

8. Dain C. G., Hodson J. P. Generation of weak shock waves in a shock tube // *Aeronaut. Quart.* — 1974. — V. 25, N 2.
9. Mori Y., Hijikata K., Shimizu T. Attenuation of shock wave by multi-orifice/Proc. Xth symp. (Intern.) on shock tubes and waves, Kyoto, 1975.
10. Минеев В. Н., Клаповский В. Е., Мацеевич Б. В. и др. Ослабление действия воздушной ударной волны перфорированными перегородками // Vth symp. (Intern.) explosive working of metals, Gottwaldov, 1982.
11. Шевцов В. Д. Взаимодействие ударных волн с проницаемыми преградами. — М., 1982. — Деп. в ВИНИТИ 16.03.82, № 1192—82.
12. Baker W. E., Cox P. A., Westine P. S. et al. Explosion hazards and evaluation. — Amsterdam e. a.: Elsevier, 1983. Рус. пер.: Взрывные явления // Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П. и др. — М.: Мир, 1986. — Кн. 1.
13. Zloch N. Shock attenuation in beds of granular solids // *Arch. mech. stosow.* — 1976. — V. 28, N 5—6.
14. Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Медведев С. П. и др. Гашение ударных волн в каналах. Шероховатые трубы. — Черноголовка, 1989. — (Препр./АН СССР, ОИХФ; № 120).
15. Koch R. Druckverlust und Wärmeübergang bei verwirbelter Strömung // *VDI-Forschungsheft.* — 1958. — N 469.

г. Москва

Поступила 7/III 1989 г.

УДК 536.421.4

Ю. А. Буевич, Л. Ю. Искакова, В. В. Мансуров

К ТЕОРИИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ С РАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНОЙ

Описание процессов направленной кристаллизации проводится обычно на основе представлений о существовании выраженного фронта фазового перехода и сводится к решению разных вариантов задачи Стефана [1—3]. Если затвердевающая жидкость многокомпонентна, то движение фронта сопровождается перераспределением состава фаз, и необходимо рассматривать наряду с уравнениями теплопроводности также уравнения диффузии и зависимость температуры фазового перехода от состава расплава или раствора вблизи фронта. При определенных условиях эффективная температура ликвидуса перед фронтом оказывается выше температуры жидкой фазы, т. е. образуется метастабильная переохлажденная зона [4]. То же имеет место и при затвердевании переохлажденных одно- и многокомпонентных жидкостей.

В области метастабильности обеспечиваются условия для роста зародышей твердой фазы, возникающих спонтанно или на примесных ядрах кристаллизации. Кроме того, фронт становится морфологически неустойчивым, что может привести к развитию системы дендритов. Оба механизма способствуют появлению перед фронтом переходной двухфазной зоны, в которой жидкая и твердая фазы сосуществуют, и частичному снятию переохлаждения. В общем случае эта зона термодинамически неравновесна, причем ее характеристики определяются соотношением между кинетиками процессов образования и роста элементов твердой фазы и скоростью перемещения фронта. В экспериментах зафиксированы переохлаждения от самых малых до нескольких десятков градусов [5—8].

Традиционная фронтальная постановка приближенно описывает ситуации, когда двухфазная зона практически отсутствует, что характерно для чистых жидкостей в условиях, в которых морфологическая неустойчивость стимулирует развитие ячеистых структур, но не дендритов (большинство полупроводниковых и некоторые металлические расплавы). В противоположном предельном случае (расплавы с ядрами или катализаторами кристаллизации, жидкие стали, реальные водные растворы) допустимо использовать приближение равновесной двухфазной зоны с полностью снятым переохлаждением [9—12]. Заметим в этой связи, что в литературе встречаются излишне категоричные крайние утверждения либо о существенности концентрационного переохлаждения во всех случаях, когда оно должно появляться согласно фронтальной теории [13], либо о физической неадекватности моделей, в любой форме допускающих это переохлаждение [14, 15]. Для таких утверждений нет оснований хотя бы потому, что они противоречат опытным фактам (см., например, [5—8]).

Процессы затвердевания с двухфазной зоной приводят к весьма сложным задачам, и потому в большинстве исследований использовали трудоемкие численные методы. Последние ведут к плохо обозримым результатам, что затрудняет обобщение и получение ясного представления о характере влияния физических и режимных параметров (см., например, обзор в [12]). Немногочисленные попытки аналитического анализа структуры двухфазной зоны основаны обычно на сильных и весьма спорных допущениях [11, 16, 17]. Так, в [11] пренебрегается диффузией в этой зоне, что приводит к выводам, плохо согласующимся с экспериментами [18].

