \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0, \quad (1.2.22)$$

$$D \frac{\partial C_m}{\partial z} \Big|_{z=0+0} = (k-1)(V_S C_m + C_S V_m) \quad C_m \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (1.2.23)$$

1.2.5 Связь скорости кристаллизации с механизмом роста.

Теперь рассмотрим линеаризацию граничного условия (1.2.17). Это условие определяет зависимость скорости кристаллизации от кинетики присоединения молекул к растущей поверхности. Характер зависимости скорости от переохлаждения ($V(\Delta T_k)$) задаётся моделью механизма роста. Выражение для кинетического переохлаждения (1.2.9) в новой системе координат записывается следующим образом:

$$\Delta T_k = 1 + m(C(0, y, \tau) - 1) + \Gamma \kappa(T(0, y, \tau), C(0, y, \tau)) - T(0, y, \tau).$$

Данное выражение является общим, независимо от модели роста. С учетом представленного выражения для кинетического переохлаждения, разложение скорости (1.2.17) в ряд Маклорена по малым возмущениям температуры и концентрации примет следующий вид:

$$\begin{aligned} V \approx V_s + \Lambda \cdot & \left(\frac{\partial \Delta T_k}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta T_k}{\partial C} dC + \frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} d\kappa \right) + \\ & + \frac{1}{2} \cdot \left[\Psi \left(\frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} \right)^2 + \Lambda \frac{\partial^2 \Delta T_k}{\partial \kappa^2} \right] d\kappa^2 + \frac{1}{2} \left[\Psi \frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} \frac{\partial \Delta T_k}{\partial T} + \Lambda \frac{\partial^2 \Delta T_k}{\partial T d\kappa} \right] dT d\kappa + \\ & + \frac{1}{2} \left[\Psi \frac{\partial \Delta T_k}{\partial \kappa} \frac{\partial \Delta T_k}{\partial C} + \Lambda \frac{\partial^2 \Delta T_k}{\partial C d\kappa} \right] dC d\kappa. \end{aligned}$$

Также отметим, что данное выражение является общим для всех моделей роста, в которых скорость зависит от кинетического переохлаждения. После дифференцирования для линейного приближения находим $\left(\Psi = \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta T_k^2} \right)$:

$$V \approx V_s + \Lambda \cdot (-T_m + mC_m + \Gamma \kappa), \quad (1.2.24)$$

где введено обозначение:

$$\Lambda = \frac{\partial V}{\partial \Delta T_k}.$$

В случае модели нормального роста [36]:

$$V = h_n \Delta T_k; \quad \Lambda_n = h_n. \quad (1.2.25)$$

В случае модели роста посредством винтовых дислокаций [36]:

$$V = h_d \Delta T_k^2, \quad \Lambda_d = 2\sqrt{h_d v_s}. \quad (1.2.26)$$

Для модели роста при двумерном образовании зародышей [37]:

$$V = h_1 \exp\left(-\frac{h_2}{\Delta T_k}\right), \quad \Lambda_d = \frac{V_S}{h_2} \ln^2\left(\frac{V_S}{h_1}\right). \quad (1.2.27)$$

Для линейного приближения (1.2.24) имеет вид:

$$V \approx V_S + \Lambda \cdot (-f_{T0} + mf_{C0} + \Gamma \kappa) = V_S + V_m, \quad (1.2.28)$$

через V_m обозначено малое возмущение скорости движущейся границы. Малые возмущения по температуре и концентрации компоненты записываются следующим образом:

$$f_{T0} = T_m(0) \exp(Ky + \omega \tau),$$

$$f_{C0} = C_m(0) \exp(Ky + \omega \tau).$$

В модели V_m ищется в виде линейной комбинации по возмущениям температуры и концентрации компоненты:

$$V_m = \theta f_{T0} + \gamma f_{C0}, \quad (1.2.29)$$

здесь θ и γ некоторые коэффициенты, определяемые ниже. Подставляя (1.2.29) в (1.2.28) имеем:

$$\theta f_{T0} + \gamma f_{C0} = \Lambda \cdot (-f_{T0} + mf_{C0} + \Gamma \kappa). \quad (1.2.30)$$

Из определения кривизны поверхности:

$$\kappa = -\text{div}(\mathbf{n}) = -\text{div}\left(\frac{(-F_y, 1)}{\sqrt{1 + F_y^2}}\right). \quad (1.2.31)$$

Для того чтобы получить выражение для разложения кривизны по возмущениям температуры и концентрации, необходимо найти разложение для функции F . Для чего уравнение (1.2.10) переводится в криволинейную систему координат:

$$F(0, y, \tau) = \int V \left\{ \Delta T_k [T(0, y, \tau), C(0, y, \tau)] \right\} d\tau = \int (V_S + \theta f_{T0} + \gamma f_{C0}) d\tau = V_S \tau + \frac{\theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega} = F_S + f, \quad (1.2.32)$$

где обозначено:

$$f = \frac{\theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega}. \quad (1.2.33)$$

После дифференцирования (1.2.32) из (1.2.31), имеем:

$$\kappa = \frac{K^2 f(y, \tau)}{(1 + K^2 f(y, \tau)^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Разложение в ряд дает следующее выражение:

$$\kappa \approx K^2 f(y, \tau) - \frac{3}{2} K^4 f(y, \tau)^3 + O(f(y, \tau)^7),$$

оставляя линейное приближение:

$$\kappa = K^2 f. \quad (1.2.34)$$

Подставляя (1.2.33) в (1.2.30) получим:

$$\omega f = \Lambda \cdot (-f_{T0} + m f_{C0} + \Gamma \kappa). \quad (1.2.35)$$

Из системы уравнений (1.2.34), (1.2.35) находится, линейные, относительно возмущений температуры и концентрации компоненты, выражения для f и κ :

$$f = \frac{\Lambda(f_{T0} - m f_{C0})}{\Lambda \Gamma K^2 - \omega}, \quad (1.2.36)$$

$$\kappa = \frac{K^2 \Lambda(f_{T0} - m f_{C0})}{\Lambda \Gamma K^2 - \omega}. \quad (1.2.37)$$

Из (1.2.36) и (1.2.34) следует:

$$\frac{\Lambda(f_{T0} - m f_{C0})}{\Lambda \Gamma K^2 - \omega} = \frac{\theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega}, \quad (1.2.38)$$

откуда, группируя коэффициенты при соответствующих возмущениях температуры и концентрации компоненты, получаем систему уравнений для неизвестных коэффициентов, из которой определяем:

$$\theta = \Lambda \frac{\omega}{\Lambda \Gamma K^2 - \omega}, \quad (1.2.39)$$

$$\gamma = -m \Lambda \frac{\omega}{\Lambda \Gamma K^2 - \omega} = -m \theta. \quad (1.2.40)$$

1.2.6 Дисперсионное уравнение.

Дисперсионное уравнение формулируется аналогично работе [12]. Ищутся решение задачи (1.2.18) – (1.2.23). Решения, на межфазной границе, дает линейную систему уравнений для параметров $T_{m0} = T_m(0)$ и $C_{m0} = C_m(0)$:

$$(S'_T - S_T)T_{m0} - \eta V_{m0} = 0, \quad (1.2.41)$$

$$[S + 2(1-k)]C_{m0} - (k-1)\xi V_{m0} = 0, \quad (1.2.42)$$

уравнение (1.2.41) - решение задачи теплопроводности, уравнения (1.2.42) – решение задачи диффузии. Здесь S'_T , S_T , S – корни характеристических уравнений для уравнений (1.2.18) – (1.2.20), η и ξ зависят от параметров системы, причем $\xi \neq 0$ при $k = 1$. Подстановка разложения (1.2.30) в (1.2.41), (1.2.42), даёт дисперсионное уравнение в следующем виде:

$$[(S'_T - S_T) - \eta\theta][S + 2(1-k) + (1-k)\xi\gamma] + (1-k)\xi\eta\gamma\theta = 0. \quad (1.2.43)$$

Более подробная схема решения дисперсионного уравнения системы даётся в работах [9, 10, 12]. При концентрации компонент близкой к эвтектической, k близок к 1. При достаточно малом значении $k-1$ уравнение (1.2.43) преобразуется к следующему виду:

$$[(S'_T - S_T) - \eta\theta]S = 0, \quad (1.2.44)$$

Это уравнение разделяется на систему двух (действительных) уравнений, соответствующих мнимой и действительной частям уравнения (1.2.44):

$$\begin{cases} \operatorname{Re}((S'_T - S_T) - \eta\theta) \operatorname{Re} S - \operatorname{Im}[(S'_T - S_T) - \eta\theta] \operatorname{Im} S = 0 \\ \operatorname{Re}((S'_T - S_T) - \eta\theta) \operatorname{Im} S - \operatorname{Im}[(S'_T - S_T) - \eta\theta] \operatorname{Re} S = 0 \end{cases}$$

Мнимая часть S имеет вид:

$$\operatorname{Im}(S) = -0.5\sqrt{2\sqrt{(1+Y+\delta)^2 + \Omega^2} - 2(1+Y+\delta)}, \quad (1.2.46)$$

где

$$\delta = \frac{4D\omega_1}{V_S^2}; \quad \Omega = \frac{4D\omega_2}{V_S^2}; \quad Y = \frac{4D^2K_2^2}{V_S^2}, \quad (1.2.47)$$

δ - инкремент роста, Ω - частота временных пульсаций, Y - частота пространственных искажений. Для последующих преобразований используются результаты численных расчетов. Для чего задаются значения коэффициента распределения $k = 1.03$ и наклон линии ликвидуса $m = -0.05$ те же, что и в работах [9-12], где значение k моделировало явление расслоения расплава на межфазной границе. Температурный градиент внешнего поля предполагается равным $\phi_{0r} = 10^4 K \cdot m^{-1}$. Как и в работе [11], рассматривается модель роста посредством винтовых дислокаций, при значении кинетического коэффициента $h = 2.2 \cdot 10^{11}$, для коэффициента поверхностного натяжения задаем $\Gamma = 10^{-5}$. Из расчетов работ [9-12] следует, что при заданных параметрах системы межфазная граница имеет пространственную моду с частотой $\log(Y) \approx 8.5$. Т.к. траектория инкремента роста $\delta(\Omega)$ монотонно возрастает при $\Omega \rightarrow 0$, согласно гипотезе отбора, временных пульсаций на межфазной границе наблюдаться не будет. Соответственно, в точке экстремума (максимума) инкремента роста $\Omega=0$ и выражение (1.2.46) преобразуется к следующему виду:

$$\text{Im}(S) = -0.5 \sqrt{2 \sqrt{(1+Y+\delta)^2} - 2(1+Y+\delta)} \equiv 0.$$

Подобным образом можно показать, что $\text{Im} S'_T$ и $\text{Im} S_T$ также обращаются в ноль. В результате, в системе уравнений (1.2.45) в точке максимума инкремента роста остается единственное уравнение, из которого следует:

$$\text{Re}(S'_T) - \text{Re}(S_T) - \theta \text{Re}(\eta) = 0, \quad (1.2.48)$$

здесь θ - действительный коэффициент (т.к. условие $\Omega=0$ означает, что в комплексной частоте ω мнимая часть становится равной нулю). Рассмотрим выражение для $\text{Re}(S_T)$:

$$\text{Re} S_T = -1 + 0.5 \sqrt{2 \sqrt{\left(1 + \frac{\chi^2 Y}{D^2} + \frac{\chi \delta}{D}\right)^2} + 2 \left(1 + \frac{\chi^2 Y}{D^2} + \frac{\chi \delta}{D}\right)}.$$

Подстановка описанных численных значений приводит к следующим неравенствам:

$$1 \ll \frac{\chi \delta}{D} \ll \frac{\chi^2 Y}{D^2}.$$

Подобные соотношения получаются и для выражения $\text{Re}(S'_T)$. Выражение $\text{Re}(\eta)$ можно представить в следующем виде:

$$\operatorname{Re}(\eta) = \frac{2\varepsilon}{V_s}(1 + \beta).$$

В работе [12] расчеты показали, что $\beta \ll 1$. Пренебрегая в $\operatorname{Re}(S_T)$, $\operatorname{Re}(S'_T)$ и $\operatorname{Re}(\eta)$ малыми величинами и используя уравнение (1.2.48) приходим к уравнению:

$$|\chi_1 \pm \chi| \sqrt{Y} - \frac{2\varepsilon D \theta}{V_s} = 0,$$

откуда получаем:

$$\sqrt{Y} = \frac{2D\varepsilon\theta}{V_s(\chi' + \chi)}. \quad (1.2.49)$$

Используя выражение для кинетического коэффициента (1.2.39) и учитывая связь между волновым числом и Y (1.2.47) получаем уравнение:

$$(\chi' + \chi)V_s \Lambda \Gamma (\sqrt{Y})^3 + (\chi' + \chi)V_s \delta Y + 2D\varepsilon \Lambda \delta = 0. \quad (1.2.50)$$

При $\Gamma = 0$ из (1.2.39) следует $\theta = \Lambda$ и (1.2.50) дает выражение (1.2.49). Но получить выражение (1.2.49) для произвольных параметров системы при малых значениях Γ нельзя. Т.к. при $\Gamma \neq 0$ из уравнения не уходит инкремент роста δ , в результате чего искомое асимптотическое решение (1.2.49) не получается. Необходимым условием, для того чтобы получить (1.2.49) является условие:

$$\delta \sim Y, \quad (1.2.51)$$

ранее такое условие использовалось при выводе решения (1.2.49) [11]. Подставляя $\delta \approx Y$ в (1.2.50), получаем уравнение:

$$(\chi' + \chi)V_s \Lambda \Gamma (\sqrt{Y})^3 + (\chi' + \chi)V_s (\sqrt{Y})^3 + 2D\varepsilon \Lambda (\sqrt{Y})^2 = 0$$

откуда можно получить уравнение для периода возмущений:

$$\lambda = \frac{2\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \Lambda} (1 + \Lambda \Gamma). \quad (1.2.52)$$

Т.е., условие (1.2.51) есть необходимое условие для получения аналитического решения. Правомерность этого условия следует из численных расчетов дисперсионного уравнения системы в работах [11,12]. Первый член произведения (1.2.52) период структуры, полученный ранее в задачах где не учитывалось

поверхностное натяжение [10]. Слагаемое $\Lambda\Gamma$ является вкладом поверхностного натяжения.

1.2.7 Зависимость периода эвтектической структуры от скорости кристаллизации для разных механизмов роста.

Преобразуя (1.2.52) с учётом (1.2.25) и (1.2.26), находим в случае модели нормального роста:

$$\lambda_n = \frac{2\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon h_n} (1 + h_n \Gamma).$$

В случае модели роста посредством винтовых дислокаций:

$$\lambda_d = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \sqrt{h_d V_S}} + \frac{2\pi(\chi' + \chi)\Gamma}{\varepsilon}. \quad (1.2.53)$$

Модель роста при двумерном зародышеобразовании (28) дало следующее выражение:

$$\lambda_e = \frac{2\pi(\chi' + \chi)h_2}{\varepsilon V_S \ln\left(\frac{V_S}{h_1}\right)^2} + \frac{2\pi(\chi' + \chi)\Gamma}{\varepsilon}. \quad (1.2.54)$$

Из выражения (1.2.52) можно получить оценку для величины коэффициента поверхностного натяжения, при котором эффект Гиббса – Томпсона можно не рассматривать:

$$\Gamma \ll \frac{1}{\Lambda}. \quad (1.2.55)$$

В численных расчётах работы [11] использовались следующие значения:

$$h_S = 2.2 \times 10^{11}, \quad V_S = 10^{-2}, \quad \Lambda = 2\sqrt{h_S V_S} \sim 10^5.$$

Величина поверхностного натяжения Γ (например, для системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$) по разным данным лежит в пределах $10^{-6} - 10^{-5}$. Выражение (1.2.55) даёт граничное значение, и при $\Gamma = 10^{-6}$ условие (1.2.55) выполняется. Для системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ зависимость периода структуры от скорости кристаллизации была получена в работе [11], где не учитывалось поверхностное натяжение. Построенная зависимость дала хорошее совпадение с экспериментальной зависимостью работы [35]. Соответственно,

согласно представляемой теории, реальное значение поверхностного натяжения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ удовлетворяет условию (1.2.55). Теперь сравним полученные расчетные зависимости для $\lambda(V)$ с другими экспериментальными данными. В работе [35] были собраны зависимости периода эвтектической структуры от скорости кристаллизации для различных эвтектических составов. Представленные в работе [35] зависимости можно разделить на три семейства, каждое из которых имеет определённые, ярко выраженные, особенности. Основная часть зависимостей - это прямые линии, выходящие из начала координат. Для сплава $\text{CaO} - \text{NiO}$ зависимость - прямая пересекающая ось ординат. Для эвтектики $\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11} - \text{ZnB}_2\text{O}_4$ получена экспоненциальная зависимость. Для удобства представим выражения (1.2.53), (1.2.54) в виде:

$$\lambda_d = A_1 R + B, \quad (1.2.56)$$

$$\lambda_e = \frac{R^2}{(A_1 + A_2 \ln R^{-2})} + B, \quad (1.2.57)$$

где $R = V_S^{-1/2}$. Для того, чтобы показать насколько расчётные зависимости представленной здесь теории соответствуют экспериментальным, на рисунке 1.2.1 построены кривые, совпадающие с экспериментальными зависимостями работы [35] для следующих эвтектик:

Таблица 1.

№	Состав	A_1	A_2	B	Выражение
1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$3.50 \cdot 10^{-3}$	-	0	(1.2.56)
2	Pb-Sn	$5.38 \cdot 10^{-3}$	-	0	(1.2.56)
3	$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	$7.13 \cdot 10^{-3}$	-	0	(1.2.56)
4	$\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$	$12.10 \cdot 10^{-3}$	-	0	(1.2.56)
5	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	$24.30 \cdot 10^{-3}$	-	0	(1.2.56)
6	CaO-NiO	$2.61 \cdot 10^{-3}$	-	2.085	(1.2.56)
7	$\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11}\text{-ZnB}_2\text{O}_4$	-143.8	1.837	0	(1.2.57)

Построенные на рисунке 1.2.1 расчетные зависимости хорошо соответствуют экспериментальным данным работы [35].

Хорошее соответствие можно объяснить следующим рассуждением. Исследуемая модель кристаллизации состоит из системы уравнений теплопроводности и диффузии. Соответствие этих уравнений реальным процессам не вызывает сомнений. В модели удалось описать расслоения компонент при кристаллизации, учесть механизмы роста кристаллов. Можно сказать, что модель описывает однородную динамическую систему, а полученные расчётные зависимости являются резонансными кривыми.

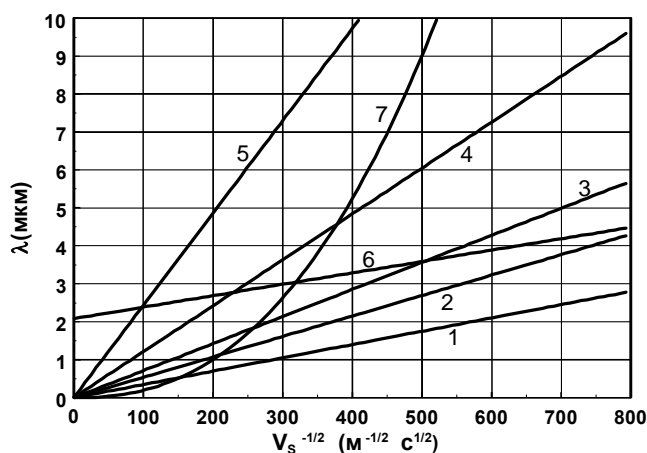


Рис.1.2.1

Результаты расчётов, показывают, что выращиваемые структуры в процессе направленного роста, отражают процессы межмолекулярного взаимодействия. В экспериментах по росту эвтектик, не удалось управлять периодом структуры с помощью внешнего температурного поля. Ответ на этот вопрос обсуждается в работе [11]. Смысл в том, что в силу количественных значений параметров, параметры, характеризующие внешние тепловые условия, оказываются значительно меньше параметров, отражающих физические свойства материала, и не определяют вид конечного решения. Важно отметить удивительное соответствие моделей роста исследуемым процессам. Их экспериментальное подтверждение, как правило, носит качественный характер, что в первую очередь связано с трудностью измерения значения кинетического переохлаждения. Результаты расчётов исследуемой модели так же являются подтверждением, что теории роста дают количественно верные результаты.

