

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАХВАТА ПРИМЕСИ И ИЗМЕНЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ЗОНЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ

С. Л. Соболев\*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 апреля 2016 г.

Предложена аналитическая модель, описывающая влияние захвата примеси при высокоскоростном затвердевании бинарных расплавов на компоненты изменения свободной энергии Гиббса в зоне фазового превращения, в частности на энергию, необходимую для переноса примеси через зону фазового превращения (solute drag (SD) energy). При относительно невысоких скоростях движения фронта затвердевания,  $V < V_D$ , где  $V_D$  — характерная диффузионная скорость, все компоненты свободной энергии Гиббса существенно зависят от процессов диффузии и разделения примеси. Когда  $V \geq V_D$ , локально-неравновесные эффекты приводят к резкому переходу к бездиффузионному режиму затвердевания. Переход к бездиффузионному режиму сопровождается полным захватом примеси и нулевым значением SD-энергии.

DOI: 10.7868/S0044451017030099

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия достигнуты заметные успехи в моделировании затвердевания бинарных и многокомпонентных расплавов, когда процесс протекает при незначительных отклонениях от равновесия [1–6]. Такие процессы обычно описываются на основе гипотезы о локальном равновесии, когда локальные во времени и пространстве соотношения между термодинамическими величинами в неравновесной системе остаются теми же самыми, что и для равновесной системы [7]. Этот подход основан на гипотезе о локальном равновесии и используется классической термодинамикой необратимых процессов (КТНП). В контексте процессов затвердевания бинарных расплавов локально-равновесное приближение справедливо при относительно невысоких скоростях движения фронта затвердевания  $V \ll V_D$ , где  $V_D = 1\text{--}20$  м/с — характерная диффузионная скорость в объеме жидкой фазы [8–13]. Это означает, что затвердевание расплавов с низкой ско-

ростью распространения фронта,  $V \ll V_D$ , происходит при локально-равновесных условиях и может быть описано на основе КТНП. При высоких скоростях распространения фронта,  $V \sim V_D$ , отклонение от равновесия велико и гипотеза о локальном равновесии нарушается. Это означает, что такой процесс протекает в локально-неравновесных условиях [7–9]. Модели процессов затвердевания при  $V \sim V_D$  менее развиты в связи с необходимостью разработки локально-неравновесного формализма, который должен быть использован вместо КТНП.

Расширенная необратимая термодинамика (РНТ) выходит за рамки гипотезы о локальном равновесии посредством включения диссипативных потоков в набор основных термодинамических переменных [7]. Локально-неравновесная диффузионная модель (ЛНДМ) [10–14] была разработана на основе РНТ и других локально-неравновесных подходов [7–9] для изучения высокоскоростного затвердевания бинарных расплавов, когда зона затвердевания движется со скоростью  $V \sim V_D$ .

Для описания процесса диффузии растворенного в жидкой фазе компонента ЛНДМ использует гиперболическое уравнение диффузии

\* E-mail: sobolev@icp.ac.ru

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau_D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \nabla D \nabla C + \left(1 + \tau_D \frac{\partial}{\partial t}\right) W, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация растворенного компонента (примеси),  $D$  — коэффициент диффузии,  $\tau_D$  — время релаксации к локальному равновесию,  $W$  — источник массы [7–14]. В общем случае источник  $W$  может возникать вследствие химических реакций или за счет поступления в систему массы извне. В процессах затвердевания этот член возникает благодаря структурным изменениям вследствие фазовых превращений, однако он не изменяет суммарного баланса массы в системе, но приводит к разделению примеси в зоне затвердевания. Уравнение (1), по сравнению с классическим уравнением диффузии параболического типа, содержит как дополнительную вторую производную по времени от концентрации,  $\partial^2 C / \partial t^2$ , так и дополнительную производную по времени от функции источника,  $\partial W / \partial t$ . Производная  $\partial^2 C / \partial t^2$  означает, что процесс диффузии в локально-неравновесных условиях обладает не только диссипативными свойствами (первая производная по времени  $\partial C / \partial t$ ), но и волновыми. Благодаря второй производной по времени решение гиперболического уравнения (1) дает конечную скорость распространения концентрационных возмущений, в то время как классическое уравнение диффузии параболического типа — бесконечную скорость [7–10]. Дополнительная производная по времени от функции источника,  $\partial W / \partial t$ , возникает благодаря процессам релаксации системы к локальному равновесию [7–10]. Она не изменяет суммарного баланса массы в системе, но может существенно изменить пространственно-временную эволюцию распределения концентрации растворенного компонента во время процесса затвердевания. Основной результат ЛНДМ — предсказание резкого перехода к бездиффузионному затвердеванию с полным захватом примеси при конечной скорости распространения фронта затвердевания  $V = V_D$  [10–15].