Ниже процессы тепло- и массопереноса в равновесной двухфазной зоне рассмотрены при помощи метода малого параметра. Если толщина зоны мала по сравнению с линейными масштабами процесса, то ее можно заменить поверхностью разрыва с граничными условиями, определяемыми структурой зоны и существенно отличающимися от условий, задаваемых на обычном фронте фазового перехода.

1. Основные уравнения. Рассматриваем области 1 и 2, занимаемые соответственно бинарным расплавом или раствором и твердым материалом. Границы областей состоят из внешних частей Γ_1 и Γ_2 и поверхностей Σ_1 и Σ_2 , между которыми расположена двухфазная зона. Для упрощения плотности, удельные теплоемкости, коэффициенты теплопроводности и диффузии, удельную теплоту плавления и коэффициент распределения примеси между фазами считаем не зависящими от температуры и концентрации. Плотности фаз полагаем одинаковыми, что позволяет не рассматривать конвективный перенос тепла и массы. Двухфазную зону приближенно считаем термодинамически равновесной. Это означает, что температуры фаз в ней одинаковы и связаны с концентрацией примеси соотношением, определяющим линию ликвидуса.

Процессы тепломассопереноса описываются уравнениями: в областях 1 и 2

$$(1.1) \quad \partial\theta_j/\partial\tau = a_j\Delta\theta_j, \quad \partial\sigma_j/\partial\tau = D_j\Delta\sigma_j, \quad j = 1, 2$$

(θ_j , σ_j — температуры и концентрации, a_j , D_j — коэффициенты температуропроводности и диффузии) и в двухфазной зоне

$$(1.2) \quad \rho \frac{\partial(C\theta)}{\partial\tau} = \nabla(\lambda\nabla\theta) + \rho L \frac{\partial\varphi}{\partial\tau}, \quad \frac{\partial}{\partial\tau}[(1-\varphi)\sigma] = \nabla(D\nabla\sigma) - k\sigma \frac{\partial\varphi}{\partial\tau}.$$

Здесь σ , φ и θ — концентрация примеси в жидкой фазе зоны, объемная концентрация твердой фазы и температура; C и ρ — средняя удельная теплоемкость и плотность; λ и D — эффективные коэффициенты теплопроводности и диффузии, зависящие от φ ; k — коэффициент распределения примеси; L — удельная теплота плавления.

Уравнение линии ликвидуса запишем в линеаризованной форме

$$1.3) \quad \theta = \theta_0 - m\sigma,$$

где θ_0 — температура кристаллизации однокомпонентного растворителя, а параметр m может иметь любой знак. Ниже для определенности считаем его положительным. Обобщение теории на отрицательные m , а также на ситуации, в которых линейное соотношение (1.3) не применимо, принципиальных затруднений не вызывает.

На поверхности раздела Σ_1 между двухфазной зоной и расплавом имеем

$$(1.4) \quad \begin{aligned} \varphi &= 0, \quad \theta = \theta_1, \quad \sigma = \sigma_1, \quad \lambda n_1 \nabla \theta = \lambda_1 n_1 \nabla \theta_1, \\ D n_1 \nabla \sigma &= D_1 n_1 \nabla \sigma_1. \end{aligned}$$

На поверхности раздела Σ_2 между двухфазной зоной и твердым сплавом должны выполняться условия

$$(1.5) \quad \begin{aligned} \theta_2 &= \theta, \quad \sigma_2 = k\sigma, \quad \lambda_2 n_2 \nabla \theta_2 = \lambda n_2 \nabla \theta = \\ &= \rho L(1-\varphi)u, \quad D_2 n_2 \nabla \sigma_2 - D n_2 \nabla \sigma = (1-k)(1-\varphi)\sigma u \end{aligned}$$

(n_1 , n_2 — единичные векторы нормали на Σ_1 и Σ_2 , направленные в сторону расплава, u — локальная скорость перемещения Σ_2 в направлении n_2). Два последних условия в (1.5) представляют собой уравнения баланса тепла и массы на поверхности сплава.