Глава 2. Связь кинетики кристаллизации с формированием макрораспределения компонент в объеме кристалла.

Предисловие.

Нам хотелось бы предупредить возможные замечание читателей по тексту первой части данной главы, о том, что проделанную здесь часть работу следовало бы отнести к литературному обзору. В данной части работы, мы посчитали необходимым, дать достаточно подробный вывод, в общем-то, известных формул (из работ Кана и др.[37]) для зависимости скорости кристаллизации от кинетического переохлаждения, которые мы в последствии используем для расчётов, и на базе которых делаем достаточно серьёзные выводы. Дело в том, что полноценного вывода этих зависимостей (от начала и до конца) в известной нам литературе нет. В статьях Кана некоторые аспекты освещены очень коротко. Теория Кана была подвергнута критике в работах Джексона и др., в которых были внесены поправки [38]. Отметим также, что в книге Флемингса “Процессы затвердевания” [39] при выводе упомянутых зависимостей допущен ряд ошибок: 1. несоответствия размерностей в конечном выражении; 2. Флемингс ссылается при выводе на выражение для критического радиуса зародыша, приведённое в этой же книге, что неправильно, т.к. Кан использует другое выражение для радиуса критического зародыша, а, используя уравнение на которое ссылается Флемингс, получить выражение Кана для $V(\Delta T_k)$ нельзя. Приведённый ниже вывод для зависимости $V(\Delta T_k)$, является некоторым симбиозом упомянутых работ, и имеет целью дать некоторое представление о теории, используемой нами в расчетах. Один из интересных аспектов этой работы тот, что теория Кана была написана ещё в 60-х годах, но она не была востребована, её нельзя было ни доказать, ни опровергнуть. Нам же удалось из зависимости периода эвтектической структуры от скорости кристаллизации рассчитать кинетический коэффициент (являющийся связующим коэффициентом в зависимости $V \propto f(\Delta T_k)$), и, используя теорию Кана (отметим, что был проделан значительный литературный обзор по необходимым термодинамическим величинам, результаты которого собраны в таблице в конце главы), нам удалось рассчитать количество слоёв межфазной границы, величиной неразрывно связанной с периодом кристаллической решётки, и получить при этом вполне разумные значения, не противоречащее существующим представлениям [40].

2.1 Введение.

Уравнения теплопроводности и диффузии представляют собой математическую формулировку принципов сохранения энергии и вещества. Решения этих уравнений дают распределения температуры и концентрации в макро масштабе, т.е. в масштабе, на котором среда считается непрерывной. Эти уравнения описывают многие структуры, которые относят к процессам самоорганизации. Например, распределение концентрации при кристаллизации, горении и взрыве, химические реакции, структуры связанные с гидродинамикой. В работах [10,41] при описании распределения температуры и концентрации компонент при направленной кристаллизации была получена зависимость периода распределения концентрации компонент от кинетического коэффициента, который представляет собой производную скорости перемещения межфазной границы по переохлаждению (ΔT_k). Но эта величина должна находиться из кинетики присоединения молекул кристаллизующегося расплава к растущей поверхности. Кинетический коэффициент появляется в задаче кристаллизации из граничного условия, которое связывает скорость перемещения межфазной границы и макроскопические характеристики, такие как температура межфазной границы, концентрация компонент, коэффициент поверхностного натяжения. Если к задаче направленной кристаллизации подходить строго, то нужно вместо задачи Стефана с одномерной межфазной границей, решать задачу с переходным слоем, в котором происходит захват молекул расплава поверхностью кристалла. Движущей силой этого процесса является кинетическое переохлаждение, которое определяется как разность между равновесной температурой фазового перехода и температурой межфазной границы. Т.е. средняя температура молекул будет ниже температуры фазового перехода и от нее будет зависеть частота с которой молекулы присоединяются к поверхности кристалла и, следовательно, скорость роста. Известны различные механизмы присоединения молекул к растущей поверхности. Основными моделями являются модель нормального роста, модель роста посредством винтовых дислокаций и модель послойного роста или роста посредством двумерного зародышеобразования. Математическая зависимость скорости роста от кинетического переохлаждения определяется механизмом роста, по которому растет кристалл. Следовательно, полная постановка задачи кристаллизации должна содержать согласованные между собой краевые задачи уравнений непрерывности и кинетическую задачу, описывающую процесс присоединения молекул к растущей поверхности. Первая задача описывает процессы на макроскопическом масштабе, т.е. в масштабе, на котором пренебрегается движением отдельных молекул. Вторая задача

оперирует величинами на микроскопическом масштабе. Сюда входят характеристики движения молекул – частота столкновений с межфазной поверхностью, толщина молекулярного слоя, свободная энергия молекулы и т.д. Однако кинетический коэффициент [10,41], дает возможность связать эти различные по своим пространственным масштабам задачи. Т.е. мы получаем связь между кинетическими процессами на межфазной границе и процессами формирования периодической макроструктуры. Одна из таких связей была отмечена еще в работах [10,41]. Там было показано, что период макроструктуры зависит от механизма роста. При нормальном росте период не зависит от скорости роста. При росте посредством винтовых дислокаций период прямопропорционален скорости роста в степени “– 0.5”, что наблюдается в экспериментах по росту эвтектик [35]. Современное состояние теоретических исследований кинетики роста при направленной кристаллизации позволяет продвинуться еще дальше, и связать например число атомарных слоев, участвующих в процессе кристаллизации, с периодом макроструктуры. Эту связь можно установить, используя работы [42,37,40], в которых получена зависимость между средним числом атомарных слоев, участвующих в процессе кристаллизации, скоростью перемещения межфазной границы и кинетическим переохлаждением. Мы рассмотрим такую связь для роста эвтектических кристаллов, описанную в работе [35] и покажем, что в процессе кристаллизации, согласно теоретическим расчетам, участвуют 3-6 атомарных слоев. Зависимость между средним количеством слоев и периодом макроструктуры настолько сильная, что изменение среднего числа слоев на единицу ведет к изменению периода макроструктуры на порядок. Прежде чем перейти к рассмотрению связи кинетической задачи с решениями уравнений непрерывности, заметим, что имеются многочисленные экспериментальные подтверждения теории с экспериментами, как со стороны кинетической теории, так и со стороны теории кристаллизации. Например, имеются многочисленные снимки, подтверждающие существование роста кристаллов посредством винтовых дислокаций, которые представляют собой характерные винтовые линии на межфазной поверхности. Именно этот механизм и используется в итоге для описания роста эвтектических расплавов. Зависимость периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы для нескольких эвтектических сплавов собраны в уже упоминавшейся работе [35].

Полученная в результате теория дает следующие выводы для периодического распределения компонент при кристаллизации эвтектик.

В экспериментах, рассмотренных в работе [35], эвтектические кристаллы растут посредством винтовых дислокаций. В противном случае мы не получим характерную для них зависимость периода структуры от скорости перемещения межфазной границы. Согласно экспериментам период структуры пропорционален скорости роста в степени -0.5 .

Значение кинетического переохлаждения для данного материала, в рамках рассматриваемой теории, однозначно определяется периодом эвтектической структуры, или, что то же, скоростью перемещения межфазной границы.

Существует однозначная связь между средней свободной поверхностной энергией растущей поверхности и периодом макроструктуры.

Изменение среднего числа атомарных слоев, участвующих в процессе кристаллизации на единицу, ведет к изменению периода микроструктуры на порядок.

2.2 Нормальный рост.

Кан и Хильярд [43] в своей теоретической работе показали, что изменение плотности на границе между твердой и жидкой фазами происходит не резко, на расстоянии размеров одного атома, а в пределах области толщиной в несколько межатомных расстояний. Эта переходная область и является той областью, которая обеспечивает минимальное значение свободной энергии всей системы. Такие границы раздела между жидкой и твердой фазами называются *диффузными*. При отсутствии движущей силы поверхность раздела, параллельная какой-либо из кристаллографических плоскостей с низкими индексами, будет принимать равновесную конфигурацию; будучи смещена на любое целое число плоскостей решетки, она также будет иметь эту равновесную конфигурацию. Все положения, промежуточные между такими равновесными конфигурациями, соответствуют повышенной свободной энергии. Это возрастание свободной энергии вызывает сопротивление равномерному перемещению границы раздела и приводит к тому, что для равномерного продвижения границы раздела перпендикулярно самой себе (в нормальном направлении) необходима некоторая критическая движущая сила. Чем более диффузной является граница раздела, тем меньше должна быть эта движущая сила.

Можно выделить два основных механизма продвижения диффузной поверхности раздела. В одних случаях, при малых движущих силах, изменение свободной энергии,

необходимое для продвижения данной грани кристалла в нормальном направлении, больше, чем движущая сила, и поверхность может продвигаться вперед только за счет бокового движения ступеней, источником которых служит или винтовая дислокация, или какое-либо место грани, в котором происходит образование двумерных зародышей. Некоторые области поверхности при этом не претерпевают никакого изменения и не перемещаются в направлениях, перпендикулярных самим себе, за исключением тех моментов, когда через них проходит в боковом направлении ступенька. Второй механизм наблюдается при больших движущих силах. В этих случаях для продвижения поверхности в нормальном направлении нет необходимости в ступенях, т.е. каждый малый участок поверхности обладает способностью непрерывного изменения, ведущего в совокупности к продвижению всей поверхности.

Для того чтобы рассчитать скорость равномерного перемещения поверхности раздела, рассмотрим кривую изменения свободной энергии вблизи резкой границы раздела расплав - кристалл (рис. 2.1). Чтобы пересечь границу в направлении от L к S , молекула должна приобрести некоторую энергию активации - свободную энергию ΔG_A .

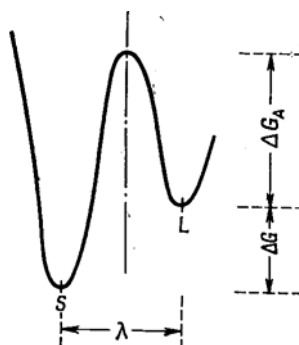


Рис.2.1. Изменение свободной энергии атомов вблизи резкой поверхности раздела расплав – кристалл.

Частота, с которой атомы преодолевают этот барьер, приближенно равна колебательной частоте ν_0 , умноженной на число атомов, свободная энергия которых в данный момент на величину ΔG_A больше свободной энергии атомов жидкости. Если считать распределение атомов равновесным, то концентрация таких атомов будет равна $\exp\left(\frac{-\Delta G_A}{kT}\right)$. Поэтому частота, с которой атомы переходят из жидкости в твердую фазу равна:

$$\nu_{LS} = \nu_0 \exp(-\Delta G_A / kT), \quad (2.1)$$

а частота переходов в противоположном направлении равна:

$$v_{SL} = v_0 \exp(-(\Delta G_A + \Delta G) / kT). \quad (2.2)$$

Результирующая частота переходов от L к S будет: $v = v_{LS} - v_{SL}$,

$$v = v_{LS} - v_{SL} = v_{LS} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \right], \quad (2.3)$$

откуда для скорости затвердевания V имеем:

$$V = \lambda_v v = \lambda_v v_0 \exp(-\Delta G_A / kT) \left[1 - \exp(-\Delta G / kT) \right], \quad (2.4)$$

где λ_v — расстояние, проходимое поверхностью раздела за время, в течение которого атом изменяет свое состояние.

Изменение свободной энергии при образовании твердого тела из жидкости при температуре равновесного фазового перехода T_M равно:

$$\Delta G = \Delta H - T_M \Delta S = 0, \quad (2.5)$$

где ΔG , ΔH и ΔS — изменение соответственно свободной энергии, энтальпии и энтропии одного моля вещества. При температуре T , отличающейся от T_M ,

$$\Delta G = \Delta H - T_M \Delta S \neq 0. \quad (2.6)$$

Пренебрегая слабой температурной зависимостью ΔH и ΔS , из двух последних соотношений, получаем, что

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_M} \quad (2.7)$$

(ΔG — движущая сила процесса).

Теперь подставим уравнение (2.7) (для одной молекулы) в уравнение (2.3) и предположим, что показатель степени мал. Кроме того, обозначим переохлаждение через ΔT_k , чтобы подчеркнуть, что это кинетическое переохлаждение, определяющее поведение границы раздела, и будем считать его положительным при $T < T_M$. Тогда для $T \cong T_M$:

$$V_{net} = - \frac{v_{LS} \Delta H_m \Delta T_k}{RT_M^2}, \quad (2.8)$$

где v_{net} – результирующая частота перескоков; v_{LS} – частота перескоков из жидкой фазы в твердую; ΔH_m – молярная теплота плавления; ΔT_k – кинетическое переохлаждение; R – газовая универсальная постоянная (т.к. ΔH_m – молярная теплота плавления то k (константа Больцмана) должна быть заменена; в книге Флемингса «Процессы затвердевания» ст.358. (где по-видимому допущена ошибка), на $R = kN_A$); T_M – температура равновесного фазового перехода.

Если считать, что все точки границы раздела одинаково выгодны для присоединения молекулы, то скорость непрерывного роста V равна $\lambda_v v_{net}$, где λ_v – перемещение границы при присоединении одной молекулы. Следовательно

$$V = - \frac{\lambda_v v_{LS} \Delta H_m \Delta T_k}{RT_M^2} . \quad (2.9)$$

Частота скачков атомов или молекул в жидкости равна (см. книгу Шьюмона [44]):

$$v_L = \frac{6D_L}{\lambda_s^2} , \quad (2.10)$$

где λ_s – величина скачка, а D_L – коэффициент диффузии в жидкости. Частоту, с которой атомы перескакивают поверхность раздела жидкость – твердое тело, обычно берут равной 1/6 частоты скачков в жидкости, так как к такому пересечению приводит скачок только в одном из шести возможных направлений. Приняв теперь $\lambda_s \approx \lambda_v$, получим выражение для v_{LS} :

$$v_{LS} = \frac{D_L}{\lambda_v^2} . \quad (2.11)$$

Подставив уравнение (2.11) в уравнение (2.9), получим широко используемый кинетический закон непрерывного роста:

$$V = - \frac{D_L \Delta H_m \Delta T_k}{\lambda_v RT_M^2} . \quad (2.12)$$

Кан, Хиллиг и Сирс в своей работе [37] предположили, что оценка $\lambda_s \approx \lambda_v$, используемая при выводе уравнения (2.11), является неточной и величина λ_s может быть на порядок меньше λ_v . Кроме того, в то время как для симметричных молекул частота скачков v_{LS} должна равняться примерно 1/6 v_L , для несимметричных молекул эта величина должна быть меньше, так как последним приходится поворачиваться,

чтобы занять своё место в решетке твердой фазы. Авторы предложили ввести в уравнение (2.12) поправочный множитель β :

$$D_L = \frac{1}{6} \lambda_s^2 v_L, \quad (2.13)$$

$$v_{LS} = v_{LS} \frac{D_L}{\frac{1}{6} \lambda_s^2 v_L} = 6 \frac{1}{\lambda_s^2} \frac{v_{LS}}{v_L} D_L, \quad (2.14)$$

$$\lambda_v^2 \cdot v_{LS} = 6 \cdot \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_s} \right)^2 \cdot \left(\frac{v_{LS}}{v_L} \right) \cdot D_L, \quad (2.15)$$

$$\lambda_v \cdot v_{LS} = \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_s} \right)^2 \left(\frac{6 v_{LS}}{v_L} \right) \frac{D_L}{\lambda_v}. \quad (2.16)$$

Полученное уравнение (2.16) подставляем в уравнение (2.9) и получаем уточнённое для скорости:

$$V = - \frac{\beta \cdot D_L \Delta H_m \Delta T_k}{\lambda_v \cdot R \cdot T_M^2}, \quad (2.17)$$

где

$$\beta = \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_s} \right)^2 \left(\frac{6 v_{LS}}{v_L} \right), \quad (2.18)$$

здесь $(\lambda_v/\lambda_s)^2$ – показывает отличие параметра решетки λ_v (длина перескока на поверхности) от λ_s (длина перескока в жидкости); $(6v_{LS}/v_L)$ – показывает отличие частоты скачков на поверхности от частоты скачков в жидкости.

2.3. Ступенчатый рост.

До этого момента у нас нет никаких ступеней. Рассматривается лишь термодинамическая частота преодоления атомами потенциального барьера L – S.

Теперь перейдем к рассмотрению так называемого ступенчатого роста.

Рассмотрим резкую границу раздела со ступенькой (рис.2.2), но имеющей много изломов, вследствие чего каждый атом, попавший на ступеньку, оседает на ней и продвигает этот участок ступеньки на одно межатомное расстояние.

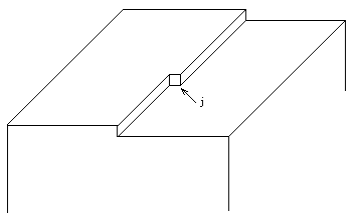


Рис. 2.2 Атомно-гладкая поверхность со ступенькой, имеющей излом (точка j).

Поступательное движение всей межфазной границы происходит за счет таких ступеней, перемещающихся параллельно границе. Скорость движения прямой ступени можно было бы рассчитать по формуле (2.17), если бы на изломах ступени оседали только те атомы, которые попали на них из жидкой фазы. Однако нужно учесть и возможность поверхностной диффузии, в результате которой в изломы ступеньки могут переместиться дополнительные атомы. Предположим, как это сделали Хиллиг и Тернбалл [45], что атомы, попавшие на границу раздела по обе стороны ступеньки в соседние с ней узлы решетки, перемещаются в изломы ступеньки. Тогда скорость бокового роста ступеньки бесконечного радиуса кривизны будет равна утроенной скорости, рассчитанной по формуле (2.17), т.е.

$$V_{\infty} = - \frac{3 \cdot \beta \cdot D_L \Delta H_m \Delta T_k}{a \cdot R \cdot T_M^2} . \quad (2.19)$$

2.4. Определение диффузной ступеньки, коэффициент диффузности.

Далее нам потребуются термины “гладкая поверхность”, “шероховатость поверхности”, “диффузная ступенька”, “размытая поверхность”. Рассмотрим определение этих понятий. “Гладкая поверхность” и “шероховатость поверхности” это асимптотики одного свойства.

Шероховатость поверхности характеризуется отношением числа занятых поверхностных узлов к общему возможному их числу. При малом отношении, очевидно, поверхность называется гладкой [46].

Размытость границы и диффузность границы это одно и то же. Диффузность характеризуется параметром диффузности g , который зависит от ширины границы n , равной числу атомных слоев в области, заключающей в себе переход от жидкой к твердой фазе при температуре плавления [42]. В работе [47] g определяется как относительное увеличение поверхностной энергии при перемещении фазовой границы от состояния F_{\min} к F_{\max} :

$$g_m(n) = \frac{F_{\max}(f(u), a) - F_{\min}(f(u), a)}{F_{\max}(f(u), a)}, \quad (2.20)$$

при перемещении среднего положения границы на трансляционное расстояние решетки. Подчеркнем, что в определении (2.20) $g_m = g_m(n)$.

Рассмотрим схематично вывод и решение уравнений связывающих параметр диффузности g_m с количеством слоёв межфазной границы.

В работе Канна [42] избыточная свободная энергия F на единицу площади поверхности (в отсутствии движущей силы) записывается в виде суммы членов, относящихся к атомным плоскостям:

$$F = a \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ f(u_n) + Ka^{-2}(u_n - u_{n+1})^2 \right\}, \quad (2.21)$$

$$u_{-\infty} = u', u_{\infty} = u'', f(u') = f(u'') = 0.$$

где u_n – некоторый параметр, характеризующий n -ю плоскость решётки, u' и u'' – значение параметра u в разных фазах системы, a – период решётки, K – некоторая константа.

Смысл параметра u , может быть различным, например, доля занятых мест, состав, угол между намагниченностью и некоторым направлением или степень порядка. Функция $f(u_n)$ – увеличение свободной энергии при образовании единичного объёма однородного материала, характеризуемого параметром u_n , из двух фаз, определяемых параметрами u' и u'' . Второй член суммы описывает дополнительную работу, необходимую для помещения подобного материала в среду с изменяющимся u_n , обычно его называют градиентной энергией [43]. Подобные задачи, рассматривались в теории магнитной доменной стенки, где $f(u_n)$ – энергия кристаллической анизотропии, а второй член обменная энергия [48].