Ранее в работе автора [8] впервые было использовано гиперболическое уравнение переноса со второй производной по времени в системе с реакцией (источником) для описания процесса распространения высокоскоростных фазовых превращений. Было показано, что локально-неравновесные эффекты приводят к ограничению сверху на скорость автоволновых процессов,  $V \leq V_D$ , где  $V_D = \sqrt{D/\tau_D}$  — характерная скорость диффузионных (температурных) возмущений [8]. Для изучения периодических структур в блок-сополимерах авторы работы [16] рассмотрели производную по времени фазового поля как

дополнительную медленную переменную, что привело ко второй производной по времени в уравнении Кана–Хилларда. В работе [17] модифицирована теория фазового кристаллического поля (ФКП) путем добавления второй производной по времени в динамические уравнения при изучении упругих и пластических деформаций в нанокристаллических материалах. Такая модифицированная ФКП-модель дала более реалистичные результаты в широком диапазоне масштабов моделирования [17–20]. Строгий анализ гидродинамических явлений в твердых телах, проделанный в работе [21], также приводит ко второй производной по времени в уравнениях динамики. В настоящее время локально-неравновесный подход, включающий вторую производную по времени в уравнения динамики, широко используется для понимания механизма физических процессов, связанных с различными аспектами высокоскоростного затвердевания бинарных расплавов [22–32].

Благодаря взаимосвязи между микроструктурой и механическими свойствами материалов, полученных в результате фазовых превращений, например при сварке, пайке или литье, распределение примеси и переход к бездиффузионному затвердеванию является одним из наиболее важных вопросов при изучении затвердевания расплавов [1–6, 10–15, 18–20, 22–31, 33–39]. Степень разделения примеси (или захват примеси) во фронте затвердевания обычно характеризуется коэффициентом  $K$  разделения примеси, равным отношению концентраций растворенного компонента в твердой и жидкой фазах в зоне затвердевания. Полное описание процесса захвата примеси требует знания зависимости  $K$  от скорости  $V$  движения фронта затвердевания и от кинетических и термодинамических параметров системы.

Процесс затвердевания означает эволюцию системы от неравновесного состояния к равновесному, что приводит к производству энтропии и, при постоянной температуре и давлении, к соответствующей диссипации свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , которая равна изменению свободной энергии Гиббса при фазовом превращении одного моля вещества. Величина  $\Delta G$  содержит несколько компонент, включая движущую силу фазового превращения  $\Delta G_F$ , которая обеспечивает продвижение зоны фазового превращения и напрямую связана со скоростью  $V$  кинетическим соотношением:

$$V = V_0 [1 - \exp(\Delta G_F / RT)],$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $V_0$  — скорость волны фазового пре-

вращения при бесконечно большой движущей силе [1, 40]. Когда зона фазового превращения движется с высокой скоростью, локально-неравновесные эффекты приводят к дополнительной компоненте в выражении для изменения свободной энергии Гиббса во фронте волны — локально-неравновесной поправке [13, 32]. Другая компонента изменения свободной энергии Гиббса связана с диффузией через зону фазового превращения [41], которая приводит к дополнительной диссипации энергии Гиббса во фронте затвердевания — так называемой SD (solute drag) энергии [19, 23, 27, 30, 40], которая может заметно уменьшать скорость движения фронта фазового превращения.