На поверхностях Γ_1 и Γ_2 должны быть заданы граничные условия, определяемые спецификой организации процесса затвердевания. Они, а также начальные условия, налагаемые на неизвестные системы (1.1), (1.2), не сказываются на целях этой работы и потому далее не рассматриваются. Решение поставленной задачи должно определять как указанные неизвестные, так и поверхности Σ_1 и Σ_2 .

Если двухфазная зона отсутствует, то Σ_1 и n_1 совпадают с Σ_2 и n_2 . В этом случае нужно решать только уравнения (1.1) с граничными условиями на поверхности раздела фаз

$$(1.6) \quad \theta_1 = \theta_2 = \theta_0 - m\sigma_1, \quad \sigma_2 = k\sigma_1, \quad \lambda_2 n \nabla \theta_2 - \lambda_1 n \nabla \theta_1 = \rho L u,$$

$$D_2 n \nabla \sigma_2 - D_1 n \nabla \sigma_1 = (1 - k)\sigma_1 u,$$

следующими из (1.3)–(1.5), т. е. приходим к стандартной формулировке фронтальной задачи о направленном затвердевании бинарного расплава.

Существенного упрощения поставленной задачи можно добиться, заметив, во-первых, что обычно D_2 на много порядков меньше D_1 . Это означает, что в большинстве случаев вообще нет смысла рассматривать диффузию примеси в твердом материале. Во-вторых, коэффициенты температуропроводности в обеих фазах на несколько порядков больше коэффициента диффузии примеси в расплаве, следовательно, времена релаксации температурных полей значительно меньше времени релаксации поля концентрации. Поэтому с достаточно высокой точностью можно ограничиться анализом процессов, квазистационарных по отношению к теплопереносу, пренебрегая производными по времени в первых уравнениях (1.1) и (1.2). Упрощенная формулировка задачи непосредственно вытекает из (1.1)–(1.5) и потому здесь не выписывается.

2. Уравнения для двухфазной зоны. Предположим, что радиусы кривизны ($\sim R$) поверхностей Σ_1 и Σ_2 намного больше расстояния δ между ними, и представим поля температуры и концентрации в расплаве вблизи этих поверхностей в форме

$$(2.1) \quad \theta_1 = \theta_{10} + g_1 \xi, \quad \theta_2 = \theta_{20} + g_2(\xi + \delta), \quad \sigma_1 = \sigma_{10} + h_1 \xi,$$

где ξ — координата, отсчитываемая по нормали к поверхности Σ_1 , на которой $\xi = 0$, в сторону расплава. Из (1.3) и (1.4) следует

$$(2.2) \quad \theta_{10} = \theta_0 - m\sigma_{10}, \quad \theta_{20} = \theta_0 - m\sigma|_{\xi=-\delta}, \quad h_1 = -g_1/m.$$

Величины θ_{j0} , σ_{10} и g_j зависят от тангенциальных координат с масштабом R и от времени. Ввиду предположенного неравенства $R \gg \delta$ координатной зависимостью этих величин при преобразовании уравнений (1.2) можно пренебречь. В результате в сопутствующей системе координат из (1.2) и (1.3) получаем уравнения для двухфазной зоны

$$(2.3) \quad \begin{aligned} \rho L \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - u \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \varphi &= m \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\lambda \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right), \\ \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - u \frac{\partial}{\partial \xi} \right) [(1 - \varphi) \sigma] &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right) - k\sigma \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - u \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \varphi, \end{aligned}$$

а из (1.4) и (1.5) с учетом (2.1) и (2.2) — граничные условия к ним

$$(2.4) \quad \begin{aligned} \varphi &= 0, \quad \sigma = \sigma_{10}, \quad \partial \sigma / \partial \xi = -g_1/m, \quad \xi = 0; \\ \lambda_2 g_2 + m \lambda_* \partial \sigma / \partial \xi &= \rho L (1 - \varphi_*) u, \quad \xi = -\delta; \\ D_* \partial \sigma / \partial \xi &= -(1 - k)(1 - \varphi_*) \sigma u, \quad \xi = -\delta. \end{aligned}$$

Здесь введены $\lambda_* = \lambda(\varphi_*)$ и $D_* = D(\varphi_*)$ (φ_* — значение φ при $\xi = -\delta$) и учтено, что $D(0) = D_1$ и $\lambda(0) = \lambda_1$.

Задача (2.3), (2.4) описывает структуру двухфазной зоны в одномерных процессах направленной кристаллизации при заданных потоках тепла и массы примеси. В более общем случае выражения (2.1) следует рассматривать как внутренние асимптотические разложения полей температуры и концентрации в жидкой и твердой фазах.