По теореме Эйлера, экстремумам F должны соответствовать значения u_n , которые могут быть найдены из решения следующего разностного уравнения:

$$\frac{df}{du_n} + 2Ka^{-2}(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) = 0. \quad (2.22)$$

При подстановке (2.22) в (2.21) для поверхностной энергии σ получается следующее выражение:

$$\sigma = a \sum_n \left\{ f(u_n) - \frac{1}{2} u_n \frac{df}{du_n} \right\}, \quad (2.23)$$

здесь u_n – удовлетворяет уравнению (2.22).

При решении уравнения может быть найдено как минимум две последовательности u_n . Одна из них соответствует поверхностной энергии равновесной конфигурации, другая – поверхностной энергии в седловой точке. Т.к. кристаллическая структура имеет определённую периодичность каждая последовательность u_n остаётся решением при изменении n на целое число (т.е. переносу границы на некоторое число межплоскостных расстояний).

Понятно, что межфазная граница будет резкой, если величина f для промежуточных значений u будет велика по сравнению с $Ka^{-2}(u'-u'')^2$. В таком случае уравнение (2.22) можно решить и найти величину поверхностной энергии. Но если граница размыта то решить уравнение (2.22) довольно трудно, облегчить задачу можно используя замену уравнения (2.22) приближённым дифференциальным уравнением. [43].

Полагая u как непрерывную функцию z (z – расстояние от межфазной границе по нормали), уравнение (2.22) можно заменить дифференциальным уравнением:

$$\frac{df}{du} + 2K \frac{d^2u}{dz^2} = 0, \quad (2.24)$$

решение которого даёт:

$$f = K \left(\frac{du}{dz} \right)^2, \quad (2.25)$$

или

$$z = \int_{u(0)}^{u(z)} \sqrt{K/f} du, \quad (2.26)$$

где u при $z=0$ выбрано произвольно.

Для дальнейшего решения задачи, и отождествления $u(z)$ и u_n , необходимо выбрать некоторое z для одной плоскости решётки, тогда остальные плоскости будут определены. Величина z , соответствующая положению нулевой плоскости, принимается – a . Таким образом, величина a определяет положение межфазной границы относительно определённой плоскости решётки.

Тогда

$$u_0 = u(-\alpha)$$

и

$$u_n = u(n\alpha - \alpha).$$

Далее используя для суммирования формулу Пуассона [42], опираясь на уравнения (2.23) и решения уравнения (2.26), можно получить выражение для поверхностной энергии как функции α :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) dz + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \left[A_s \cos \frac{2\pi s \alpha}{a} - B_s \sin \frac{2\pi s \alpha}{a} \right], \quad (2.27)$$

здесь

$$A_s = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) \cos \frac{2\pi s z}{a} dz,$$

$$B_s = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) \sin \frac{2\pi s z}{a} dz.$$

A_s - определяет величину поверхностной энергии, для случая нахождения границы в сплошной среде. B_s - определяет периодическое изменение поверхностной энергии при движении межфазной границы. Главное предположение, используемое при выводе выражения (2.27), то, что независимо от значения α , межфазная граница описывается одной и той же функцией $u(z)$. Авторы предполагают, что такое допущение, вполне разумно для размытых границ [49].

Чтобы получить некоторые данные о порядках величины, предполагается следующий вид функции $f(u)$:

$$f(u) = f_0(1 - u^2)^2, \quad (2.28)$$

$$u' = -1, u'' = 1.$$

Такой выбор определяется следующими причинами, во-первых, уравнение (2.24) можно легко проинтегрировать, используя выражение (2.28):

$$u = th \sqrt{\frac{f_0 z}{K}}. \quad (2.29)$$

Эта формула описывает изменение u (рис.2.3) и f (рис.2.4) в зависимости от z -координаты, отсчитываемой по нормали к границе.

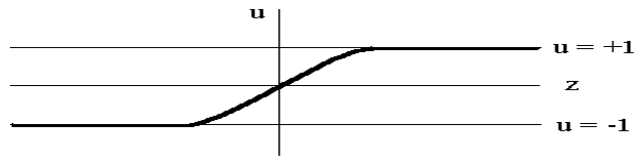


Рис.2.3

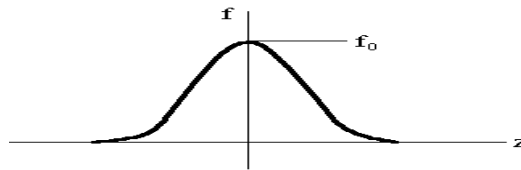


Рис.2.4

Во-вторых, такой выбор выражения для $f(u)$ следует из теории переходов “порядок – беспорядок”. По модели Брэгга-Вильямса свободная энергия упорядочивающегося сплава зависит от степени порядка следующим образом:

$$f = \Phi s(1-s) + kT[s \ln(s) + (1-s)\ln(1-s)], \quad (2.30)$$

где s – параметр порядка, Φ – энергия взаимодействия. Для наглядности график описываемой функции изображен на рис.2.3. Требуя, чтобы нуль функции f соответствовал минимумам этой кривой, а $u_{-\infty}$ и u_{∞} - значениям u в этих минимумах [50], получаем кривую, аппроксимируемую функцией (2.28).

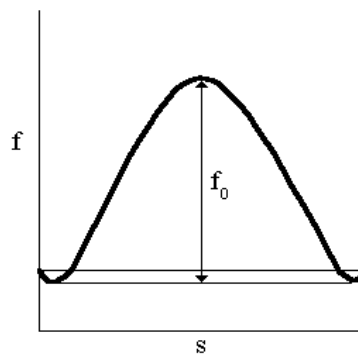


Рис.2.5

Таким образом, изображённая на рис.2.5 функция допускает простую физическую интерпретацию для превращения ”порядок – беспорядок”; ход её можно привязать к известным термодинамическим данным. В этом случае u соответствует доле атомов А в узлах типа 1, причем по одну сторону от границы большинство атомов А занимает

узлы типа 1, по другую же сторону таких расположений мало, а собственно граница представляет зону разупорядочения. (Авторы [38] считают эту функцию непригодной для фазовых переходов первого рода, и предлагают другой вид функции).

Используя (2.28), (2.29) выражение (2.27) даёт:

$$\sigma = \frac{8}{3} \sqrt{Kf_0} \left\{ 1 + \frac{2\pi^2 K^{1/2}}{af_0^{1/2}} \sum_{s=1}^{\infty} s \left(1 - \frac{\pi^2 s^2 K}{2a^2 f_0} \right) \operatorname{csc} h \left(\frac{\pi^2 s}{a} \sqrt{\frac{K}{f_0}} \right) \cos \frac{2\pi s \alpha}{a} \right\}. \quad (2.31)$$

Величина $n = 2\sqrt{K/f_0} \cdot a^2$ здесь может быть рассмотрена как ширина межфазной границы, выраженная в числах межплоскостных расстояний. Для больших n уравнение (2.31) может быть представлено в виде:

$$\sigma = \frac{8}{3} \sqrt{Kf_0} \left\{ 1 - \frac{\pi^4 n^3}{2^4} \exp\left(-\frac{\pi^2 n}{2}\right) \cos \frac{2\pi \alpha}{a} \right\}. \quad (2.32)$$

Из выражения (2.32) следует, что при увеличении n , поверхностная энергия достаточно быстро перестаёт зависеть от положения границы. Далее для удобства описания авторы вводят некоторую безразмерную периодическую функцию $g(\alpha) \geq 0$:

$$\sigma(\alpha) = [1 + g(\alpha)]\sigma_0, \quad (2.33)$$

здесь σ_0 – минимальное значение σ , являющегося функцией α . Следовательно, периодическая часть поверхностной энергии определяется выражением $\sigma_0 g(\alpha)$, где $g(\alpha)$ – есть относительное отклонение σ . Преобразуя 2.32, можно получить:

$$g(\alpha) = \frac{\pi^4 n^3}{2^4} \exp\left(-\frac{\pi^2 n}{2}\right) \left(1 - \cos \frac{2\pi \alpha}{a} \right). \quad (2.34)$$

(если найти минимум (2.32) σ_0 и подставить выражение (2.34) и полученное значение для σ_0 в (2.33), мы получим уравнение (2.32)).

При наличии движущей силы процесса, изменение полной свободной энергии системы (на единицу площади поверхности), определяемое непрерывным перемещением межфазной границы на $\delta\alpha$, можно описать выражением:

$$\delta F = \left(\Delta F_v + \sigma_0 \frac{dg}{d\alpha} \right) \delta\alpha, \quad (2.35)$$

здесь ΔF_v – движущая сила, т.е. изменение свободной энергии при образовании единицы объёма. Однако механизм послойного роста будет реализован только в случае $\Delta F_v + \sigma_0 \frac{dg}{d\alpha} = 0$. Максимальная величина $\sigma_0 dg/d\alpha$ при больших n равна $\pi\sigma_0 g_{max}/a$ (т.е. подставляя максимальное значение $dg/d\alpha$), где

$$\sigma_0 dg / d\alpha = \sigma_0 \left(\frac{2\pi}{a} \right) \frac{\pi^4 n^3}{2^4} \exp\left(\frac{-\pi^2 n}{2} \right) \sin\left(\frac{2\pi\alpha}{a} \right), \quad (2.36)$$

откуда максимальное значение (2.36):

$$\sigma_0 \left(\frac{2\pi}{a} \right) \frac{\pi^4 n^3}{2^4} \exp\left(\frac{-\pi^2 n}{2} \right) = \frac{\pi \sigma_0 g_{\max}}{a}, \quad (2.37)$$

$$g_{\max} = \frac{1}{8} \pi^4 n^3 e^{-\pi^2 n / 2}. \quad (2.38)$$

Следовательно,

$$-\Delta F_v = \frac{\pi \sigma_0 g_{\max}}{a} \quad (2.39)$$

даёт величину критической движущей силы, необходимой для однородного перемещения размытой границы.

2.5. Диффузная ступенька.

Можно ожидать, что ступеньки диффузной границы раздела растут гораздо быстрее, чем следует из уравнения (2.19). Так как сами ступеньки являются

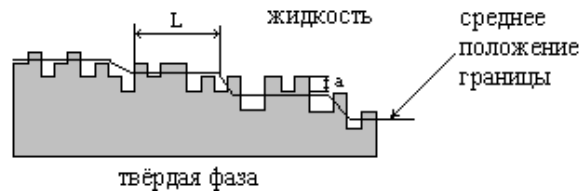


Рис.6

диффузными (рис.6), то в единицу времени на них попадает гораздо больше атомов, чем в случае резкой границы раздела.

В работе Кана [42] (а точнее Боллинг и Тиллер [51] отметили, что на размытой границе ширина ступени пропорциональна $g^{-1/2}$) ширина ступени считается пропорциональной $g^{-1/2}$ и поэтому для диффузной границы раздела фаз Кан, Хиллиг и Сирс предложили заменить множитель 3 в уравнение (2.19) величиной $(2 + g^{-1/2})$, которая переходит в 3 при стремлении g к 1 и примерно равна $g^{-1/2}$ при малых g :

$$V_{\infty} = \frac{(2 + g^{-1/2}) \beta \cdot D_L \Delta H_m \Delta T_k}{a \cdot R \cdot T_M^2}, \quad (2.40)$$

где g - параметр диффузности, зависящий от числа атомов, участвующих в переходе от жидкой к твёрдой фазе при температуре плавления. Для резких границ раздела

величина g порядка единицы и быстро уменьшается при увеличении диффузности границы.

Рассмотрим случай, когда на поверхности кристалла имеется несколько ступеней, находящихся на расстоянии L друг от друга и проходящих данную точку поверхности со скоростью V_∞ (рис.2.6). Тогда в единицу времени эту точку пересечет V_∞/L ступеней. При прохождении каждой ступени данная точка границы раздела фаз перемещается на высоту ступени a , и поэтому скорость движения границы равна:

$$V = \frac{aV_\infty}{L}, \quad (2.41)$$

где V_∞/L – частота прохождения ступеней в данной точке. Формула (2.41) – общее уравнение, связывающее скорость затвердевания со скоростью бокового движения ступени V_∞ .

2.6. Рост посредством винтовых дислокаций.

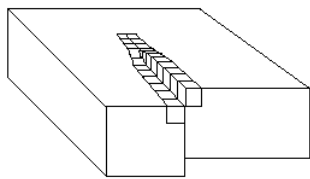


Рис.2.7

Теперь, перейдем непосредственно к рассмотрению процесса роста с помощью винтовых дислокаций. Как уже упоминалось винтовая дислокация выходящая на границе раздела образует ступеньку (рис.2.7).

Процесс роста можно описать следующим образом (ступень начинает расти при условии, что её длина $L > L_K$). За время τ ступень за счет присоединения новых атомов сместится на L_K . Через два 2τ первая ступень сместится на $2L_K$ параллельно самой себе, вторая вырастит и сместится на L_K и возникнет третья ступень перпендикулярно второй и т.д. (рис.2.8). Фронт роста закручивается в спираль [52,53].

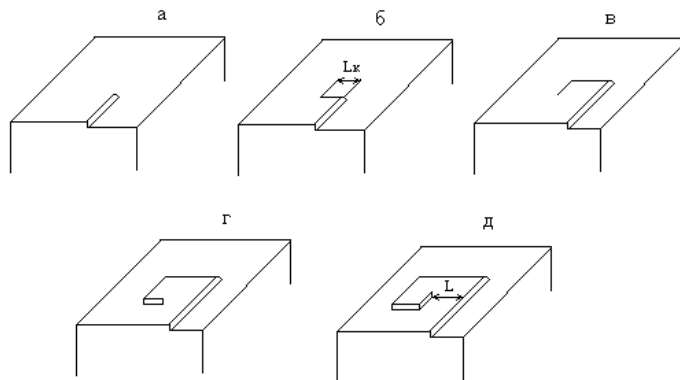


Рис.2.8. Механизм дислокационного роста кристалла.

Согласно этой модели расстояние между двумя ступеньками спирали роста $L = 4L_K$ (для округлых спиралей это расстояние равно $L = 4\pi L_K$, где L_K – радиус критического зародыша, рассматриваемого как круглый диск т.е. $r^* = L_K$, В процессе роста витки спиральных ступеней имеют тенденцию располагаться более плотно и переходят от полигональной к округлой форме).

Таким образом, задача определения скорости роста посредством винтовых дислокаций решается с помощью уравнений (2.40), (2.41) и полученного выражения для L .

$$V = \frac{aV_\infty}{4\pi r^*} \quad (2.42)$$

В работе Кана приводятся следующие выражения для радиуса критического зародыша:

$$r^* = -\frac{\varepsilon}{a\Delta F_v}, \quad (2.43)$$

где ε - избыточная энергия на единицу длины ступени связанная с поверхностной свободной энергией соотношением $\varepsilon = \sigma \cdot a\sqrt{g}$;

ΔF_v – изменение сводной энергии при превращении единицы объёма (движущая сила):

$$-\Delta F_v = \frac{L\Delta T}{V_m T_e}, \quad (2.44)$$

здесь L - скрытая теплота плавления на моль (L тоже самое, что ΔH_m); ΔT - кинетическое переохлаждение; V_m - молярный объём; T_e - температура плавления.

Из (2.43) и (2.44) следует:

$$r^* = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot T_e \sqrt{g}}{L \cdot \Delta T}. \quad (2.45)$$

Подставляя (2.40) и (2.45) в выражение (2.42) получаем зависимость скорости роста от переохлаждения (для модели роста посредством винтовых дислокаций):

$$V = \frac{\beta(1+2g^{1/2})}{g} \frac{D_L \cdot L^2 (\Delta T^2)}{4 \cdot \pi \cdot R \cdot T^3 \sigma \cdot V_m}, \quad (2.46)$$

или

$$V = h_d \Delta T_k^2, \quad (2.47)$$

где h_d – кинетический коэффициент.

На этом вывод используемой нами в дальнейшем зависимости скорости кристаллизации от кинетического переохлаждения заканчивается.

2.7 Связь кинетики роста с решениями задачи неустойчивости.

Зависимость (2.47) это зависимость скорости перемещения межфазной границы от температуры, которая входит в граничное условие задачи кристаллизации. В работе [10] граничное условие для скорости выглядит следующим образом:

$$V = V(\Delta T_k(T, C)), \quad (2.48)$$

При решении задачи кристаллизации функция (2.48) линеаризуется:

$$V \approx V_s + \Lambda \left(\frac{\partial \Delta T_k}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta T_k}{\partial C} dC \right), \quad (2.49)$$

и вводятся обозначения для кинетического коэффициента:

$$\Lambda = \frac{\partial V}{\partial \Delta T_k}. \quad (2.50)$$

Из решения задачи кристаллизации было получено выражение для периода распределения концентрации компонент в объеме твердой фазы:

$$\lambda = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon|\Lambda|}. \quad (2.51)$$

Как показано при решении кинетической задачи, зависимость скорости роста, а следовательно и кинетического коэффициента Λ , от кинетического переохлаждения, зависит от механизма роста.

Для нормального роста (2.17) получаем:

$$\lambda = \lambda_n = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon h_n}. \quad (2.52)$$

При росте посредством винтовых дислокаций (2.47) получаем [10,11]:

$$\lambda = \lambda_d = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \sqrt{h_d V_s}}, \quad (2.53)$$

принципиальное различие в выражениях (2.52) и (2.53) в том, что в случае нормального роста период распределения компонент не зависит от скорости перемещения межфазной границы. В случае роста посредством винтовых дислокаций, эта зависимость имеет характерный вид:

$$\lambda_d = A V_s^{-0.5}, \quad (2.54)$$

что наблюдается в экспериментах [35]. Экспериментальные зависимости позволяют определить численные значения коэффициента h_d . С другой стороны (2.46) дает для него выражение:

$$h_d = \frac{\beta(1 + 2g_m^{1/2})}{g_m} \frac{D_L L^2}{4\pi R T_M^3 \sigma V_m}. \quad (2.55)$$

Следовательно, мы можем найти значение одного из параметров выражения (2.55) если известны остальные. Если экспериментальная зависимость отклоняется от закона (2.54), то можно используя вывод выражения (2.55) сделать анализ о причинах такого отклонения.

2.8 *Зависимость периода макроструктуры от числа слоев в области перехода между жидкой и твёрдой фазой.*

Для работы с численными значениями будем использовать вместо выражения (2.38) для зависимости коэффициента диффузности от числа слоев исправленное выражение работы [47]:

$$g_m = 2\pi^4 n^3 \exp\left(-\frac{\pi^2 n}{2}\right). \quad (2.56)$$

Построим зависимость логарифма коэффициента диффузности от числа слоев.

График этой зависимости показан на рис.2.9.

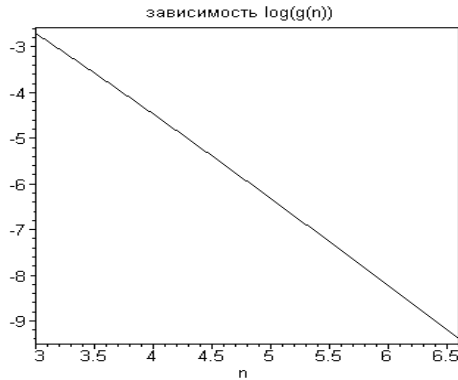


Рис. 2.9.

Зависимость записываем в виде:

$$\lambda = \frac{A}{\sqrt{V_s}}. \quad (2.57)$$

Коэффициент A находим по точке $\lambda=1$ при $V_s=10$:

$$A = 3.162. \quad (2.58)$$

При таком значении коэффициента выражение (2.57) даёт зависимость:

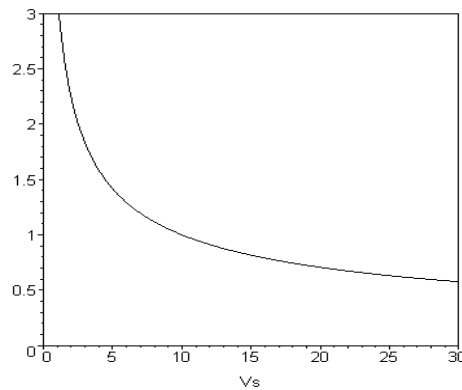


Рис.2.10

С другой стороны, согласно (2.53), A обратно пропорционально корню квадратному из h_d : $A = A_h / \sqrt{h_d}$. В то время как h_d в свою очередь обратно пропорционально g, это дает выражение (2.55) при малых g:

$$h_d \approx \frac{\beta}{g_m} \frac{D_L L^2}{4\pi R T_M^3 \sigma V_m}. \quad (2.59)$$

Следовательно, $A = A_h / \sqrt{h_1/g}$. Перепишем это выражение как $A = A_g \sqrt{g(n)}$.
 Вообще, сейчас самое время, чтобы объяснить, что можно найти, используя экспериментальные результаты.