Основная цель данной работы — проанализировать поведение всех компонент изменения свободной энергии Гиббса во фронте фазового превращения, а именно, SD-энергии, энергии смешения и локально-неравновесной компоненты, которые существенно зависят от процесса разделения примеси вблизи критической точки  $V = V_D$ . В разд. 2 кратко рассмотрено влияние отклонения от локального равновесия на эффективные коэффициенты диффузии и разделения примеси. В разд. 3 получены и проанализированы зависимости компонент изменения свободной энергии Гиббса во фронте волны от скорости движения фронта и других параметров системы. В разд. 4 проведено сравнение полученных результатов с имеющимися молекулярно-динамическими (МД) расчетами и теорией ФКП. Краткие выводы приведены в разд. 5. В Приложении представлена аналитическая зависимость температуры фронта фазового превращения от скорости движения фронта с учетом локально-неравновесных эффектов.

## 2. ЭФФЕКТИВНЫЕ (ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ) КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ

### 2.1. Эффективный коэффициент диффузии

Квазистационарное ( $V = \text{const}$ ) одномерное решение уравнения (1) приводит к эффективному коэффициенту диффузии  $D^{eff}$  растворенного в жидкой фазе компонента в виде [10–14]

$$\frac{D^{eff}}{D} = \begin{cases} 1 - V^2/V_D^2, & V < V_D, \\ 0, & V > V_D. \end{cases} \quad (2)$$

Следует заметить, что зависимость  $D^{eff}$  от скорости  $V$  фронта затвердевания отражает влияние

локальной неравновесности. Это явление аналогично пространственной и/или временной зависимости эффективных коэффициентов в теории аномальной диффузии [42, 43], которая трактует релаксационные процессы в терминах «старения» (aging) [42]. Уравнение (2) описывает резкий переход к бездиффузионному затвердеванию  $D^{eff}(V) = 0$  при  $V = V_D$  вследствие локально-неравновесных эффектов [8–14].

### 2.2. Эффективный коэффициент разделения примеси

Разделение примеси в зоне затвердевания обычно характеризуется коэффициентом разделения примеси  $K$ , равным отношению ее концентраций в твердой и жидкой фазах на границе раздела фаз [1–3, 10–15]. Явление увеличения коэффициента разделения примеси с увеличением скорости фронта затвердевания  $V$  известно как захват примеси, полное понимание которого требует знания функции  $K(V)$ , зависящей от термодинамических и кинетических свойств системы. Наиболее современной локально-равновесной моделью разделения примеси является модель, разработанная в работе [2] и основанная на методе Монте-Карло. Эта модель хорошо описывает экспериментальные результаты при относительно невысоких скоростях движения фронта  $V$  [10, 12].

Ранее в работе автора [12] было получено обобщение модели работы [2] на локально-неравновесный случай, когда скорость распространения концентрационных возмущений имеет конечную величину. В этом случае эффективный коэффициент разделения примеси  $K^{LNDM}(V)$  имеет вид [10, 12]

$$K^{LNDM}(V) = \begin{cases} K_E^{1/[1+V\beta/(V_D-V)]}, & V < V_D, \\ 1, & V > V_D, \end{cases} \quad (3)$$

где  $\beta = (V_D - V_g)/V_g$ ,  $V_g$  — характерная скорость, при которой уравнение (3) дает среднее геометрическое значение между равновесным значением  $K_E$  и полным захватом примеси  $K = 1$ , т.е.  $K^{LNDM}(V_g) = \sqrt{K_E}$ . На рис. 1 показаны зависимости  $K^{LNDM}$  от безразмерной скорости фронта затвердевания  $V/V_D$  при  $V_g = \text{const}$  и различных значениях  $K_E$  (рис. 1а) и  $K_E = \text{const}$  и различных значениях  $V_g$  (рис. 1б). Резкий переход к полному захвату примеси,  $K^{LNDM} = 1$ , предсказанный уравнением (3) при конечном значении скорости  $V = V_D$ , является следствием резкого перехода к бездиффузионному затвердеванию,  $D^{eff}(V) = 0$ ,