Введем характерную частоту ω изменения параметров в (2.1) и естественный масштаб длины процесса затвердевания D_1/u_0 (u_0 — характерное значение скорости перемещения поверхности сплава), а также безразмерные переменные и параметры

$$(2.5) \quad t = \omega \tau, \quad x = \frac{\xi}{\delta}, \quad c = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \quad c_{10} = \frac{\sigma_{10}}{\sigma_0}, \quad \varepsilon = \frac{u_0}{D_1} \delta,$$

$$P = \frac{m\sigma_0}{D_1} \frac{\lambda_2}{\rho L}, \quad G_j = \frac{D_1 g_j}{m\sigma_0 u_0}, \quad \gamma = \frac{D_1 \omega}{u_0^2}, \quad s = \frac{u}{u_0}$$

(σ_0 — характерное значение концентрации). В этих переменных из (2.3) и (2.4) получаем задачу

$$(2.6) \quad \begin{aligned} \varepsilon^2 \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= P \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{\lambda_2} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \varepsilon (s + \varepsilon \gamma f x) \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad f = \frac{d \ln \delta}{dt}, \\ \varepsilon^2 \gamma \left[(1 - \varphi) \frac{\partial c}{\partial t} - (1 - k) c \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{D_1} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \\ &+ \varepsilon (s + \varepsilon \gamma f x) \left[(1 - \varphi) \frac{\partial c}{\partial x} - (1 - k) c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right]; \\ \varphi &= 0, c = c_{10}, \frac{\partial c}{\partial x} = -\varepsilon G_1, x = 0; \\ P \frac{\lambda_*}{\lambda_2} \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon P G_2 &= \varepsilon (1 - \varphi_*) s, \quad \frac{D_*}{D_1} \frac{\partial c}{\partial x} = -\varepsilon (1 - k) (1 - \varphi_*) s c, \quad x = -1 \end{aligned}$$

(подразумевается также задание не выписанных здесь начальных условий).

Анализ экспериментальных данных показывает, что при выращивании монокристаллов безразмерная толщина ε двухфазной зоны обычно мала по сравнению с единицей. Это же справедливо, очевидно, для любых процессов направленного затвердевания, если значения параметров достаточно близки к критическим, при которых впервые появляется метастабильность. Вместе с тем имеются процессы (например, непрерывное литье стали [18]), в которых ε на несколько порядков больше единицы. Поэтому целесообразно рассмотреть предельные случаи малых и больших ε , используя метод малого параметра.

Для замыкания (2.6) нужно найти зависимости коэффициентов переноса λ/λ_2 и D/D_1 от φ , которые определяются топологической структурой двухфазной зоны. Здесь используем простейшие формулы

$$(2.7) \quad \lambda/\lambda_2 = (1 - \varphi)\kappa + \varphi, \quad D/D_1 = 1 - \varphi, \quad \kappa = \lambda_1/\lambda_2,$$

соответствующие известному правилу смесей. Эти формулы должны близко отвечать действительности, если зона содержит преимущественно дендриты. Для зоны с дискретными кристаллами правильнее, конечно, использовать результаты теории переноса в дисперсных смесях.

3. Структура узкой двухфазной зоны. Рассмотрим решения задачи (2.6) с замыкающими соотношениями (2.7) при $\varepsilon \ll 1$. Примем

$$(3.1) \quad c = c_{10} + \varepsilon(\psi_0 + \varepsilon\psi_1 + \varepsilon^2\psi_2 + \dots), \quad \varphi = \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots$$

Подставляя это в (2.6) и разделяя члены разного порядка по степеням ε , получаем задачи для ψ_i , φ_i . Полагая для определенности $\gamma \leq 1$, $s \sim 1$, из соотношений первого порядка по ε имеем

$$(3.2) \quad \psi_0 = -G_1 x.$$

Уравнения второго порядка после однократного интегрирования с использованием граничных условий при $x = 0$ и (2.7) принимают вид

$$\begin{aligned} P\kappa \partial \psi_1 / \partial x + [s - P(1 - \kappa)G_1]\varphi_1 &= 0, \\ \partial \psi_1 / \partial x + [-sc_{10}(1 - k) + G_1]\varphi_1 &= (\gamma dc_{10}/dt + sG_1)x. \end{aligned}$$

Отсюда следует

$$(3.3) \quad \begin{aligned} \psi_1 &= Ax^2/2, \quad \varphi_1 = Bx, \quad A = \frac{P(1 - \kappa)G_1 - s}{P\kappa} B, \\ B &= \frac{P\kappa(\gamma dc_{10}/dt + sG_1)}{P\kappa[G_1 - (1 - k)sc_{10}] + P(1 - \kappa)G_1 - s}. \end{aligned}$$

Процесс получения последовательных членов рядов (3.1) нетрудно продолжить; применение метода малого параметра не связано в данном случае с появлением особенностей.