Рассмотрим экспериментальные данные зависимости периода эвтектической структуры от скорости движения межфазной границы, представленные в работе [35]:

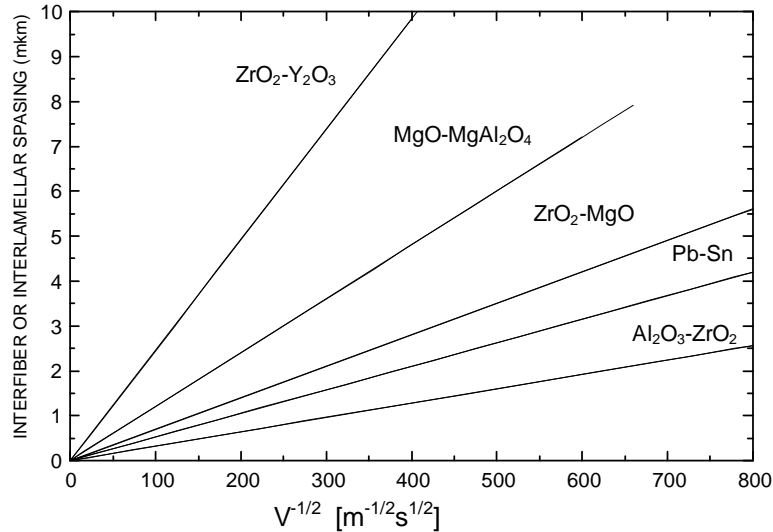


Рис.2.11.

Эти зависимости для данного материала однозначно определяют коэффициент A в выражениях (2.54), (2.57). Теоретически полученная зависимость (2.53) совпадает с экспериментальной зависимостью (2.54) и поэтому эксперимент дает значение кинетического коэффициента:

$$h_d = \left(\frac{\pi \cdot (\chi' + \chi) \cdot C_{y0}}{\varepsilon \lambda \sqrt{V_s}} \right)^2, \quad (2.60)$$

(здесь приведены размерные величины)

как видим это постоянная для данного материала величина. Если подставить в (2.60) значения физических параметров (см. сводную таблицу) для веществ, графики которых представлены на рис.2.11, то получаются следующие значения для h_d

Таблица 2.1

	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	MgO	ZrO ₂	MgO	Pb	Sn	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
h_d	0.0228	0.0531	2.84	1.08	0.281	3.28	23500	9930	17.4	1.35

Отсюда сразу следует, что кинетическое переохлаждение, которое связано с коэффициентом h_d моделью роста (2.47), однозначно определяется из экспериментов рис.2.11. С другой стороны, h_d определяется выражениями (2.55), (2.59). Следовательно, мы можем найти значение любого параметра в этих выражениях, если нам известны остальные. Пусть нам неизвестен коэффициент диффузности. Тогда выражение (2.59) дает:

$$g_m \approx \frac{\beta}{h_d} \frac{D_L L^2}{4\pi R T_M^3 \sigma V_m}, \quad (2.61)$$

теперь зная зависимость g_m от числа слоев (рис.2.9), можно найти для данного материала число слоев, участвующих в кристаллизации. Рассчитанные таким образом значения коэффициента диффузности для материалов таблицы 1 приведены в таблице 2.

Таблица 2.2

	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	MgO	ZrO ₂	MgO	Pb	Sn	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
g_m	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5.14 \cdot 10^{-5}$	$7.1 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-9}$	$2.27 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$

На рисунке 2.12 в график рисунка 2.9 встроены максимальные и минимальные значения g_m для рассматриваемых материалов. (Поясним, что найденные из эксперимента значения коэффициента диффузности дают нам количество атомных слоёв межфазной границы, как видно количество слоёв отличается для разных веществ и колеблется в пределах от 3 до 6).

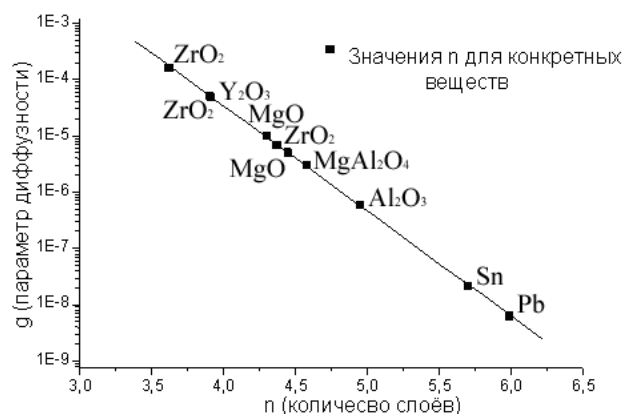


Рис.2.12.

Разброс для любого материала находится в пределах интервала одного слоя. Вообще развитая эвтектическая структура растет при практически полном расслоении расплава (в тв.сост.), поэтому возможно что и число слоев для разных областей межфазной границы различны и определяются примерно рисунком 2.12. Мы не будем сейчас

заострять на этом внимание, это вопрос дальнейших исследований. В таблице 3 приводятся значения кинетического переохлаждения, число слоев n , и коэффициент диффузии, а также параметры при которых эти значения были рассчитаны.

Таблица 3

	V mkm/s	λ mkm	ΔT_k K	G	β	n_1 (38)	n_2 (56)
ZrO ₂	6.25	9.84	0.0165	$1.6 \cdot 10^{-4}$	10	3.62	2.95
Y ₂ O ₃	6.25	9.84	0.0108	$4.8 \cdot 10^{-5}$	10	3.91	3.24
MgAl ₂ O ₄	2.77	7.32	0.000989	$2.9 \cdot 10^{-6}$	10	4.58	3.92
MgO	2.77	7.32	0.0016	$1 \cdot 10^{-5}$	10	4.3	3.62
ZrO ₂	1.56	5.6	0.002	$5.14 \cdot 10^{-5}$	10	3.9	3.2
MgO	1.56	5.6	0.000699	$7.1 \cdot 10^{-6}$	10	4.37	3.71
Pb	1.56	4.2	$0.81 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-9}$	10	5.99	5.35
Sn	1.56	4.2	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-8}$	10	5.7	5.07
Al ₂ O ₃	1.56	2.56	0.00031	$6 \cdot 10^{-7}$	10	4.95	4.3
ZrO ₂	1.56	2.56	0.00107	$5.1 \cdot 10^{-6}$	10	4.45	3.78

Теперь чтобы продолжить наши расчеты, преобразуем выражение 2.53,2.59 следующим образом:

$$\lambda_d = \frac{\pi(\chi' + \chi)C_{y0}}{\varepsilon\sqrt{h_d V_S}}, h_d \approx \frac{\beta}{g_m(n)} \frac{D_L L^2}{4\pi R T_M^3 \sigma V_m},$$

$$\lambda_d = \frac{\pi(\chi' + \chi)C_{y0}}{\varepsilon\sqrt{h_d V_S}} = \frac{\pi(\chi' + \chi)C_{y0}}{\varepsilon\sqrt{\frac{\beta}{g_m(n)} \frac{D_L L^2}{4\pi R T_M^3 \sigma V_m} V_S}}, \quad (2.62)$$

$$= \frac{\pi(\chi' + \chi)C_{y0}\sqrt{g_m(n)4\pi R T_M^3 \sigma V_m}}{\varepsilon\sqrt{\beta D_L L^2 V_S}} = \frac{A_g \sqrt{g_m(n)}}{\sqrt{V_S}}$$

значение коэффициента A_g можно рассчитать, используя данные физических параметров (см. сводную таблицу) для конкретных веществ, например для эвтектики Al_2O_3 и ZrO_2 .

Зависимость параметра диффузности от количества слоёв определена выражением

$$(2.56) \quad (g_m = 2\pi^4 n^3 e^{\left(\frac{\pi^2 n}{2}\right)}).$$

Теперь, не изменяя кинетику роста и теплофизические параметры, изменим только число молекулярных слоев, определяющих размытость границы роста. Для этого достаточно подставить в (2.56), (2.62) соответствующее значение n . Подставляя сюда $n = 1, 2, 3, 4$, и 5 , получаем зависимости (отметим, что соответствие с экспериментом даёт $n = 4$):

$$\lambda_{n=1} = 648.106 \frac{1}{\sqrt{V_s}}, \quad (2.63)$$

$$\lambda_{n=2} = 155.457 \frac{1}{\sqrt{V_s}}, \quad (2.64)$$

$$\lambda_{n=3} = 24.219 \frac{1}{\sqrt{V_s}}, \quad (2.65)$$

$$\lambda_{n=4} = 3.162 \frac{1}{\sqrt{V_s}}, \quad (2.66)$$

$$\lambda_{n=5} = 0.374 \frac{1}{\sqrt{V_s}}. \quad (2.67)$$

Графики этих зависимостей приведены на рисунке 2.13.

Зависимость $\log(\lambda)$ от V_s при $n=1,2,3,4,5$

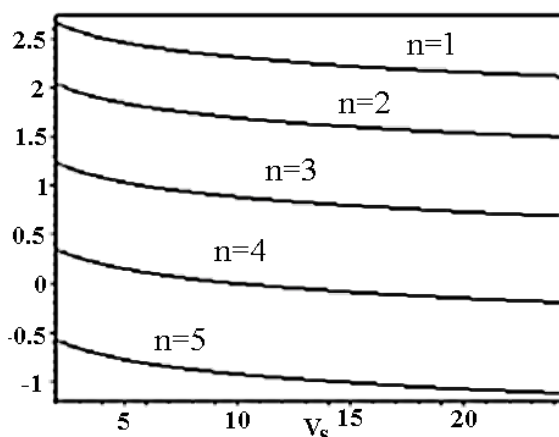


Рис.2.13

Из выражений (2.63) – (2.67) и приведенных зависимостей следует, что изменение диффузности межфазной границы на один атомарный слой, изменяет период макроструктуры почти на порядок.

Сводная таблица литературных и расчётных данных.

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Pb	Sn	ZrO ₂	MgO	MgAl ₂ O ₄	MgO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Источ.
$\varepsilon_r \cdot 10^{-6}$ J/kg	1.068	0.7	0.023	0.059	0.7	1.9	1.14(* ¹)	1.9	0.7	0.46	[55]
ε_r kJ/mol	109	87	4.772	7.07	87	77.4	162.222	77.4	87	104.67	[55]
ε	0.3612	0.39	0.389	0.503	0.359	0.546	0.3537	0.575	0.324	0.195	
M g/mol	102	123.22	207	118	123.22	40.3	142.3	40.3	123.22	226	
D _L m ² /sec	10 ⁻⁹ (10 ⁻¹⁰)(* ⁵) [54]		3.68 10 ⁻⁹ [57]		10 ⁻⁹ (* ²)		2 10 ⁻⁹ [35]		10 ⁻⁹ (* ²)		
V _{mol} 10 ⁵ m ³ /mol	2.5	2.2	1.9	1.7	2.2	1.1	9.4 [58]	1.1	2.2	4.6	M/ρ
σ J/m ²	0.46	0.49	0.0333 [60]	0.0545 [60]		0.49	0.85 [35]		0.49		[54]
wt%(mol%)	(63) [65]	(37)	ДляPb (37)(* ⁶) [61]26.1(* ⁹)[62]			24.5(50) [63]	55 [66]	23.2 [35]	2.68(vol%) [35>(* ⁸)	(82)(* ⁴) [64]	
Fibr/lamellar	Fiber[65>(* ⁷)		Lamellar(* ⁶)[62]		Fiber[35]		Fiber[35]		Fiber(* ³)(* ⁸)[35]		
T _e K	2183(* ¹⁰)		456 [61]		2386 [64]		2268 [35]		2643(* ⁴) [64]		
ρ kg/m ³	3970	5560	10686 [56]	6830 [56]	5560	3650	1500[35>(* ¹¹)		5560	4840	[55]
λ W/mK	9	2.3	31.5 [56]	34.3 [56]	2.3	14	5.6 [59]	14	2.3	2.01	[55]
C _p J/kgK	1354.5	815.61	129.5 [56]	257 [56]	815.61	1455.8	1412.8 [58]	1455.8	815.61	888.8	[55]

$\chi_r 10^7$ m ² /c	16.7	5.07	227.62	195.4	5.07	26.34	26.4	26.3 4	5.07	4.67	Расч .ф
χ	0.167	0.0507	2.27	1.95	0.0507	0.2634	0.264	0.26 34	0.0507	0.0467	
$A 10^6$ $\sqrt{m^3/sec}$	0.0032		0.00525		0.007		0.0122		0.0246		Расч .экс.
A	10.119		16.6		22.13		38.57		77.79		Расч .экс.
h_d m/cK ²	15.85	1.354	23580	9800	0.283	3.194	2.836	1.05 1	0.0229	0.0531	Расч .экс.
$h_d 10^{-11}$	0.75	0.0645	45.6	18.9	0.016	0.181	0.145	0.05 4	0.0016	0.0037	Расч .экс.
V_{min} mkm/s	1.56		1.56		1.56		2.77		6.25		Расч .экс.
V_{max} mkm/s	100		100		100		100		100		Расч .экс.
λ_{max} mkm	2.56		4.2		5.6		7.32		9.84		Расч .экс.
λ_{min} mkm	0.32		0.52		0.72		1.24		2.5		Расч .экс.
$\Delta T_{k(min)}$ K	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$0.81 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.002	$6.99 \cdot 10^{-4}$	$9.89 \cdot 10^{-4}$	0.00 16	0.0165	0.0108	Расч .ф.
$\Delta T_{k(max)}$ K	0.002	0.0086	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.0188	0.0055	0.0059	0.00 96	0.067	0.043	Расч .ф.
$g 10^5$	0.06	0.51	0.00056	0.00225	1.7	0.24	0.19	1	16	4.8	Расч .ф.
β	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	[37]
n_1	4.95	4.45	6.015	5.7	4.15	4.62	4.68	4.3	3.62	3.91	[37]
n_2	4.3	3.78	5.385	5.07	3.5	3.97	4.025	3.62	2.95	3.24	[38]

Расшифровка обозначений.

- ε_r - теплота фазового перехода;
 ε - теплота фазового перехода нормированная на удельную теплоёмкость и температуру фазового перехода (ст. 26);
 M - молекулярный вес;
 D_L - коэффициент диффузии в жидкости;
 V_{mol} - молекулярный объём;
 σ - поверхностная энергия;
wt% - весовые проценты содержания компонента при эвтектическом составе;
mol% - молярные проценты (объёмная доля);
Fiber/lamellar - стержневая / пластинчатая эвтектика;
 T_e - эвтектическая температура;
 ρ - плотность;
 λ - теплопроводность;
 C_p - теплоёмкость;
 χ_r - температуропроводность, размерная (χ - безразмерная ст.26);
 A - коэффициент связи $\lambda_d = A / \sqrt{V_s}$ периода эвтектической структуры и скорости кристаллизации, рассчитан из эксперимента. (также размерный и безразмерный).
 h_d - кинетический коэффициент также рассчитанный из эксперимента по формуле $\lambda_d = \pi(\chi' + \chi) / \varepsilon \sqrt{h_d V_s}$; (h_d - безразмерная величина);
 V_{min}, V_{max} - минимальная и максимальная скорость кристаллизации соответственно;
 $\lambda_{max}, \lambda_{min}$ - максимальный и минимальный период эвтектической структуры, причём λ_{max} соответствует V_{min} , а λ_{min} соответствует V_{max} ;
 $\Delta T_{k(min)}$ - минимальное кинетическое переохлаждение, соответствующие V_{min} (рассчитанное по формуле $V = h_d \Delta T_k^2$ - модель дислокационного механизма роста);
 $\Delta T_{k(max)}$ - максимальное кинетическое переохлаждение, соответствующие V_{max} ;
 g - параметр диффузности;
 β - поправочный множитель, оценивает отличие длины перескока на поверхности из жидкой фазы в твёрдую и величины перескока в жидкости;
 n_1 - количество слоёв межфазной границы по формуле Канна [37];
 n_2 - количество слоёв межфазной границы по исправленной формуле Канна [38];

Пояснения:

- Расч.экс.- рассчитано из экспериментальных данных;
Расч.ф. – рассчитано по формулам;
*¹ - рассчитано из работы [35];
*² - литературных данных нет, значение взято по порядку величины;
*³ - взято из [35] (из графика описывающего переход стержней в пластины);
*⁴ - взято из справочника по диаграммам тугоплавких сплавов в этом сплаве одна эвтектика;
*⁵ - литературные данные различны, в статье [54] приведены данные из различных источников;
*⁶ - значение взято из учебника [62], в [35] состав и морфология эвтектики не

- указаны;
- *⁷ - возможна и пластинчатая структура (о этом упоминается в [35] и [54]);
 - *⁸ - возможна и пластинчатая структура при 6.28% ZrO₂(о этом упоминается в [35]);
 - *⁹ – [61] ст. 49(в учебнике опечатка);
 - *¹⁰ - в статьях [65] и [54] приводятся различные значения T_e;
 - *¹¹ - плотность эвтектического сплава MgAl₂O₄ – MgO (статья [35]).

Глава 3.

О механизме образования ячеистой структуры фронта кристаллизации.

Распределение концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации.

Введение.

Как правило, задача о форме межфазной границы ставится без прямой связи с задачей устойчивости. Одним из основных вопросов, в данной главе является исследование причин возникновения ячеистой структуры. Этот вопрос давно является предметом многих как теоретических, так и экспериментальных исследований. Экспериментаторы исследуют процесс образования эвтектической структуры, потому что эти исследования связаны с прикладными задачами: ячеистые кристаллы ввиду их неоднородности часто не пригодны для практического использования. В отличие от предшествующих моделей, в исследуемой модели направленной кристаллизации работ [11,12], граничные условия записываются на криволинейной границе. Возмущение скорости перемещения межфазной границы рассматривается как причина неустойчивости возмущений температуры и концентрации на межфазной границе. В данной части работы мы рассчитываем форму межфазной границы и рассматриваем вопрос распределения концентрации компонент вблизи межфазной границы в случае ячеистой формы фронта. Данное направление исследований может раскрыть природу образования разнообразных форм межфазной границы в процессе кристаллизации.

3.1 Постановка задачи

В данной части работы мы объясним предполагаемый нами принцип возникновения ячеистой формы фронта кристаллизации. Рассмотрим вопрос распределения концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации в случае ячеистой формы фронта. Также представим модельный расчет: формы фронта в случае кристаллизации твёрдого раствора и в случае кристаллизации эвтектики; распределения концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации. Вывод формул на базе которых проводился расчёт будет достаточно подробно представлен в следующей главе.

В работах [67,8,10] получены теоретические зависимости периода эвтектической структуры от скорости роста кристаллов. В этих работах возникновение эвтектической структуры связывается с неустойчивостью межфазной границы.

В отличие от других моделей, начальным возмущением в модели работ [67,8,10] являются температурные и концентрационные возмущения. Они приводят к возмущению скорости перемещения межфазной границы, которая связана с начальными возмущениями через кинетическое переохлаждение [67,8,10,68]. Найденные в этих работах зависимости периода структуры от скорости перемещения межфазной границы точно совпадают с экспериментальными зависимостями работы [35].

Решение задачи в работах [67,8,10,68] проводилось по следующей схеме. Чтобы корректно учесть граничные условия, система уравнений записывалась в криволинейной системе координат, в которой граница становится плоской рис. 3.1a. В криволинейных координатах задавалось малое гармоническое возмущение по температуре и по концентрации рис.3.1b, 3.1c. Этот шаг физически соответствует тому, что задаются малые возмущения на криволинейной границе. Здесь поясним предполагаемый принцип возникновения ячеистой формы фронта: скорость каждой точки фронта зависит от конкретного значения температуры и концентрации в этой точке; величина температуры и концентрации определяет величину переохлаждения, а переохлаждение скорость движения данной точки фронта. Соответственно форма фронта искривляется в процессе роста (рис.3.1d) (правда не всегда, при определённых условиях соотношения возмущений температуры и концентрации, возможны такие условия, когда возмущения температуры и концентрации не приводят к искривлению фронта кристаллизации).

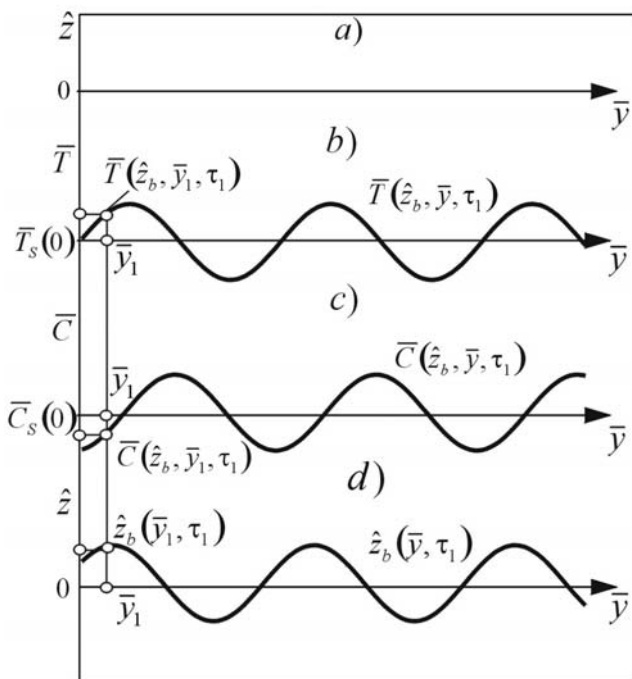


Рис.3.1.

Далее записывается краевая задача для малого возмущения, и находится дисперсионное уравнение для этой задачи. Возмущениями здесь были возмущения температуры и концентрации. Скорость же межфазной границы зависела от кинетического переохлаждения, которое является разностью между температурой фазового перехода и температурой межфазной границы. Для скорости межфазной границы было получено выражение, зависящее от температуры и концентрации на межфазной границе, от коэффициента поверхностного натяжения и других параметров краевой задачи.

В главе 4 мы представим подробный переход из криволинейной системы координат в лабораторную (прямоугольную), в процессе которого будут получены решения для температуры и концентрации в прямоугольных координатах, а также решения для скорости и формы межфазной границы в прямоугольных координатах. Если в полученных там выражениях частоту временных пульсаций взять равной нулю $\omega_2 = 0$, то в координатах жестко связанных с движущейся со стационарной скоростью плоской границей, эти выражения имеют вид:

для концентрации

$$\bar{C}^{\circ}(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = C(\hat{z})_s^{\circ} + (C(\hat{z})_{m1}^{\circ} + C(\hat{z})_{m2}^{\circ}) - \left(\frac{\partial C(\hat{z})_s^{\circ}}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^{\circ}}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m2}^{\circ}}{\partial z} \right) \varepsilon, \quad (3.1)$$

где

$$C(\hat{z})_s^{\circ} = 1 + A7 \exp(s_{14} \hat{z}),$$

$$C(\hat{z})_{m1}^{\circ} = A8 \exp(s_{15} \hat{z}) \cos(\rho_4 + s_{25} \hat{z} + K_2 y),$$

$$C(\hat{z})_{m2}^{\circ} = A9 \exp(s_{14} \hat{z}) \cos(\rho_5 + K_2 y).$$

Описание коэффициентов приведены в главе 4.

Здесь ε - есть величина, определяющая форму границы раздела:

$$\varepsilon = \hat{z}_b = \frac{1}{1 + \xi} \bar{f}, \quad (3.2)$$

где

$$\bar{f} = \sum_1^5 U_n \exp(S_n \hat{z}_b) \cos(W_n \hat{z}_b + L_n + K_2 y),$$

$$\xi = \sum_1^5 S_n U_n \exp(S_n \hat{z}_b) \cos(W_n \hat{z}_b + L_n + K_2 y) - \sum_1^2 W_n U_n \exp(S_n \hat{z}_b) \sin(W_n \hat{z}_b + L_n + K_2 y).$$

3.2 *Распределение концентрации компонент в случае ячеистой формы фронта кристаллизации [69].*

В работе [70] было построено решение (3.2) при определённых значениях параметров, которое имело вид ячеистой межфазной границы. Цель этой работы – построить распределение концентрации вблизи ячеистого фронта кристаллизации. Для этого сделаем сначала некоторые элементарные преобразования выражений (3.1), (3.2). Будем считать $z_b \ll 1$. В этом случае экспоненты в решениях можно разложить по малому z_b и, преобразовав оставшиеся коэффициенты, в итоге получим сильно упрощенное выражение для z_b в виде:

$$z_b(y) = \frac{e_m \cos(K_2 y)}{\Gamma K^2 + g_m \cos(K_2 y)}, \quad (3.3)$$

где e_m и g_m – постоянные коэффициенты, K – волновое число, Γ – коэффициент поверхностного натяжения. Для облегчения расчётов в выражении (3.1) для распределения концентрации положим:

$$\left(\frac{\partial C(\hat{z})_s^{\circ}}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^{\circ}}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m2}^{\circ}}{\partial z} \right) \varepsilon \ll C(\hat{z})_s^{\circ} + (C(\hat{z})_{m1}^{\circ} + C(\hat{z})_{m2}^{\circ}).$$

Это условие не изменит качественной картины распределения концентрации компоненты в рассматриваемых расчётах.

Рассмотрим распределение концентрации компонент в окрестности межфазной границы и форму межфазной границы при модельных значениях параметров ($C(\hat{z})_s^{\circ} + C(\hat{z})_{m1}^{\circ} + C(\hat{z})_{m2}^{\circ} = -\exp(-z)$, $\Gamma = 10$, $g_m = 5$, $e_m = 1$, $K=1$). Расчёт формы фронта - уравнение (3.3), расчёт распределение концентрации компонент - уравнение (3.1). На рисунке 3.2 показано поле концентрации в окрестности межфазной границы в жидкой фазе. Здесь кривая 1 - межфазная граница $z_b(z, y)$. Тонкими линиями 2 показаны изолинии концентрации, стрелками показано направление потока поля концентраций.

Размер стрелок пропорционален величине потока концентрации. Рис.3.2 показывает, что при заданных значениях параметров системы, фронт кристаллизации является ячеистым, распределение концентрации компонент в каждой ячейке одинаково. Т.е. в каждой ячейке концентрируется одна и та же компонента, другая компонента концентрируется по границам ячеистой структуры фронта. Из экспериментов хорошо известно, что такой рост наблюдается при кристаллизации расплавов не

эвтектического состава в области твёрдых растворов. Примером может служить кристаллизация Sn , снимок ячеистого фронта которого приведён в [71].

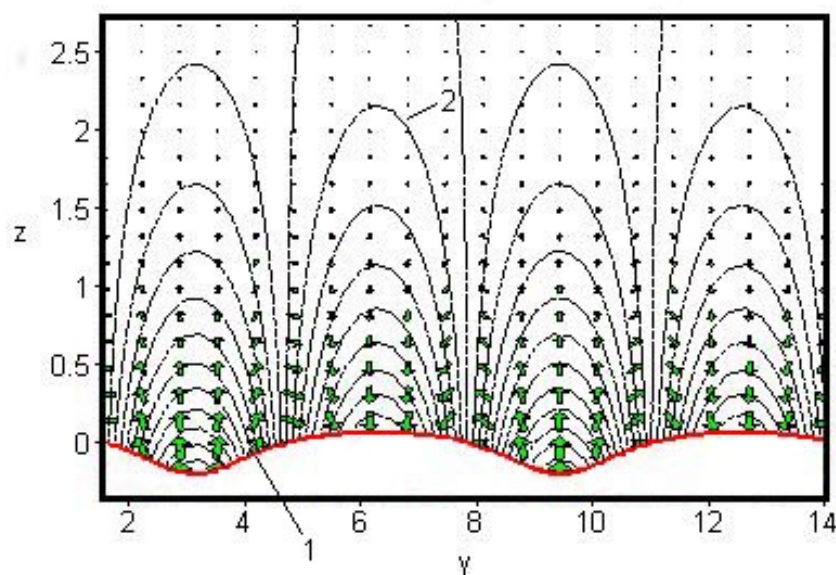


Рис.3.2

Совершенно другое распределение концентрации компонент в ячейках фронта кристаллизации наблюдается при образовании эвтектических структур. В этом случае распределение концентрации в ячейках чередуется (следует заметить, что образование ячеистой структуры межфазной границы при кристаллизации эвтектик объясняют в настоящее время, опираясь на теорию Ханта и Джексона [72]). Если в какой-то ячейке концентрация распределена с максимумом концентрации компонента A , то в соседних ячейках максимальной является концентрация компонента B . Рассматриваемая теория объясняет это следующим образом. Пусть кристаллизуется расплав эвтектического состава. Скорость перемещения межфазной границы зависит от кинетического переохлаждения. Согласно равновесной фазовой диаграмме, температура фазового перехода зависит от концентрации компонент. Пусть концентрация исходного расплава C_0 достаточно далека от эвтектической и $C_0 < C_{eut}$. Тогда минимальному значению концентрации соответствует максимальное значение температуры фазового перехода. При увеличении концентрации температура фазового перехода монотонно уменьшается и принимает минимальное значение при максимальном значении концентрации. Если $C_0 > C_{eut}$, то температура фазового перехода монотонно возрастает при возрастании концентрации. В рассматриваемых выражениях это описывается постоянным коэффициентом m наклона линии ликвидуса. Совсем другая картина наблюдается если $C_0 = C_{eut}$. В этом случае при возрастании возмущения

концентрации от минимального значения до C_{eut} температура T_e убывает, а при дальнейшем возрастании концентрации от C_{eut} до максимального значения, T_e возрастает.

Чтобы учесть это изменение, нужно учесть нелинейный ход линии ликвидуса, т.е. записать $T_e = f(C)$. В простейшем случае эту зависимость можно записать в виде:

$$T_e = \begin{cases} -mC & \text{при } C \leq C_{eut} \\ mC & \text{при } C > C_{eut} \end{cases}$$

Чтобы смоделировать эту зависимость в выражении для межфазной границы, положим $g_m = -0.9$ при $C_0 \leq C_{eut}$ и $g_m = 0.9$ при $C_0 > C_{eut}$. На рис.3.3 показано распределение концентрации в окрестности межфазной границы (при следующих модельных значениях параметров $C(\hat{z})_s^0 + (C(\hat{z})_{m1}^0 + C(\hat{z})_{m2}^0) = -exp(-z)$, $\Gamma = 7$, $\epsilon_m = 1$, $K=1$). Расчёт проводится по формулам (3.3) и (3.1); в этом случае расчёты дают различное распределение концентрации компоненты в соседних ячейках - экстремумы концентрации соответствуют максимальной концентрации различных фаз. Такое распределение образуется при кристаллизации сплава эвтектического состава.

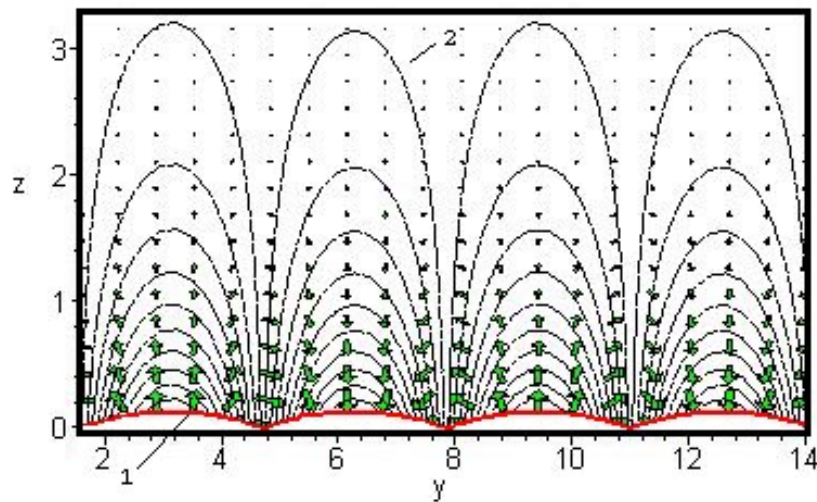


Рис.3.3

Вопрос распределения концентрации компонент в твёрдой фазе рассматривается в четвёртой главе данной работы.

Глава 4.

Модельный расчёт экспериментально наблюдаемых эвтектических структур.

Введение.

Причиной, послужившей постановке описываемой ниже задачи, была работа французских учёных [73], в которой наблюдались эвтектические структуры органических соединений, отличающиеся очень интересной временной динамикой. Отметим, что подобные структуры наблюдались и при кристаллизации металлических эвтектик [74]. Экспериментальные структуры приведены на страницах 84, 87 и 88 данной работы.

Целью данной части работы является попытка рассчитать возможное распределение концентрации компоненты в твёрдой фазе (т.е. структуру твёрдой фазы) на основе полученных решений задачи направленной кристаллизации [75]. Алгоритм решения поставленной задачи следующий: решения задачи направленной кристаллизации позволяет рассчитать значение концентрации компоненты на межфазной границе в определённый момент времени, далее, предположив, что значение концентрации на межфазной границе определяет фазу*, которая будет кристаллизоваться из некоторой области, мы, последовательно рассчитав распределение концентрации компоненты на границе в каждый момент времени, можем предположить (рассчитать) структуру образующейся твёрдой фазы. Основная сложность данной работы, заключается в том, что решения задачи направленной кристаллизации получены в криволинейной системе координат в комплексной форме. Для того чтобы получить реальную картину, нам необходимо перевести полученные решения задачи направленной кристаллизации из криволинейных координат в прямоугольные (т.е. реальные) координаты и выделить действительную часть решения. Но оказалось, что полученные нами изначально решения позволяют описать только простую наклонную структуру (ст.84). Чтобы решить возникшую проблему, мы предполагаем несколько иной вид решения (рассматриваем, по сути, комбинацию решений с положительным и отрицательным волновым числом) и показываем, что такой вид решения также является решением задачи направленной кристаллизации. Полученное решение позволяет описывать (моделировать) более сложные эвтектические структуры (ст.87,88).

* - точнее будет сказать, что фазу, кристаллизующуюся из некоторой области межфазной границы, будет определять положительное или отрицательное отклонение по концентрации от эвтектического состава или, ещё точнее, от состава жидкой фазы на межфазной границе.

4.1 Постановка задачи.

Вообще, постановка задачи изначально заключается в следующем. На границу (в общем случае произвольной формы) мы накладываем периодические возмущения температуры и концентрации. Скорость каждой точки фронта зависит от конкретного значения температуры и концентрации в этой точке (эти значения, определяют величину кинетического переохлаждения на фронте и следовательно скорость кристаллизации). В процессе кристаллизации форма фронта видоизменяется по сравнению с формой фронта в начальный момент времени (правда не всегда: в задаче существуют условия, при которых наличие возмущений по температуре и концентрации не приводит к возмущению формы фронта кристаллизации, это связано с кинетическим переохлаждением). Для того чтобы решить задачу, надо определить будут ли амплитуды наложенных возмущений возрастать или убывать со временем. Собственно, задача представляет собой систему дифференциальных уравнений, приведённую в литературном обзоре во второй части, и в работах [11,12].

При решении системы уравнений 1.2.1-1.2.8, мы переходим из прямоугольной системы координат в криволинейную систему координат. Такой переход выполняется для корректного задания граничных условий. Дело в том, что граничные условия 1.2.4-1.2.7 задаются на межфазной границе, форма которой, в общем случае, в прямоугольной системе координат нам неизвестна и является функцией температуры и концентрации. При переходе в криволинейную систему координат мы спрямляем межфазную границу, причём координата границы есть $z = 0$. Переход осуществляется следующим образом.

Если $V(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$ скорость перемещения межфазной границы (зависящая от значения температуры и концентрации на фронте), то координата границы в прямоугольной неподвижной системе координат равна:

$$\bar{z}_b(\bar{y}, \bar{\tau}) = \bar{z}_{b0}(\bar{y}) + \int_0^{\bar{\tau}} V(\bar{z}_b, \bar{y}, t) dt, \quad (4.1)$$

$$\int_0^{\bar{\tau}} V(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{t}) dt = \bar{F}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) - \bar{F}(\bar{z}_b, \bar{y}, 0), \quad (4.2)$$

здесь $\bar{z}_{b0}(\bar{y})$ определяет положение межфазной границы в начальный момент времени (черточка сверху, показывает, что координата берётся в прямоугольной

системе координат). Для удобства принимаем $\bar{z}_{b0}(\bar{y}) = \bar{F}(\bar{z}_b, \bar{y}, 0)$, понятно, что в этом случае:

$$\bar{z}_b(\bar{y}, \bar{\tau}) = \bar{F}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}). \quad (4.3)$$

Тогда, для перехода в криволинейную движущуюся систему координат имеем следующую замену переменных (обозначения без чёрточки сверху относятся к криволинейной системе):

$$T(z, y, \tau) = \bar{T}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) \quad C(z, y, \tau) = \bar{C}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}), \quad (4.4)$$

$$z = \bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \quad (4.5)$$

$$y = \bar{y} \quad \tau = \bar{\tau}. \quad (4.6)$$

Скорость $V(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$ связана с v_n , т.е. скоростью перемещения межфазной границы направленной по нормали к ней в сторону жидкой фазы выражением:

$$V = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2} v_n, \quad (4.7)$$

выражение (4.7) позволяет найти проекцию скорости кристаллизации на направление нормали к поверхности в прямоугольной системе координат, что необходимо для перевода граничных условий из одной системы в другую.

Важно отметить, что вводимая система координат связана не с межфазной границей движущейся с постоянной скоростью, а с границей скорость, которой зависит от значения температуры и концентрации на границе (физически это означает следующее: положение границы в криволинейных координатах есть прямая соответствующая $z=0$ в этих же координатах, положение границы в прямоугольных координатах соответствует некоторому $\bar{z}_b(\bar{y}, \bar{\tau})$).

4.2 Действительные и мнимые части решения.

После замены переменных следуя, выражениям (4.4)-(4.7), получаем систему уравнений диффузии и теплопроводности, а также граничные условия для них, в криволинейной системе координат (уравнения (1.2.18-1.2.23) литературный обзор часть вторая). Далее задаём предполагаемый вид решения для температуры и концентрации (уже в криволинейной системе):

$$T(z, y, \tau) = T_S(z) + T_m(z) \cos(Ky + \omega\tau + \rho_T(z)) = T_S(z) + f_T, \quad (4.8)$$

$$C(z, y, \tau) = C_S(z) + C_m(z) \cos(Ky + \omega\tau + \rho_C(z)) = C_S(z) + f_C, \quad (4.9)$$

$$f_T = T_m(z) \cos(Ky + \omega\tau + \rho_T(z)),$$

$$f_C = C_m(z) \cos(Ky + \omega\tau + \rho_C(z)),$$

где f_T, f_C - предполагаемый вид возмущений температуры и концентрации соответственно, $C_m(z), T_m(z)$ - амплитуда возмущений, K - волновое число ($K = K_1 + iK_2$), ω - временная частота ($\omega = \omega_1 + i\omega_2$), $\rho_T(z), \rho_C(z)$ - фазы волн по температуре и концентрации соответственно.