Запишем с точностью до членов порядка ε^2 включительно граничные условия при $x = -1$. Используя (2.7) и (3.1)–(3.3), имеем из (2.6)

$$(3.4) \quad P(G_2 - \kappa G_1) + \varepsilon P(-\kappa A + (1 - \kappa)G_1 B) = (1 + \varepsilon B)s,$$

$$G_1 + \varepsilon A = (1 - k)(c_{10} + \varepsilon G_1)s.$$

Полагая дополнительно $s = s_0 + \varepsilon s_1 + \dots$ и учитывая в первом соотношении (3.4) только главные члены (порядка ε^0), найдем

$$(3.5) \quad s_0 = P(G_2 - \kappa G_1).$$

Из второго соотношения (3.4) имеем

$$\varepsilon = \frac{G_1 - (1 - k)s_0 c_{10}}{(1 - k)(s_0 G_1 + s_1 c_{10}) - A}.$$

Используя это в (3.3), в пределах принятой точности запишем

$$(3.6) \quad A = \gamma dc_{10}/dt + s_0 G_1, \quad B = \kappa A/(G_1 - G_2).$$

Рассматривая в первом соотношении (3.4) члены порядка ε , получаем $s_1 = 0$. Это вполне естественно, так как скорость процесса лимитируется отводом тепла из зоны кристаллизации, который определяется градиентами температуры g_1 и g_2 , но не структурой этой зоны. Поэтому

$$(3.7) \quad \varepsilon = \frac{(1 - k)s_0 c_{10} - G_1}{\gamma dc_{10}/dt + ks_0 G_1},$$

причем здесь и в (3.6) s_0 можно заменить на s . Возвращаясь к размерным переменным при помощи (2.5), из (3.1)–(3.7) выводим

$$(3.8) \quad \begin{aligned} u &= \frac{\lambda_2 g_2 - \lambda_1 g_1}{\rho L}, \quad \sigma = \sigma_{10} - \frac{g_1}{m} \xi + \frac{1}{2D_1} \left(\frac{d\sigma_{10}}{d\tau} + \frac{g_1}{m} u \right) \xi^2, \\ \varphi &= \frac{\kappa}{D_1} \frac{md\sigma_{10}/d\tau + ug_1}{g_1 - g_2} \xi, \quad \xi \subset (-\delta, 0), \quad \delta = \frac{(1 - k)u\sigma_{10} - D_1 g_1/m}{d\sigma_{10}/d\tau + kug_1/m}. \end{aligned}$$

При $\varepsilon \rightarrow 0$ из (3.4) получили бы выражение в (3.8) для u и соотношение (учитываем (2.2))

$$\sigma_{10} = \sigma_1|_{\xi=0} = \frac{1}{1-k} \frac{D_1}{u} \frac{g_1}{m} = - \frac{1}{1-k} \frac{D_1}{u} \frac{\partial\sigma_1}{\partial\xi}|_{\xi=0},$$

описывающее квазистационарное движение фронта кристаллизации без двухфазной зоны.

Из (3.8) видно, что нестационарность процесса затвердевания может весьма сильно сказаться на характеристиках двухфазной зоны. В частности, при $m > 0$ (и $k < 1$) установление стационарного режима сопровождается прогрессирующим вытеснением примеси в сторону расплава ($d\sigma_{10}/d\tau > 0$), что отвечает увеличению толщины зоны от начального нулевого до некоторого стационарного значения. При $m < 0$ (и $k > 1$) поверхностная концентрация монотонно убывает, причем производная $d\sigma_{10}/d\tau < 0$ уменьшается по модулю, т. е. из (3.8) следует аналогичный вывод об изменении толщины двухфазной зоны.