Но искать решение в таком виде затруднительно. Поэтому, чтобы упростить решение задачи, используют так называемый комплексный метод решения дифференциальных уравнений [75] (также смотри дополнение). Представим возмущения следующим образом (Здесь, для удобства, мы пойдём от обратного): преобразуем выражение для возмущений, которое мы будем использовать для решения задачи (4.13-4.14) (отметим, что это выражение является комплексной величиной), и покажем, что действительная часть этого выражения – есть заданные изначально возмущения (4.8-4.9):

$$f_A = A_m(z) \exp(Ky + \omega\tau) = b \exp(az) \exp(Ky + \omega\tau), \quad (4.10)$$

где $b = b_1 + ib_2$, $K = K_1 + iK_2$, $\omega = \omega_1 + i\omega_2$, $a = a_1 + ia_2$ b – можно представить в виде: $b = r \exp(i\rho_A)$, где $r = \sqrt{b_1^2 + b_2^2}$, $\rho_A = \arctan\left(\frac{b_2}{b_1}\right)$, тогда выражение (4.10) можно переписать (здесь мы разделим действительные и мнимые части выражения):

$$\begin{aligned} f_A &= r \exp(i\rho_A) \exp((a_1 + ia_2)z) \exp(K_1y + iK_2y + \omega_1\tau + i\omega_2\tau) = \\ &= r \exp(i\rho_A) \exp(a_1z) \exp(ia_2z) \exp(K_1y + \omega_1\tau + iK_2y + i\omega_2\tau) = \\ &= r \exp(K_1y + \omega_1\tau + a_1z) \exp(iK_2y + i\omega_2\tau + i\rho_A + ia_2z) = \\ &= r \exp(K_1y + \omega_1\tau + a_1z) \exp(i(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A + a_2z)) = \\ &= r \exp(K_1y + \omega_1\tau + a_1z) (\cos(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A + a_2z) + i \sin(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A + a_2z)) = \\ &= r \exp(K_1y + \omega_1\tau + a_1z) \cos(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A + a_2z) + \\ &+ ir \exp(K_1y + \omega_1\tau + a_1z) \sin(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A + a_2z) \end{aligned} \quad (4.11)$$

теперь выражение (4.10) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} f_A &= A_m(z) \exp(Ky + \omega\tau) = \\ &= B_m(z) \cos(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A(z)) + iB_m(z) \sin(K_2y + \omega_2\tau + \rho_A(z)), \end{aligned} \quad (4.12)$$

где $B_m(z) = r \exp(K_1y + \omega_1\tau + a_1z)$, $\rho_A(z) = \rho_A + a_2z$.

Т.е. действительная часть выражения (4.12), соответствует заданным изначально возмущениям.

Таким образом, следуя [75] (также смотри дополнение), можно искать решение задачи в виде:

$$T(z, y, \tau) = T_s(z) + T_m(z) \exp(Ky + \omega\tau), \quad (4.13)$$

$$C(z, y, \tau) = C_s(z) + C_m(z) \exp(Ky + \omega\tau). \quad (4.14)$$

Этот вид решения и был использован при исследовании устойчивости системы. Отметим, решения (4.13, 4.14) являются комплексными и найдены в криволинейной системе координат.

Теперь, для того чтобы получить реальную картину распределения, перед нами стоит задача выделить действительную часть решения и перевести решения из криволинейной системы координат в прямоугольную.

4.3 Переход из криволинейной системы координат в прямоугольную в общем виде.

Задав предполагаемый вид решения, и решив уравнения [11,12] мы получили значения температуры и концентрации в криволинейной системе координат в комплексной форме (4.13-4.14) (здесь и далее мы будем говорить о решениях для жидкой фазы). Сразу отметим, что у нас есть одно очень важное условие, это то, что температура и концентрация на фронте равны, и в криволинейной системе координат, и в прямоугольной. Т.е. $T(0, y, \tau) = \bar{T}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$, $C(0, y, \tau) = \bar{C}(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$, где функции в разных системах координат различны, но при подстановке в них соответствующих значений (т.е. координат фронта в выбранных координатах) равны.

Для того чтобы, перевести решения из криволинейной системы в прямоугольную, т.е. сделать обратный переход, выделим действительную часть решения (4.13, 4.14) и проведём описанную выше замену (4.5) $z = \bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$ (величины в действительной форме обозначим с помощью индекса (∂)):

$$\begin{aligned} \bar{T}^\partial(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = T^\partial(z, y, \tau) = T_s^\partial(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) + \\ + T_m^\partial(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) \cos(\rho_T + a_T(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) + K_2 y + \omega_2 \tau), \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}^\partial(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = C^\partial(z, y, \tau) = C_s^\partial(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) + \\ + C_m^\partial(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) \cos(\rho_C + a_C(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})) + K_2 y + \omega_2 \tau), \end{aligned} \quad (4.16)$$

Теперь определим, что такое $F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$ [12]:

$$F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) = \int V(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{t}) dt = \int V_S d\tau + \int V_m(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) d\tau = V_S \tau + \int \bar{V}_m(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) d\tau, \quad (4.17)$$

V_S - стационарная скорость, одинаковая в разных координатах и не зависящая от времени. Отметим, что стационарная задача и в криволинейных, и в прямоугольных координатах выглядит одинаково. $\bar{V}_m(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$ - есть линейная комбинация возмущений температуры и концентрации на фронте в прямоугольной системе координат. Но у нас есть условие, что значения температуры и концентрации на фронте равны в разных системах координат, т.к. нам известен вид решения для малых возмущений в криволинейных координатах (его мы и нашли, решив задачу для малых возмущений), и не известен вид решения в прямоугольных координатах (собственно говоря, мы его и ищем). Для нахождения $\bar{V}_m(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$ мы воспользуемся решением в криволинейной системе координат и получим:

$$\bar{V}_m(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) = V_m(0, y, \tau),$$

$$\int \bar{V}_m(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) d\tau = \int V_m(0, y, \tau) d\tau, \quad (4.18)$$

$$V_m(0, y, \tau) = \theta T_m(0) \exp(Ky + \omega\tau) + \gamma C_m(0) \exp(Ky + \omega\tau), \quad (4.19)$$

смотри литературный обзор часть 2 [12],

$$\int V_m(0, y, \tau) d\tau = \frac{\theta T_m(0) + \gamma C_m(0)}{\omega} \exp(Ky + \omega\tau) = f(0, y, \tau), \quad (4.20)$$

т.е. используя (4.15, 4.16) и (4.17, 4.20) имеем (выражение для $f(0, y, \tau)$ в действительной форме представлено на странице 83 формула (4.36)):

$$\begin{aligned} \bar{T}^o(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = & T_S^o(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau)) + \\ & + T_m^o(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau)) \cos(\rho_T + a_T(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau)) + K_2 y + \omega_2 \tau), \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}^o(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = & C_S^o(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau)) + \\ & + C_m^o(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau)) \cos(\rho + a(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau)) + K_2 y + \omega_2 \tau), \end{aligned} \quad (4.22)$$

здесь $\bar{z} - V_S \tau$ есть переход из прямоугольной неподвижной системы координат в прямоугольную движущуюся (со скоростью V_S) систему координат, а $f(0, y, \tau)$ есть не что иное, как расстояние, которое проходит граница из-за возмущений температуры и

концентрации на фронте, т.е. функция $f(0, y, \tau)$ даёт нам форму фронта в прямоугольных координатах. Координаты (по оси \bar{z}) в прямоугольной движущейся системе координат обозначим с помощью крышечки, то отсюда координата фронта есть $\hat{z}_b = f(0, y, \tau)$. И уравнения (4.21, 4.22) можно переписать в виде:

$$\bar{T}^\circ(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = T_S^\circ(\hat{z} - \hat{z}_b) + T_m^\circ(\hat{z} - \hat{z}_b) \cos(\rho_T + a_T(\hat{z} - \hat{z}_b) + K_2 y + \omega_2 \tau), \quad (4.23)$$

$$\bar{C}^\circ(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = C_S^\circ(\hat{z} - \hat{z}_b) + C_m^\circ(\hat{z} - \hat{z}_b) \cos(\rho_C + a_C(\hat{z} - \hat{z}_b) + K_2 y + \omega_2 \tau). \quad (4.24)$$

В предположении малости \hat{z}_b , мы можем разложить выражения (4.23-4.24) в ряд Тейлора (используем только первое приближение), и тем самым получить решение в прямоугольной движущейся системе координат:

$$\bar{T}^\circ(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = T(\hat{z})_S^\circ + T(\hat{z})_{m1}^\circ - \left(\frac{\partial T(\hat{z})_S^\circ}{\partial z} + \frac{\partial T(\hat{z})_{m1}^\circ}{\partial z} \right) \hat{z}_b, \quad (4.25)$$

где $T(\hat{z})_{m1}^\circ = T_m^\circ(\hat{z}) \cos(\rho_T + a_T \hat{z} + K_2 y + \omega_2 \tau)$,

$$\bar{C}^\circ(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = C(\hat{z})_S^\circ + C(\hat{z})_{m1}^\circ - \left(\frac{\partial C(\hat{z})_S^\circ}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^\circ}{\partial z} \right) \hat{z}_b, \quad (4.26)$$

где $C(\hat{z})_{m1}^\circ = C_m^\circ(\hat{z}) \cos(\rho_C + a_C \hat{z} + K_2 y + \omega_2 \tau)$.

Но величину \hat{z}_b в (4.25, 4.26) мы можем определить только из $f(0, y, \tau)$, которая в свою очередь зависит от решения в криволинейной системе координат. Чтобы окончательно уйти от криволинейной системы координат сделаем следующую операцию: переведём $f(z, y, \tau)$ в прямоугольную движущуюся систему координат.

$$\bar{f}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = f(\bar{z} - F(\bar{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}), \bar{y}, \bar{\tau}) = f(\bar{z} - V_S \tau - f(0, y, \tau), \bar{y}, \bar{\tau}), \quad (4.27a)$$

$$\hat{z} = \bar{z} - V_S \tau,$$

$$\bar{f}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = f(\hat{z} - \hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) = f(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) - \frac{\partial f(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau})}{\partial \hat{z}} \hat{z}_b, \quad (4.27b)$$

и теперь из условия равенства значения температуры и концентрации на фронте (а следовательно и равенства на фронте функций f в криволинейной и прямоугольной системах см. дополнение), приравняем значение $f(0, y, \tau)$ и $\bar{f}(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})$ (далее мы подставляем в (4.27b) $\hat{z} = \hat{z}_b$, т.е. координату фронта в прямоугольной движущейся системе координат):

$$\bar{f}(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) = f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) - \frac{\partial f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})}{\partial \hat{z}} \hat{z}_b = f(0, y, \tau), \quad (4.28a)$$

с учётом равенства $\hat{z}_b = f(0, y, \tau)$ и производя замену

$$\xi = \frac{\partial f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})}{\partial \hat{z}} \Big|_{z=z_b}, \quad (4.28б)$$

имеем:

$$\hat{z}_b = f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) - \xi \hat{z}_b,$$

$$\hat{z}_b = \frac{f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})}{1 + \xi}, \quad (4.29)$$

$$\text{где } f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) = \frac{\theta T_m(\hat{z}_b) + \gamma C_m(\hat{z}_b)}{\omega} \exp(Ky + \omega\tau) = \bar{f}. \quad (4.30)$$

Выражение (4.29) представляет собой уравнение относительно \hat{z}_b и позволяет численно найти значение \hat{z}_b , а следовательно рассчитать форму фронта, что и было сделано в работе [69]. Подстановка уравнения (4.29) (а точнее решения уравнения относительно \hat{z}_b) в (4.25,4.26) даст решение задачи для температуры и концентрации в прямоугольной движущейся системе координат. В дальнейшем для удобства обозначим $\varepsilon = \frac{f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau})}{1 + \xi} = \frac{\bar{f}}{1 + \xi}$.

Теперь сделаем описанные действия с конкретным видом полученных решений.

Схематично полные решения в криволинейной системе координат выглядят следующим образом:

$$T(z, y, \tau) = T_s(z) + T_m(z) \exp(Ky + \omega\tau) = [a1 \exp(s_{11}z) + a2 + a3 \exp(s_{12}z)] + [a4 \exp(s_{13}z) + a5 \exp(s_{11}z) + a6 \exp(s_{12}z)] \exp(Ky + \omega\tau), \quad (4.31a)$$

$$C(z, y, \tau) = C_s(z) + C_m(z) \exp(Ky + \omega\tau) = [1 + a7 \exp(s_{14}z)] + [a8 \exp(s_{15}z) + a9 \exp(s_{14}z)] \exp(Ky + \omega\tau), \quad (4.31б)$$

где $T_s(z) = a1 \exp(s_{11}z) + a2 + a3 \exp(s_{12}z)$ и $C_s(z) = 1 + a7 \exp(s_{14}z)$ - решение стационарной задачи (смотри дополнение страница 90), а $T_m(z) = a4 \exp(s_{13}z) + a5 \exp(s_{11}z) + a6 \exp(s_{12}z)$ и $C_m(z) = a8 \exp(s_{15}z) + a9 \exp(s_{14}z)$ - решение задачи для малых возмущений уравнения (1.2.19 и 1.2.20) соответственно,

где $a1 \exp(s_{11}z)$ - решение однородного уравнения теплопроводности стационарной задачи;

$a2 + a3 \exp(s_{12}z)$ - частное решение неоднородного уравнения теплопроводности стационарной задачи (эта часть решения характеризует учёт внешнего температурного поля);

$1 + a7 \exp(s_{14}z)$ - решение однородного уравнения диффузии стационарной задачи;

$a4 \exp(s_{13}z)$ - решение однородного уравнения теплопроводности задачи для малых возмущений (1.2.19).

$a5 \exp(s_{11}z) + a6 \exp(s_{12}z)$ - частное решение неоднородного уравнения теплопроводности задачи для малых возмущений (1.2.19).

$a8 \exp(s_{15}z)$ - решение однородного уравнения диффузии задачи для малых возмущений (1.2.20).

$a9 \exp(s_{14}z)$ - частное решение неоднородного уравнения диффузии задачи для малых возмущений (1.2.20).

В этих выражениях $a1, a2, a3, a7, s_{11}, s_{12}, s_{14}$ - действительные величины; $a4, a5, a6, a8, a9, s_{13}, s_{15}, K, \omega$ - комплексные величины (s_{11} - характеристический корень однородного уравнения стационарной задачи теплопроводности, s_{12} - частое решение стационарной задачи (внешнее поле) теплопроводности, s_{13} - характеристический корень однородного уравнения из задачи для малых возмущений теплопроводности, s_{14} - характеристический корень однородного уравнения стационарной задачи диффузии, s_{15} - характеристический корень однородного уравнения из задачи для малых возмущений диффузии).

План дальнейших действий следующий: сначала мы выделим действительную часть решения, а потом переведем решения из криволинейной системы в прямоугольную.

После преобразований комплексных величин и выделения действительной части решения уравнения принимают следующий вид (величины в действительной форме обозначим с помощью индекса (δ)):

$$\begin{aligned}
 T^\delta(z, y, \tau) = & A1 \exp(s_{11}z) + A2 + A3 \exp(s_{12}z) + \\
 & + A4 \exp(s_{13}z + K_1 y + \omega_1 \tau) \cos(\rho_1 + s_{23}z + K_2 y + \omega_2 \tau) + \\
 & + A5 \exp(s_{11}z + K_1 y + \omega_1 \tau) \cos(\rho_2 + K_2 y + \omega_2 \tau) + \\
 & + A6 \exp(s_{12}z + K_1 y + \omega_1 \tau) \cos(\rho_3 + K_2 y + \omega_2 \tau)
 \end{aligned} \tag{4.32a}$$

$$T_S^\circ(z) = A1 \exp(s_{11}z) + A2 + A3 \exp(s_{12}z), \quad (4.33a)$$

$$T_m^\circ(z) = A4 \exp(s_{13}z + K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_1 + s_{23}z + K_2y + \omega_2\tau) + \\ + A5 \exp(s_{11}z + K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_2 + K_2y + \omega_2\tau) + \\ + A6 \exp(s_{12}z + K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_3 + K_2y + \omega_2\tau), \quad (4.33б)$$

$$C^\circ(z, y, \tau) = 1 + A7 \exp(s_{14}z) + A8 \exp(s_{15}z) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_4 + s_{25}z + K_2y + \omega_2\tau) + \\ + A9 \exp(s_{14}z) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_5 + K_2y + \omega_2\tau) \quad (4.32б)$$

$$C_S^\circ(z) = 1 + A7 \exp(s_{14}z), \quad (4.33в)$$

$$C_m^\circ(z) = A8 \exp(s_{15}z) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_4 + s_{25}z + K_2y + \omega_2\tau) + \\ + A9 \exp(s_{14}z) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_5 + K_2y + \omega_2\tau). \quad (4.33г)$$

теперь перейдём в прямоугольную систему координат, для чего произведём замену

$z = \hat{z} - \varepsilon = \hat{z} - \frac{1}{1 + \xi} \bar{f}$, в результате получим следующие выражения:

$$\bar{T}^\circ(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = T^\circ(\hat{z})_S + (T^\circ(\hat{z})_{m1} + T^\circ(\hat{z})_{m2} + T^\circ(\hat{z})_{m3}) \\ - \left(\frac{\partial T^\circ(\hat{z})_S}{\partial z} + \frac{\partial T^\circ(\hat{z})_{m1}}{\partial z} + \frac{\partial T^\circ(\hat{z})_{m2}}{\partial z} + \frac{\partial T^\circ(\hat{z})_{m3}}{\partial z} \right) \varepsilon, \quad (4.34a)$$

где

$$T(\hat{z})_S^\circ = A1 \exp(s_{11}\hat{z}) + A2 + A3 \exp(s_{12}\hat{z}), \quad (4.35a)$$

$$T(\hat{z})_{m1}^\circ = A4 \exp(s_{13}\hat{z}) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_1 + s_{23}\hat{z} + K_2y + \omega_2\tau), \quad (4.35б)$$

$$T(\hat{z})_{m2}^\circ = A5 \exp(s_{11}\hat{z}) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_2 + K_2y + \omega_2\tau), \quad (4.35в)$$

$$T(\hat{z})_{m3}^\circ = A6 \exp(s_{12}\hat{z}) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_3 + K_2y + \omega_2\tau). \quad (4.35г)$$

Для концентрации:

$$\bar{C}^\circ(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = C(\hat{z})_S^\circ + (C(\hat{z})_{m1}^\circ + C(\hat{z})_{m2}^\circ) - \left(\frac{\partial C(\hat{z})_S^\circ}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^\circ}{\partial z} + \frac{\partial C(\hat{z})_{m2}^\circ}{\partial z} \right) \varepsilon, \quad (4.34б)$$

где

$$C(\hat{z})_S^\circ = 1 + A7 \exp(s_{14}\hat{z}), \quad (4.35д)$$

$$C(\hat{z})_{m1}^\circ = A8 \exp(s_{15}\hat{z}) \exp(K_1y + \omega_1\tau) \cos(\rho_4 + s_{25}\hat{z} + K_2y + \omega_2\tau), \quad (4.35е)$$

$$C(\hat{z})_{m2}^o = A9 \exp(s_{14}\hat{z}) \exp(K_1 y + \omega_1 \tau) \cos(\rho_5 + K_2 y + \omega_2 \tau). \quad (4.35\text{ж})$$

где s_{23} - мнимая часть s_{13} , s_{25} – мнимая часть s_{15} , $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5, A1, A2, A4, A5, A6, A7, A8, A9$ – коэффициенты находящиеся из решений уравнений и не приводящиеся в данной работе в связи с громоздкостью.

Теперь для получения полного решения необходимо найти величину ε в действительной форме. Для этого в формулу (4.30) подставим найденные (4.33б) и (4.33г) $z = \hat{z}_b$, учтём, что θ и γ комплексные величины и после преобразований получим следующую сумму:

$$\sum_1^5 U_n \exp(S_n \hat{z}_b + K_1 y + \omega_1 \tau) \cos(W_n \hat{z}_b + L_n + K_2 y + \omega_2 \tau) = f(\hat{z}_b, \bar{y}, \bar{\tau}) = \bar{f}, \quad (4.36)$$

далее с учётом выражения (4.28а) получим для ξ :

$$\begin{aligned} \xi = & \sum_1^5 S_n U_n \exp(S_n \hat{z}_b + K_1 y + \omega_1 \tau) \cos(W_n \hat{z}_b + L_n + K_2 y + \omega_2 \tau) - \\ & - \sum_1^2 W_n U_n \exp(S_n \hat{z}_b + K_1 y + \omega_1 \tau) \sin(W_n \hat{z}_b + L_n + K_2 y + \omega_2 \tau) \end{aligned}, \quad (4.37)$$

где

$U1 = H8; U2 = H11; U3 = H9; U4 = H10; U5 = H12; W1 = s_{23}; W2 = s_{25}; W3 = 0; W4 = 0; W5 = 0;$
 $S1 = s_{13}; S2 = s_{15}; S3 = s_{11}; S4 = s_{12}; S5 = s_{14}; L1 = \beta_{11}; L2 = \beta_{12}; L3 = \beta_7; L4 = \beta_8; L5 = \beta_{10};$
 $H8, H9, H10, H11, H12$ – коэффициенты, определяемые из решения уравнений, $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_7, \beta_8, \beta_{10}$ – фазы, так же определяемые из решения уравнений.

Используя выражение (4.29) и полученные выражения (4.36, 4.37), мы получаем ε в действительной форме, и подставляя в (4.34а) и (4.34б), находим решения задачи направленной кристаллизации в действительной форме в движущейся прямоугольной системе координат. (Выражение не приводится в связи с громоздкостью).

4.4 Простые структуры

Перед нами стояла задача рассчитать значение концентрации на границе, т.е. $z = \hat{z}_b$ в каждый момент времени, и тем самым предположить возможное строение твёрдой фазы (с учётом коэффициента распределения). Естественно предполагая, что концентрация в жидкой фазе на фронте, определяет фазу, которая будет кристаллизоваться в этой области, а точнее отклонение по концентрации в

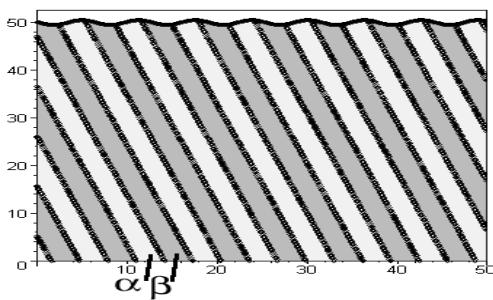
положительную или отрицательную сторону от начального состава (в данном случае эвтектического состава C_E). Используя выражение (4.34б) и произвольные значения модельных параметров, был произведен расчёт (по точкам) возможных структур твёрдой фазы. Значение координаты фронта находилось из неявного уравнения:

$$\hat{z}_b = \varepsilon = \frac{1}{1 + \xi} \bar{f}.$$

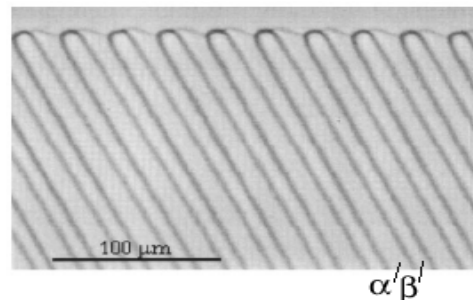
Необходимо отметить следующее: 1. т.к. мы рассматриваем задачу на ∞ по y , то при любом K_1 на больших y ($y \rightarrow \infty$), мы получаем бесконечно большую амплитуду в решениях описываемых выражениями 4.35, поэтому, исходя из физических соображений (температура и концентрация не может быть бесконечно большой), мы приравниваем K_1 нулю ($K_1 = 0$). 2. ω_1 - временная частота (инкремент роста) позволяет нам определить будут ли наложенные возмущения возрастать или убывать со временем [9], но в модельных расчётах мы предполагаем, что амплитуда, т.е. величина возмущения определяется (или ограничена) реальными физико-химическими процессами, на основании этого предположения мы приравниваем ω_1 нулю, в результате $\exp(K_1 y + \omega_1 \tau) = 1$.

Экспериментальные структуры были взяты из работы [73]. Но решение (4.34б) дало лишь наклонную пластинчатую структуру. Более сложные структуры получить не удалось.

Расчётная структура



Экспериментальная [73]



$$C(z_b) = 0.2 \cos(y + 0.3\tau),$$

$$z_b = 0.5 \cos(y + 0.3\tau).$$

4.5 Возможные варианты решения задачи направленной кристаллизации.

Решить возникшую проблему позволило следующее свойство решений задачи направленной кристаллизации: дело в том, что решением задачи является не только описанное решение с положительным K_2 , но и те же решения с отрицательным K_2 . Происходит это потому, что K ($K = K_1 + iK_2$) входит в уравнения задачи направленной кристаллизации только в квадрате (1.2.19-1.2.20). Это свойство построенной теории возмущений [12].

На основании этого, предполагаем несколько иной вид решения, т.е. если раньше было:

$$C(z, y, \tau) = C_s(z) + C_m(z) \exp(Ky + \omega\tau), \quad (4.38a)$$

теперь:

$$\begin{aligned} C(z, y, \tau) &= C_s(z) + C_m(z)(h_1 \exp(Ky + \omega\tau) + h_2 \exp(Ky + \omega\tau)) = \\ &= C_s(z) + C_m(z)(h_1 \exp((K_1 + iK_2)y + \omega\tau) + h_2 \exp((K_1 - iK_2)y + \omega\tau)). \end{aligned} \quad (4.38b)$$

Т.к. в дальнейшем K_1 зануляется, нам удобно провести эту операцию сейчас:

$$\begin{aligned} C(z, y, \tau) &= C_s(z) + C_m(z)(h_1 \exp(iK_2y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2y + \omega\tau)) = \\ &= C_s(z) + f_c, \end{aligned}$$

$$\text{где } f_c = C_m(z)(h_1 \exp(iK_2y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2y + \omega\tau)), \quad (4.38b)$$

тоже для температуры:

$$\begin{aligned} T(z, y, \tau) &= T_s(z) + T_m(z)(h_1 \exp(iK_2y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2y + \omega\tau)) = \\ &= T_s(z) + f_T, \end{aligned}$$

$$f_T = T_m(z)(h_1 \exp(iK_2y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2y + \omega\tau)). \quad (4.39)$$

В дальнейшем при подстановке в линеаризированное уравнение (смотри дополнение ст.91) [9]:

$$D \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} - \frac{\partial f_c}{\partial \tau} = -(DK_2^2 + \omega) \frac{\partial C_s}{\partial z} f_c,$$

соответствующих выражений:

$$\frac{\partial f_c}{\partial z} = (h_1 \exp(iK_2y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2y + \omega\tau)) \frac{\partial C_m(z)}{\partial z},$$

$$\frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} = (h_1 \exp(iK_2y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2y + \omega\tau)) \frac{\partial^2 C_m(z)}{\partial z^2},$$

$$\frac{\partial^2 f_C}{\partial y^2} = -C_m(z)K_2^2(h_1 \exp(iK_2 y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)),$$

$$\frac{\partial f_C}{\partial \tau} = C_m(z)\omega(h_1 \exp(iK_2 y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)).$$

В результате получаем:

если

$$R = (h_1 \exp(iK_2 y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)),$$

$$\begin{aligned} f &= \frac{\theta f_{T0} + \gamma f_{C0}}{\omega} = \\ &= \frac{\theta T_m(0) + \gamma C_m(0)}{\omega} (h_1 \exp(iK_2 y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)) = |V_m = \theta T_{m0} + \gamma C_{m0}| = \\ &= \frac{V_m}{\omega} (h_1 \exp(iK_2 y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)) = \frac{V_m}{\omega} R \end{aligned}$$

то

$$RD \frac{\partial^2 C_m(z)}{\partial z^2} - RDK_2^2 C_m(z) + RV_s \frac{\partial C_m(z)}{\partial z} - R\omega C_m(z) = -R(DK_2^2 + \omega) \frac{\partial C_s}{\partial z} \frac{V_m}{\omega}.$$

R сокращается, и в конечном счете мы получаем следующее уравнение:

$$D \frac{\partial^2 C_m(z)}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_m(z)}{\partial z} + (-\omega - DK_2^2) C_m(z) = -\frac{(DK_2^2 + \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial C_s}{\partial z}$$

или

$$D \frac{\partial^2 C_m(z)}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_m(z)}{\partial z} - (DK_2^2 + \omega) C_m(z) = -\frac{(DK_2^2 + \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial C_s}{\partial z}. \quad (4.40)$$

Или же с учётом того, что $K = \pm iK_2 \Rightarrow DK^2 = -DK_2^2$ получаем:

$$D \frac{\partial^2 C_m(z)}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_m(z)}{\partial z} + (DK^2 - \omega) C_m(z) = \frac{(DK^2 - \omega)}{\omega} V_m \frac{\partial C_s}{\partial z}. \quad (4.41)$$

Это уравнение соответствует уравнению (1.2.20), т.е., предполагая разный вид общего решения задачи (4.38а) или (4.38б), мы получаем одинаковые решения (в задаче малых возмущений (1.2.18-1.2.23)) для амплитуды возмущений, в результате конечный вид общего решения изменяется только за счёт появления второго слагаемого по возмущениям с “-K₂”, в выражениях (4.38в) и (4.39).

В конечном счёте решение с “+ K_2 ” и “- K_2 ” будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{C}^\partial(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = & C(\hat{z}_b)_s^\partial + \left. \frac{\partial C(\hat{z})_s^\partial}{\partial z} \right|_{z=\bar{z}_b} \cdot \varepsilon + h_1 \left[(C(\hat{z}_b)_{m1}^\partial + C(\hat{z}_b)_{m2}^\partial) - \left(\left. \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^\partial}{\partial z} \right|_{z=\bar{z}_b} + \left. \frac{\partial C(\hat{z})_{m2}^\partial}{\partial z} \right|_{z=\bar{z}_b} \right) \varepsilon \right] + \\ & + h_2 \left[(C(\hat{z}_b)_{m1}^\partial + C(\hat{z}_b)_{m2}^\partial) - \left(\left. \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^\partial}{\partial z} \right|_{z=\bar{z}_b} + \left. \frac{\partial C(\hat{z})_{m2}^\partial}{\partial z} \right|_{z=\bar{z}_b} \right) \varepsilon \right]. \end{aligned} \quad (4.42)$$

где первая квадратная скобка это решение с положительным K_2 , а вторая с отрицательным, ε в обеих скобках описывается выражением (4.43).

Анализ перехода в прямоугольную систему координат показал, что в этом случае т.е. в случае учёта “+ K_2 ” “- K_2 ”, величина $\varepsilon = \hat{z}_b$ используемая для перехода в прямоугольную систему координат будет равна:

$$\varepsilon = \frac{h_1 \bar{f}^+}{1 + h_1 \xi^+} + \frac{h_2 \bar{f}^-}{1 + h_2 \xi^-} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (4.43)$$

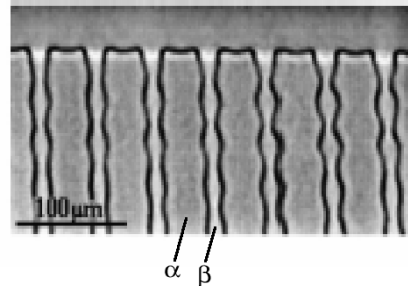
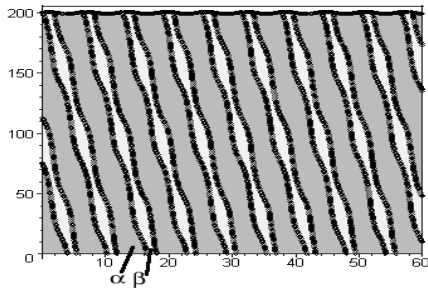
где \bar{f}^+ и ξ^+ - описывается уравнением (4.36) и (4.37) (соответственно) с положительным K_2 , а \bar{f}^- и ξ^- - теми же выражениям, но с отрицательным K_2 .

4.6 Расчётные и экспериментальные структуры.

Выражение (4.42) с учётом (4.43) даёт следующие модельные структуры:

$$C(z_b) = \sin(z_b + y + 0.05\tau) + 0.3 \sin(z_b - y + 0.05\tau),$$

$$z_b = -\cos(y + 0.05\tau) - 0.3 \cos(y - 0.05\tau).$$

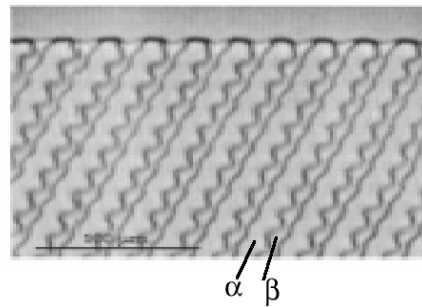
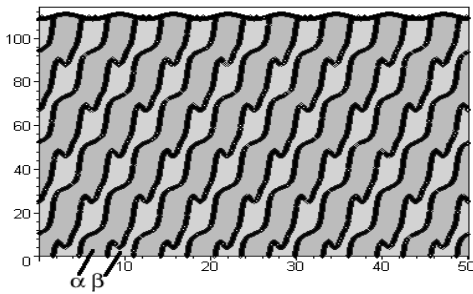


Здесь необходимо отметить, что представленные экспериментальные структуры получены с помощью эксперимента представляющего собой процесс направленной кристаллизации органического соединения между двумя прозрачными пластинами (толщина образца мала, т.е. по сути структуры двумерные). Но подобные структуры

(т.е. периодические уширения и сужение одной из кристаллизующихся фаз) также наблюдались и в случае кристаллизации трёхмерных образцов [74].

$$C(z_b) = -15 \cos(z_b + y - 0.15\tau) - 9 \cos(z_b - y - 0.15\tau),$$

$$z_b = 0.7 \cos(y - 0.15\tau) + 0.42 \cos(y + 0.15\tau).$$



Дополнение.

Комплексный метод решения дифференциальных уравнений [76].

Суть метода заключается в следующем: мы имеем какую-либо периодическую функцию, являющуюся решением некоторого дифференциального уравнения, но решать дифференциальное уравнение с синусами и косинусами, гораздо сложнее, чем с экспоненциальными функциями. Поэтому использую известное свойство экспоненциальной функции $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, мы находим такую экспоненциальную функцию, что действительная часть этой функции – есть необходимая нам функция. И в дальнейшем при решении дифференциального уравнения работаем с экспоненциальной функцией, что сильно упрощает решение.

Например, в нашем случае:

$$f_A = A_m(z) \exp(Ky + \omega\tau) = \\ = B_m(z) \cos(K_2 y + \omega_2 \tau + \rho(z)) + iB_m(z) \sin(K_2 y + \omega_2 \tau + \rho(z))'$$

где $B_m(z) \cos(K_2 y + \omega_2 \tau + \rho(z))$ и есть необходимая нам функция.

Почему, мы можем пользоваться таким приёмом, можно проиллюстрировать на следующем примере:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C}{\partial z} = 0.$$

Предположим, что $C = C_1 + iC_2$ тогда:

$$D \frac{\partial^2 (C_1 + iC_2)}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial (C_1 + iC_2)}{\partial z} = 0,$$

$$\left(D \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) + i \left(D \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_2}{\partial z} \right) = 0$$

или (ясно, что комплексное число равно нулю, когда и действительная, и мнимая часть равна нулю, следовательно):

$$D \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_1}{\partial z} = 0,$$

$$D \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} + V_s \frac{\partial C_2}{\partial z} = 0,$$

т.е. действительная часть экспоненциальной функции, является решением уравнения.

2. Обозначение функций в разных системах координат.

Введем некоторое общее правило, используемое при переходе из одной системы координат в другую, основанное на следующих равенствах: $T(z, y, \tau) = \bar{T}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$
 $C(z, y, \tau) = \bar{C}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$, т.е. равенствах функций температуры и концентрации в разных системах координат (в определённой точке пространства) при условии $z = \bar{z} - F(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$. (функции температуры и концентрации различны в разных системах координат).

Предположим, что некоторая функция G есть линейная комбинация функций температуры и концентрации, т.е. $G(T, C) = G(T(z, y, \tau), C(z, y, \tau))$, тогда при переходе в другую систему координат (прямоугольную):

$$T(z, y, \tau) = \bar{T}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}), \quad C(z, y, \tau) = \bar{C}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}),$$

функция G в новой системе $G(\bar{T}, \bar{C}) = G(\bar{T}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}), \bar{C}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}))$, вид функции G (температура, концентрация), в разных системах одинаковый, но при подстановке функциональных зависимостей температуры и концентрации в соответствующих координатах, вид функции $G(z, y, \tau)$ и $G(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$ в разных координатах различный, поэтому функцию G в новых координатах, для удобства, обозначим черточкой, т.е. $G(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = \bar{G}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{\tau})$ или $G(T, C) = \bar{G}(\bar{T}, \bar{C})$.

3. Стационарная задача направленной кристаллизации.

$$\chi' \frac{\partial^2 T'_S}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T'_S}{\partial z} - \phi(\bar{T}'_S - \bar{T}_{ext}) = 0 \quad -\infty < z \leq 0,$$

$$\chi \frac{\partial^2 T_S}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial T_S}{\partial z} - \phi(\bar{T}_S - \bar{T}_{ext}) = 0 \quad 0 \leq z < \infty,$$

$$D \frac{\partial^2 C_S}{\partial z^2} + V_S \frac{\partial C_S}{\partial z} = 0 \quad 0 \leq z < \infty,$$

$$\chi' \cdot \frac{\partial \bar{T}'_S}{\partial z} \Big|_{z=0} - \chi \cdot \frac{\partial \bar{T}_S}{\partial z} \Big|_{z=0} = \varepsilon \cdot V_S,$$

$$\bar{T}'_S \Big|_{z=0} = \bar{T}_S \Big|_{z=0},$$

$$\bar{T}'_S \Big|_{z \rightarrow -\infty} = \bar{T}_{ext}(-\infty) \quad \bar{T}_S \Big|_{z \rightarrow \infty} = \bar{T}_{ext}(\infty),$$

$$D \cdot \frac{\partial \bar{C}_S}{\partial z} \Big|_{z=0} = V_S \cdot (k-1) \cdot \bar{C}_S \Big|_{z=0}, \quad \bar{C}_S \Big|_{z \rightarrow \infty} = 1.$$

Система уравнений здесь записана с учетом внешнего температурного поля \bar{T}_{ext} .

4. Линеаризация уравнений.

Используемая схема метода малых возмущений была предложена в работе [9].