Величины δ , u , σ , φ должны быть, конечно, положительны. В стационарном режиме вместе с требованием малости безразмерной толщины двухфазной зоны ε это отвечает выполнению неравенств

$$(3.9) \quad 0 < m(1 - k)u\sigma_{10} - D_1 g_1 \ll kD_1 g_1,$$

смысла которых выяснен ниже.

4. О широкой двухфазной зоне. Рассмотрим теперь противоположный предельный случай $\varepsilon \gg 1$, полагая для упрощения, что $\varepsilon^2\gamma \leq 1$, т. е. что процесс затвердевания близок к стационарному. Тогда, удерживая во втором уравнении в (2.6) члены высшего порядка по ε , формально получаем $(1 - \varphi)\partial c/\partial x - (1 - k)c\partial\varphi/\partial x = 0$ и далее

$$(4.1) \quad \varphi = 1 - (c_{10}/c)^n, \quad n = 1/(1 - k).$$

Это соответствует модели, предлагавшейся В. Т. Борисовым [10–12], в которой пренебрегается диффузией примеси в двухфазной зоне. Согласно (4.1) и граничному условию для $\partial c/\partial x$ в (2.6) при $P, s, c_{10} \sim 1$, имеем $\partial c/\partial x \sim \varepsilon G_1$ (обозначения модулей здесь и ниже опускаем). Из первого уравнения в (2.6) следует $\partial^2 c/\partial x^2 \sim \varepsilon \partial \varphi/\partial x \sim \varepsilon^2 G_1$. Оценивая теперь члены во втором уравнении, запишем

$$\varepsilon s \left[(1 - \varphi) \frac{\partial c}{\partial x} - (1 - k) c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] \sim \varepsilon^2 G_1, \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{D_1} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \sim \varepsilon^2 G_1,$$

т. е. диффузионный член, которым при выводе (4.1) пренебрегали, в действительности имеет тот же порядок величины, что и удержанные члены. Таким образом, использованную процедуру получения (4.1) и само это соотношение нельзя считать корректным и пренебрегать диффузией в двухфазной зоне нельзя.

Представляется также весьма вероятным, что в случае, если зона равновесна, ее безразмерная толщина вообще не может быть большой по сравнению с единицей. Для демонстрации этого утверждения с качественной стороны рассмотрим второе уравнение в (2.6), используя (2.7), полагая $s \approx 1$ и заменяя $(1 - \varphi)^{-1} \partial \varphi / \partial x$ средним по зоне значением $T = \ln(1 - \varphi_*) \sim 1$. Тогда

$$\partial^2 c / \partial x^2 + (\varepsilon - T) \partial c / \partial x + \varepsilon(k - [1]Tc) \approx 0.$$

При $\varepsilon \gg 1$ решение этого уравнения, удовлетворяющее условиям при $x = 0$ в (2.6), имеет вид

$$c \approx G_1 e^{-\varepsilon x} + (c_{10} - G_1) e^{(1-k)Tx}.$$

Подставляя это в граничное условие при $x = -1$ в (2.6), описывающее баланс массы на поверхности сплава, получаем

$$(4.2) \quad \varepsilon \approx -\ln \frac{kG_1}{(c_{10} - G_1)(1 - k)} - (1 - k)T.$$

Отсюда следует, что для реальных процессов $\varepsilon \sim 1$. По-видимому, широкие двухфазные зоны, наблюдаемые, например, при непрерывной разливке стали [18], вряд ли можно рассматривать как равновесные. Возможно, что именно в этом состоит первопричина расхождений между экспериментами и теорией, обсуждаемых в [18].

5. Постановка задач о направленном затвердевании с равновесной двухфазной зоной. Если толщина δ двухфазной зоны мала по сравнению с линейными масштабами процесса и, в частности, с радиусами кривизны поверхности сплава, то естественно заменить эту зону поверхностью разрыва, на которой не только концентрация, но и температура претерпевают скачок.