$\frac{\partial C}{\partial \tau} = Q(C, F, \varphi)$ -уравнение диффузии в операторном виде, здесь $Q(C, F, \varphi)$ - оператор представляющий собой правую часть уравнения диффузии (1.2.13).

$$Q(C_s, F_s, \varphi) = \frac{\partial C_s}{\partial \tau} = 0,$$

$$\frac{\partial(C_s + f_c)}{\partial \tau} = Q(C_s + f_c, F_s + f, \varphi),$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} + \frac{\partial f_c}{\partial \tau} = Q(C_s + f_c, F_s + f, \varphi),$$

$$\frac{\partial f_c}{\partial \tau} = Q(C_s + f_c, F_s + f, \varphi) - \frac{\partial C_s}{\partial \tau} = Q(C_s + f_c, F_s + f, \varphi) - Q(C_s, F_s, \varphi),$$

$$Q(C_s + f_c, F_s + f, \varphi) = Q(C_s, F_s, \varphi) + \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{T=T_s, F=F_s} f_c + \left. \frac{\partial Q}{\partial F} \right|_{T=T_s, F=F_s} f + \dots$$

Распишем обозначения:

$$F = \int V d\tau = \int V_s + f_v d\tau = \int V_s d\tau + \int f_v d\tau = F + f,$$

$$f_v = \theta f_{T_0} + \gamma f_{C_0},$$

$$f_{T_0} = T_m(0)(h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)),$$

$$f_{C_0} = C_m(0)(h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)),$$

$$f_v = \theta T_m(0)(h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)) + \gamma C_m(0)(h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)) =$$

$$= (\theta T_{m0} + \gamma C_{m0})(h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)) =$$

$$= V_m (h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)),$$

$$V_m = \theta T_{m0} + \gamma C_{m0},$$

$$F = V_s \tau + \int V_m (h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)) d\tau =$$

$$= F_s + \frac{V_m}{\omega} (h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)),$$

$$f = \frac{(\theta T_{m0} + \gamma C_{m0})}{\omega} (h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)),$$

запишем необходимые в дальнейшем производные:

$$\frac{\partial F_s}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial C_s}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial^2 F_s}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial F_s}{\partial \tau} = V_s, \quad \frac{\partial f}{\partial \tau} = \omega f,$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{V_m}{\omega} (h_1 iK_2 \exp(iK_2 y + \omega \tau) - h_2 iK_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)) = iK_2 f_1,$$

где

$$f_1 = \frac{V_m}{\omega} (h_1 \exp(iK_2 y + \omega \tau) - h_2 \exp(-iK_2 y + \omega \tau)),$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= \frac{V_m}{\omega} (h_1(iK_2) \cdot (iK_2) \exp(iK_2 y + \omega\tau) - h_2(-iK_2) \cdot (-iK_2) \exp(-iK_2 y + \omega\tau)) = \\ &= \frac{V_m}{\omega} (h_1(-K_2^2) \exp(iK_2 y + \omega\tau) - h_2 K_2^2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)) = -K_2^2 f,\end{aligned}$$

теперь, преобразуя уравнение 1.2.12 получаем:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_c}{\partial \tau} &= D \left(\frac{\partial^2 (C_s + f_c)}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial (F_s + f)}{\partial y} \right)^2 \right) \frac{\partial^2 (C_s + f_c)}{\partial z^2} - \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{\partial (F_s + f)}{\partial y} \frac{\partial^2 (C_s + f_c)}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 (F_s + f)}{\partial y^2} \frac{\partial (C_s + f_c)}{\partial z} \right) + \\ &\quad + \frac{\partial (F_s + f)}{\partial \tau} \frac{\partial (C_s + f_c)}{\partial z} - \frac{\partial C_s}{\partial \tau} = \\ &= D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + \left(1 + \left(\frac{\partial F_s}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \right) \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(\frac{\partial F_s}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial y \partial z} \right) - \left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial C_s}{\partial z} + \frac{\partial f_c}{\partial z} \right) \right) + \\ &\quad + \left(\frac{\partial F_s}{\partial \tau} + \frac{\partial f}{\partial \tau} \right) \left(\frac{\partial C_s}{\partial z} + \frac{\partial f_c}{\partial z} \right) - Q(C_s, F_s, \varphi) = \\ &= D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + (1 - K_2^2 f_1^2) \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - 2iK_2 f_1 \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial y \partial z} \right) + K_2^2 f \left(\frac{\partial C_s}{\partial z} + \frac{\partial f_c}{\partial z} \right) \right) + \\ &\quad + V_s \frac{\partial C_s}{\partial z} + \omega f \frac{\partial C_s}{\partial z} + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} + \omega f \frac{\partial f_c}{\partial z} - Q(C_s, F_s, \varphi) = \\ &= D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} - K_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} - K_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} - \right. \\ &\quad \left. - 2iK_2 f_1 \frac{\partial^2 C_s}{\partial y \partial z} - 2iK_2 f_1 \frac{\partial^2 f_c}{\partial y \partial z} + K_2^2 f \frac{\partial C_s}{\partial z} + K_2^2 f \frac{\partial f_c}{\partial z} \right) + \\ &\quad + V_s \frac{\partial C_s}{\partial z} + \omega f \frac{\partial C_s}{\partial z} + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} + \omega f \frac{\partial f_c}{\partial z} - Q(C_s, F_s, \varphi) = \\ &= \left(D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} \right) + V_s \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) + D \left(\frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} - \right. \\ &\quad \left. - K_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} - 2iK_2 f_1 \frac{\partial^2 f_c}{\partial y \partial z} + K_2^2 f \frac{\partial f_c}{\partial z} \right) + \\ &\quad + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} + \omega f \frac{\partial f_c}{\partial z} + D \left(-K_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} - 2iK_2 f_1 \frac{\partial^2 C_s}{\partial y \partial z} + \right. \\ &\quad \left. + K_2^2 f \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) + \omega f \frac{\partial C_s}{\partial z} - Q(C_s, F_s, \varphi),\end{aligned}$$

где

$$D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} \right) + V_s \frac{\partial C_s}{\partial z} = Q(C_s, F_s, \varphi).$$

Итого:

$$\begin{aligned} & D \left(\frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} - K_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} - 2iK_2 f_1 \frac{\partial^2 f_c}{\partial y \partial z} + K_2^2 f \frac{\partial f_c}{\partial z} \right) + \\ & + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} + \omega f \frac{\partial f_c}{\partial z} + D \left(-K_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} - 2iK_2 f_1 \frac{\partial^2 C_s}{\partial y \partial z} + \right. \\ & \left. + K_2^2 f \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) + \omega f \frac{\partial C_s}{\partial z} = \frac{\partial f_c}{\partial \tau}, \\ \frac{\partial f_c}{\partial \tau} = & \left(\omega \frac{\partial C_s}{\partial z} + K_2^2 D \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) f - 2iK_2 f_1 D \frac{\partial^2 C_s}{\partial y \partial z} + \left(D \frac{\partial^2}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_s \frac{\partial}{\partial z} \right) f_c - \\ & - DK_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + DK_2^2 f \frac{\partial f_c}{\partial z} + \omega f \frac{\partial f_c}{\partial z} - 2DiK_2 f_1 \frac{\partial^2 f_c}{\partial y \partial z} - DK_2^2 f_1^2 \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2}. \end{aligned}$$

Т.е. в первом приближении (по f и по f_c):

$$D \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} - \frac{\partial f_c}{\partial \tau} = (-DK_2^2 - \omega) \frac{\partial C_s}{\partial z} f$$

или при учёте равенства $K^2 D = (iK_2)^2 D = -K_2^2 D$,

$$D \frac{\partial^2 f_c}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2 f_c}{\partial y^2} + V_s \frac{\partial f_c}{\partial z} - \frac{\partial f_c}{\partial \tau} = (DK^2 - \omega) \frac{\partial C_s}{\partial z} f$$

это и есть линеаризованное уравнение.

Выводы.

1. В работе рассмотрена связь кинетики кристаллизации и периода эвтектической структуры. Проведена оценка феноменологических параметров - параметра диффузности и ширины межфазной границы. Для исследуемых составов эвтектик расчётная ширина границы составила 3-5 атомных слоёв.

2. На основе решения задачи направленной кристаллизации был проведён модельный расчёт двух типов ячеистой формы фронта кристаллизации: при кристаллизации твёрдого раствора и кристаллизации эвтектики; показано качественное соответствие расчётной формы фронта кристаллизации с формой фронта наблюдаемой в эксперименте. Показано различие распределения концентрации компоненты в процессе формирования ячеистого фронта кристаллизации в случае кристаллизации твёрдого раствора и в случае кристаллизации эвтектики.

3. На основе решений исследуемой модели направленной кристаллизации, рассматривающей неустойчивость межфазной границы к периодическим

(пространственным и временным) возмущениям температуры и концентрации на фронте кристаллизации, без использования каких-либо дополнительных параметров, был проведён модельный расчёт эвтектических структур с различным углом наклона пластин относительно направления роста и периодически изменяющимся значением толщины пластин. Получены три типа структур. Показано качественное соответствие расчётных структур с экспериментально наблюдаемыми структурами.

4. Результаты модельных расчётов, выполненных в работе, показали, что положенные в основу исследуемой модели представления о неравновесности процесса кристаллизации (учёт движущей силы процесса кристаллизации - кинетического переохлаждения, неустойчивость стационарных решений задачи направленной кристаллизации к малым периодическим возмущениям температуры и концентрации на межфазной границе) справедливы.

Список публикации.

1. Gus'kov A., Orlov A. Dependence of period of macrostructures on kinetic parameters under directed crystallization // Computational Materials Science. – 2002, - 24, -P.93-98.
2. Гуськов А.П., Орлов А.Д., О механизме образования ячеистой структуры фронта кристаллизации // Материаловедение. -2004, -№3, -С. 43.
3. Gus'kov A. P., Orlov A. D.. Model Calculation of Experimentally Observed Eutectic Structures // Crystallography Reports. – 2005, - Vol. 50, -Suppl.1, -P.74.
4. Гуськов А. П., Орлов А.Д. Влияние межфазного неравновесного слоя расплава на формирование периодической эвтектической структуры // Материаловедение, -2009, -№12, -С. 2-5.
5. Гуськов А.П., Орлов А.Д., Зависимость периода эвтектической структуры от кинетических параметров // Кристаллогенезис и минералогия, Сборник тезисов конференции, Санкт-Петербург, 2001, - С.135.
6. А.П. Гуськов, А.Д. Орлов, Зависимость периода эвтектической структуры от кинетических параметров // 4-я международная конференции, Рост монокристаллов и тепломассоперенос, Обнинск, 2001, -С 198-204.

7. Орлов А.Д., Гуськов А.П. Зависимость периода эвтектической структуры от кинетических параметров // Новые материалы и технологии. Инновации XXI века. Тезисы докладов, Черноголовка, 2001, С. 107.
8. Гуськов А.П., Орлов А.Д. О механизме образования периодической эвтектической структуры // X Национальная конференция по росту кристаллов, тезисы докладов, Москва, 2002, -С.401.
9. Gus'kov A. P., Orlov A. D. Dependence of period macro structures on kinetic parameters under directed crystallization // The 2nd Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences, Pasadena, California, 2001, -P.62.

Список литературы.

1. Yoshikawa A., Hasegawa K., Fukuda T., Suzuki K. Growth and diameter control of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$, eutectic fiber by micro-pullingdown method and its high temperature strength and thermal stability // 23rd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures, -1999, - Vol. 20, - Issue 4, - P. 275.
2. Plapp M., Karma A. Eutectic colony formation: A stability analysis // Phys.Rev.E., - 1999, -Vol. 60, -P. 6865-6889.
3. Boettinger W. J., Coriell S. R., Greer A. L., Karma A., Kurz W., Rappaz M., Trivedi R. Solidification microstructures: recent developments, future directions // Acta mater., - 2000, - Vol. 48, - P. 43-80.
4. Jackson K.A., Hunt J.D. Lamellar and rod eutectic growth // Trans. Metal. Soc., - 1966, - Vol. 236, - P. 1129.
5. Элиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием, –М.: Металлургия, 1987. -352 с.
6. Hunt J.D., Lu S.Z., Crystallisation of eutectics, monotectics and peritectics // Handbook of Crystal Growth, Vol. 2, Part B, Amsterdam, North-Holland, 1994,- P.1111.
7. Mullins, W.W., Sekerka, R.F. The stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // Journ. Appl. Phys., - 1964, - Vol. 35, -P. 444.
8. Гуськов А.П. Полосчатое распределение концентрации примеси вследствие неустойчивости межфазной границы. // ДАН, - 1996, - Т. 366. -С. 468-471.
9. Гуськов А.П. Иерархия неустойчивостей межфазной границы при направленной кристаллизации // Изв.АН, Сер.физ. – 1999, -Т. 63, - №9, -С. 1772-1782.
10. Gus'kov A.. Model of directed crystallization of binary alloy // Computational Materials Science, - 2000. - Vol. 17, -P. 555-559.

11. Гуськов А.П. Об устойчивости межфазной границы при кристаллизации эвтектик // Письма в ЖТФ, - 2001. - Т. 27, - Вып. 11, -С. 86-94.
12. Гуськов А.П. Зависимость периода структуры от скорости межфазной границы при кристаллизации эвтектик // Журнал технической физики, -2003, - том 73, - вып.5, -С.46.
13. Warren J. A., Langer J. S. Prediction of dendritic spacings in a directional-solidification experiment // Phys. Rev., - 1993, - E 47, -P.2702.
14. Losert W., Shi B. Q., Cummins H. Z. Evolution of dendritic patterns during alloy solidification: From the initial instability to the steady state // Proc.natn. Acad. Sci. U.S.A., - 1998), - 95, -P. 439.
15. Akamatsu S., Faivre G., Ihle T. Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin-film directional of a nonfaceted cubic crystal // Phys. Rev., - 1995, - E51, -P.4751.
16. Ihle T., MuÈller-Krumbhaar H. Fractal and compact growth morphologies in phase transitions with diffusion transport // Phys. Rev.E49, -1994, - P.2972.
17. Koczynski P., Karma A., Rappel W.J. Critical role of crystalline in the stability of cellular array structures in directional solidification // Phys.Rev. Lett., - 1996, - 77, - P.3387.
18. Warren J. A., Langer J. S. Stability of dendritic arrays // Phys. Rev. – 1990, - A42, - P.3518.
19. Losert W., Shi B. Q., Cummins H. Z., Warren J. A. Spatial period-doubling instability of dendritic arrays in directional solidification // Phys. Rev. Lett., - 1996, - 77, -P.889.
20. Losert W., Mesquita O. N., Figueiredo J. M. A., Cummins H. Z., Direct measurement of dendritic array stability // Phys. Rev. Lett., - 1998, - 81, -P.409.

21. Huang W. D., Geng X. G., Zhou Y. H. Primary spacing selection of constrained dendritic growth // *J.Cryst. Growth*, - 1993, - 134, -P.105.
22. Han S. H., Trivedi R., Primary spacing selection in directionally solidified alloys // *Acta metall. mater.*- 1994, - 42, -P. 25.
23. Somboonsuk K., Mason J. T., Trivedi R. Interdendritic spacings; Paet 1. Experimental studies // *Metall. Trans.* -1984, - 15A, -P.967.
24. Trivedi R., Somboonsuk K. Constrained dendritic growth and spacing // *Mater. Sci. Engng.* -1984, - 65, -P.65.
25. Hunt J. D., Lu S. Z. Numerical modelling of cellular and dendritic array growth: spacing and structure predictions // *Mater. Sci. Engng.* - 1993, - A173, -P. 79.
26. Sheil E. Uber die eutectische Kristallisation // *Z.Metallk.* - 1954, - Bd 45, - №5,S. – P.298-309.
27. Тиллер В.А. Жидкие металлы и их затвердевание. – М: Metallurgizdat, 1962, - с.307-354.
28. Kramer J.J., Tiller W.A. Determination of the atomic kinetics of the freezing process. II Experimental // *J.Chem.Phys.* - 1965, -v.42, -№1, - P.257-262.
29. Hunt J.D., Chilton J.P. An experimental investigation of the undercooling at the solid/liquid interface of the lead- tin eutectic // *J.Inst.Metals.* -1963, - v.92, - part 1, P.21-24.
30. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. – М.: Metallurgiya. 1969, - С.263.
31. Hillert M. Diffusion controlled growth of lamellar eutectics and eutectoids in binary and ternary systems // *Acta.Met.*, - 1971, - v.19, - №8, -P.769-778.

32. Jackson K.A., Chadwick G.A., Klugert A. Lamellar Growth: an Electric Analog // Trans. Met. Soc. AIME. - 1964, -v.230, -№7, P.1547-1552.
33. Проблемы роста кристаллов.-М.: Мир, 1968.
34. Гуськов А. П., Орлов А.Д. Влияние межфазного неравновесного слоя расплава на формирование периодической эвтектической структуры // Материаловедение, - 2009, -№12, -С. 2-5.
35. Minford W.J., Bradt R.C., Stubican V.S, Crystallography and microstructure of directionally solidified oxide eutectics // J. Am. Cer. Soc., - 1979, - **62**, - P.154-162.
36. Кана Р.У. Хаазена П. Физическое материаловедение. - М.: Металлургия, 1987, -624 с.
37. Cahn J. W., Hillig W.B., Sears G.W. The molecular mechanism of solidification // Acta Metallurgica, - 1964, - 12, - P.1421. (перевод: УФН, 91, 691, 1967).
38. Jackson K.A., Uhlmann D.R., Hunt J.D. On the nature of crystal growth from the melt // J. Crystal Growth, - 1967, -1, -P.1. (перевод: “Проблемы роста кристаллов” под редакцией Н.Н. Шефталя, Е.И.Гиваргазова, Москва, Мир, 1968).
39. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977.
40. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984, - 24 с.
41. Гуськов А. Возникновение периодической структуры при кристаллизации эвтектик // Электронный журнал, Исследовано в России, - 1999, -P. **28**, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/1999/028.pdf>.
42. Cahn J.W., Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials // Acta Metallurgica. - 1960. – 8. – P. 554. [перевод: УФН, **91**, 677(1967)].
43. Chan J.W. Hilliard J.E. Free energy of a nonuniform system. Interfacial free energy // J. Chem. Phys., - 1958, - v.28, -P.258.
44. Шьюман П. Диффузия в твердых телах.-М.: Металлургия, 1970.

45. Hillig W.B. Turnbull D.,J. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids // Chem.Phys.,- 1956, - 24,- P. 914.
46. Шефталя Н.Н., Живаргазова Е.И. Проблемы роста кристаллов. –М.: Мир, 1968, - 27с.
47. Шефталя Н.Н., Живаргазова Е.И. Проблемы роста кристаллов. –М.: Мир, 1968, - 38с.
48. Bloch F., Zur fheorie des austauschproblems und der remanenzerscheinung der ferromagnetika // Z. Phys,- 1932, - v.74, -P. 295.
49. J.W.Cahn, R. Kikuch, Theory of domain walls in ordered structures I. Properties at absolute zero // J. Phys. Chem. Solids. – 1961. -20, - P.94.
50. Chan J.W., Hilliard J.E. Free energy of a nonuniform system. Nucleation in a two-component incompressible fluid // J. Chem. Phys.-1959. -v.31, -P. 688.
51. Boiling G.B., Tiller W.A. Growth from the melt. Dendritic growth // J.Appl.Phys.-1961. - 32, -P. 2587.
52. Петров Т. Г. Выращивание кристаллов из расплавов. – Л.: Недра, 1983.
53. Выращивание монокристаллов. – М.: Metallurgia, 1970.
54. Bourban J., Karapatis N., Hofmann H., Kurz W., Solidification microstructure of laser remelted Al₂O₃-ZrO₂ eutectic // Acta. Mater. - 1997,- v.45, -P.5069-5075.
55. Физико-химические свойства окислов: Справочник / под ред.Г.В.Самсонова. – М.: Metallurgia, - 1978.
56. Свойство элементов: Справочник / под редакцией М.Е. Дрица. - М.: Metallurgia, - 1985.
57. Справочник химика III. - М.: Химия. – 1964.

58. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / -М.: Атомиздат. - 1965.
59. Handbook of chemistry and physics 74th edition. 1993-1994.
60. Turnbull D., Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals // J. of Applied Physics. - 1950, -v.21, -P.1022-1032.
61. Таран Ю.Н. Структура эвтектических сплавов. –М.: Металлургия, 1978, - 49с.
62. Сомов А.И. Эвтектические композиции. -М.: Металлургия, 1975, -120 с.
63. Kennard F.L., Bradt R C., Stubican V. S. Directional solidification of the ZrO₂-MgO eutectic // J.Am.Ceram.Soc. -1974, -v. 57, -No.10, -P. 428.
64. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник / -Л.: Наука” 1985, том 5, часть1.
65. Schmid F., Viechnicki D., Oriented eutectic microstructures in system Al₂O₃/ZrO₂ // J.Mater.Sci. -1970, - 5, -P. 470-473.
66. Alper A.M., McNally R.N. The system MgO-MgAl₂O₄. // J. of American Ceramic Society, -1962, v. 45, - №6, -P.263.
67. Gus'kov A.P. Stability of the interphase boundary during the crystallization of eutectic // Thechnical Physics Letters. – 2002, -v.27, - No.6, -P. 480-483.
68. Gus'kov A., Orlov A. Dependence of period of macrostructures on kinetic parameters under directed crystallization // Computational Materials Science. – 2002, - 24, -P.93-98.
69. А.П. Гуськов, А.Д. Орлов. О механизме образования ячеистой структуры фронта кристаллизации // Материаловедение. -2004, -№3, -С.43.
70. Гуськов А.П.. Динамика перемещения межфазной границы при направленной кристаллизации // ДАН, -2002, - Т.387, - №2.

71. Рост и несовершенства металлических кристаллов / Под ред. Д.Е.Овсиенко. Киев, 1966, - 49с.
72. Nave M.D., Dahle A.K., St.John D.H. Halo formation in directional solidification //Acta Materialia, -2002, -50, -P. 2837-2849.
73. Ginibre M., Akamatsu S.,Faivre G. Experimental determination of the stability diagram of a lamellar eutectic growth front // Physical Review E, -1997,-v.56, - №1,780-796.
74. Takigawa Y., Tode M., at al. Eutectic α -Fe₂Si₅ and ε -FeSi grown by the czochralski method from arc melt // J. Japan Society of Apply Physics, - 2002. -v. 41, -P. 3851.
75. Gus'kov A. P., Orlov A. D. Model calculation of experimentally observed eutectic structures // Crystallography Reports. -2005, -v. 50, - Suppl.1, -P.74–77.
76. Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Феймановские лекции по физики. –М.: Мир, 1977, - 387с.