В пренебрежении диффузией в сплаве и релаксационными эффектами, сопровождающими установление квазистационарных полей температуры по обе стороны двухфазной зоны, для неизвестных функций θ_1, θ_2 и σ_1 из (1.1) вытекают уравнения

$$(5.1) \quad \Delta \theta_1 = \Delta \theta_2 = 0, \quad \partial \sigma_1 / \partial \tau = D_1 \Delta \sigma_1.$$

Граничные условия на поверхности разрыва, заменяющей зону, следуют из (1.3)–(1.5), (2.2) и содержания п. 3. Имеем

$$(5.2) \quad \theta_1 = \theta_2 + \theta_{12} = \theta_0 - m\sigma_1, \quad n\nabla \theta_1 = -m n \nabla \sigma_1, \\ \lambda_2 n \nabla \theta_2 - \lambda_1 n \nabla \theta_1 = \rho L u,$$

причем скачок температуры в зоне, если последняя узка,

$$(5.3) \quad \theta_{12} = -m\sigma_{12} = \left[n \nabla \theta_1 \left(1 + \frac{u\delta}{2D_1} \right) + \frac{m\delta}{2D_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \tau} \right] \delta, \\ \delta = [m(1 - k)u\sigma_1 - D_1 n \nabla \theta_1](k u n \nabla \theta_1 + m \partial \sigma_1 / \partial \tau)^{-1}.$$

В случае, если двухфазная зона отсутствует, из (1.6) получаются те же граничные условия (5.2), но с заменой условия на производные от θ_1 и σ_1 по нормальной координате записанным в (1.6) условием материального баланса.

Соотношения (5.3) отвечают модели узкой двухфазной зоны, но форма условий (5.2) от этой модели не зависит: структура зоны сказывается лишь на величине температурного скачка θ_{12} . Если речь идет о процессах с заданными тепловыми потоками на внешних границах системы, то этот скачок не влияет на градиенты полей температуры. Тогда решение задачи (5.1), (5.2) при соответствующих начальных условиях полностью описывает макрокинетику таких процессов при произвольном значении ε , т. е. при произвольной структуре равновесной зоны.

Условие отсутствия концентрационного переохлаждения перед четко выраженным фронтом фазового перехода заключается, очевидно, в выполнении неравенства $-m\nabla\sigma_1 < \nabla\theta_1$ (или $-mh_1 < g_1$, см. (2.1)). Если на некотором участке поверхности раздела это условие нарушается, то перед таким участком образуется двухфазная зона, причем в условиях термодинамической равновесности $-m\nabla\sigma_1 = \nabla\theta_1$. Таким образом, в общем случае на указанной поверхности ставятся разрывные граничные условия.

Для иллюстрации рассмотрим стационарный процесс затвердевания при заданных градиентах температуры (и потоках тепла) на удалении от поверхности раздела. Из обычной фронтальной постановки следует

$$(5.4) \quad \sigma_1 = \sigma_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} \exp \left(-\frac{u_\xi^\varepsilon}{D_1} \right) \right],$$

где σ_0 — концентрация расплава вдали от фронта, а также выражение в (3.8) для скорости u . Условие справедливости (5.4) сводится к требованию отсутствия концентрационного переохлаждения, которое появляется при $m\sigma_0(1-k)u(kD_1)^{-1} > g_1$. Учитывая (5.4), видим, что это неравенство тождественно левому неравенству в (3.9). В этих условиях вместо (5.4) получаем

$$(5.5) \quad \sigma_1 = \sigma_0 + \frac{D_1 g_1}{m u} \exp \left(-\frac{u_\xi^\varepsilon}{D_1} \right).$$

Существенное отличие поля (5.5), зависящего от градиента температуры в расплаве, от (5.4) очевидно. Условие узости равновесной зоны (правое неравенство в (3.9)) можно представить, учитывая (5.5), как

$$(5.6) \quad m(1-k)u\sigma_0 \ll 2kD_1g_1.$$

По мере увеличения скорости u за счет усиления теплоотвода от сплава при фиксированных прочих параметрах сначала реализуется фронтальный режим, отвечающий полю (5.4). При превышении скоростью критического значения $u^* = kD_1g_1/(1-k)m\sigma_0$ этот режим сменяется режимом с двухфазной зоной, при котором устанавливается поле (5.5). Образование такой зоны облегчается с уменьшением коэффициента распределения примеси и потока тепла к расплаву и при увеличении концентрации расплава и наклона линии ликвидуса. Сильное неравенство (5.6) в этих критических условиях сводится к требованию $1 \ll 2$ (в строгом смысле не выполняется). Поэтому введенное выше понятие узкой двухфазной зоны имеет, по-видимому, лишь методическое значение, а соотношения (5.3) нужно рассматривать как оценочные. Учитывая также вывод п. 4, получаем, что если двухфазная зона равновесна, то ее безразмерная толщина $\varepsilon \sim 1$. Поэтому анализ структуры такой зоны и последующее вычисление скачка θ_{12} , фигурирующего в (5.2), требуют численного решения уравнений (2.6), в чем можно усматривать важную задачу дальнейших исследований.

В заключение заметим, что приведенный анализ непосредственно применим к расплавам или растворам сравнительно малой концентрации, когда приближенно справедливо линеаризованное соотношение (1.3).

Для концентрированных систем (особенно при малых k , т. е. при сильном оттеснении примеси от поверхности раздела) нужно учитывать нелинейность уравнения ликвидуса и, главное, наличие особых точек на диаграммах фазового равновесия, в частности, соответствующих эвтектике или перитектике. Последние могут изменить характер протекания процесса затвердевания даже в качественном отношении и потому заслуживают отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов.— М.: Мир, 1974.
2. Флемингс М. Процессы затвердевания.— М.: Мир, 1977.
3. Рубинштейн Л. И. Проблема Стефана.— Рига: Зиннатне, 1967.
4. Иванцов Г. П. «Диффузионное» переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава // ДАН СССР.— 1951.— Т. 81, № 2.
5. Овсиенко Д. Е., Костюченко В. П., Маслов В. В., Алфинцев Г. А. Влияние переохлаждения на структуру слитка никеля // Кинетика и механизм кристаллизации.— Минск: Наука и техника, 1973.
6. Алфинцев Г. А., Овсиенко Д. Е., Стойчев И. В., Маслов В. В. Влияние кремния на переохлаждение железа и структура слитков железокремнистых сплавов после разных переохлаждений // Там же.
7. Борисов В. Т., Дураченко А. М., Духин А. И. и др. Исследование неравновесных явлений при кристаллизации сплавов и их влияния на формирование структуры // Проблемы металловедения и физики металлов.— 1976.— № 3.
8. Бурханов Г. С., Сорокин С. Р. Концентрационное переохлаждение в тугоплавких системах на основе вольфрама // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы.— М.: Наука, 1987.
9. Борисов В. Т. Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости // ДАН СССР.— 1961.— Т. 136, № 3.
10. Борисов В. Т., Виноградов В. В., Духин А. И. и др. О применимости теории квазиравновесной двухфазной зоны к описанию кристаллизации слитка // Изв. АН СССР. Металлы.— 1971.— № 6.
11. Борисов В. Т., Виноградов В. В., Тяжельникова И. Л. Квазиравновесная теория двухфазной зоны и ее применение к затвердеванию сплавов // Изв. вузов. Черная металлургия.— 1977.— № 5.
12. Авдонин И. А. Математическое описание процессов кристаллизации.— Рига: Зиннатне, 1980.
13. Проблемы роста кристаллов/Под ред. Н. Н. Шефталя и Е. И. Гиваргизова.— М.: Мир, 1968.
14. Ентов В. М., Максимов А. М., Цыпкин Г. Г. Об образовании двухфазной зоны при кристаллизации смеси в пористой среде // ДАН СССР.— 1986.— Т. 288, № 3.
15. Максимов А. М., Цыпкин Г. Г. Образование двухфазной зоны при взаимодействии влажных пород с охлажденным раствором соли // ИФЖ.— 1988.— Т. 55, № 3.
16. Самойлович Ю. А. О возможности кристаллизации расплава в режиме автоколебаний // ТВТ.— 1979.— Т. 17, № 5.
17. Соболев В. В., Трефилов П. М. О периодической кристаллизации бинарного сплава // ФХОМ.— 1984.— № 5.
18. Самойлович Ю. А., Крулевецкий С. А., Горянинов В. А., Кабаков З. К. Тепловые процессы при непрерывном литье стали.— М.: Металлургия, 1982.

г. Свердловск

Поступила 31/I 1989 г.

УДК 534.2:532

B. A. Murga

ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА ВБЛИЗИ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ ЖЕСТКОЙ ПЛОСКОСТИ

1. В известной работе Б. П. Константинова [1] исследовано поглощение звука в вязкой и теплопроводящей сжимаемой жидкости (или газе) при отражении плоской звуковой волны от бесконечной жесткой плоскости. При этом коэффициент поглощения, определяемый как отношение поглощенной энергии к падающей, при малых углах скольжения ($\alpha \ll 1$) равен

$$(1.1) \quad d = 4M/(1 + 2M + 2M^2),$$

© 1990 Murga B. A.