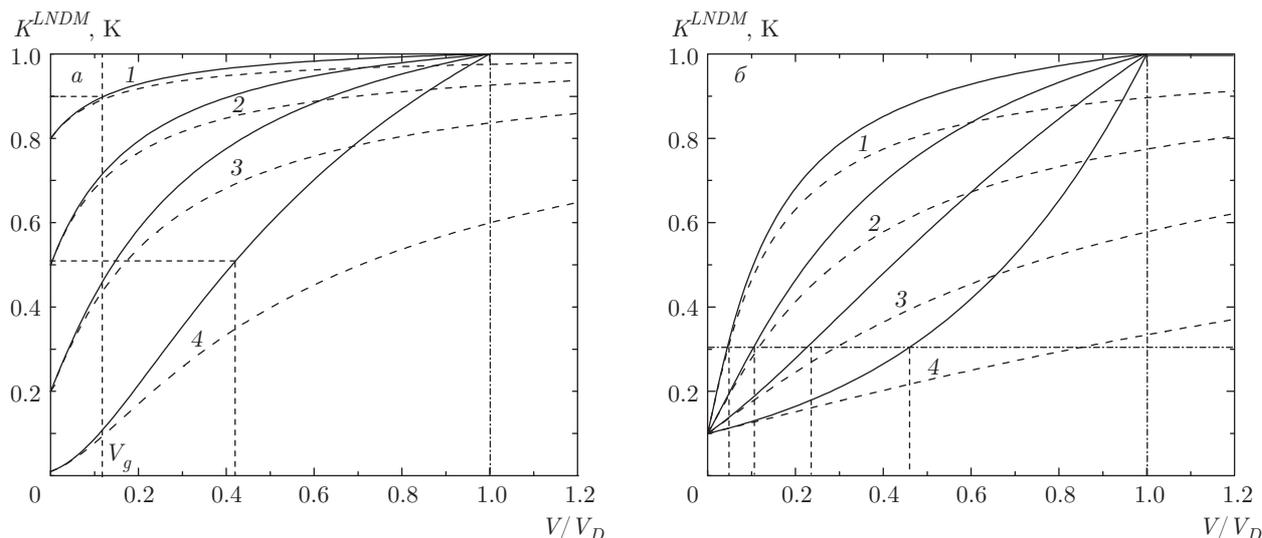


Рис. 1. Локально-неравновесный  $K^{LNDM}$  (уравнение (3) — сплошные кривые) и локально-равновесный  $K$  (штриховые кривые) коэффициенты разделения примеси в зависимости от  $V/V_D$ : а — при  $V_g/V_D = 0.1$  ( $\beta = 8$ ) и различных значениях  $K_E$ : 1 — 0.8; 2 — 0.5; 3 — 0.2; 4 — 0.01; б — при  $K_E = 0.1$  и различных значениях  $V_g/V_D$ : 1 — 0.05 ( $\beta = 20$ ); 2 — 0.1 ( $\beta = 8$ ); 3 — 0.24 ( $\beta = 3.2$ ); 4 — 0.5 ( $\beta = 1$ )

и носит чисто диффузионный характер. В диффузионном режиме затвердевания,  $V < V_D$ , функция  $K(V)$  зависит как от  $K_E$ , так и от  $V_g$ : при фиксированном  $V$  эта функция увеличивается с ростом  $K_E$  (см. рис. 1а) и уменьшается с увеличением  $V_g$  (см. рис. 1б). Разница между локально-неравновесным коэффициентом разделения примеси и локально-равновесным увеличивается с ростом  $V$  и достигает своего максимального значения  $\Delta K^{max} = 1 - K_E^{-1/(1+\beta)}$  при  $V = V_D$  (см. рис. 1). Чем меньше  $V_g$ , тем быстрее  $K(V)$  отклоняется от  $K_E$  и достигает среднего геометрического значения  $\sqrt{K_E}$  (горизонтальная штрихпунктирная линия на рис. 1б). Малое значение  $V_g$  означает, что захват примеси более интенсивный при низких скоростях фронта, однако полный захват примеси,  $K = 1$ , достигается при  $V = V_D$  независимо от  $V_g$ .

### 3. ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

#### 3.1. Изменение компоненты смещения свободной энергии Гиббса на поверхности раздела фаз

Изменение свободной энергии Гиббса на поверхности раздела фаз при затвердевании расплава может быть представлено в виде

$$\Delta G = \Delta G^{eq} + \Delta G^{neq},$$

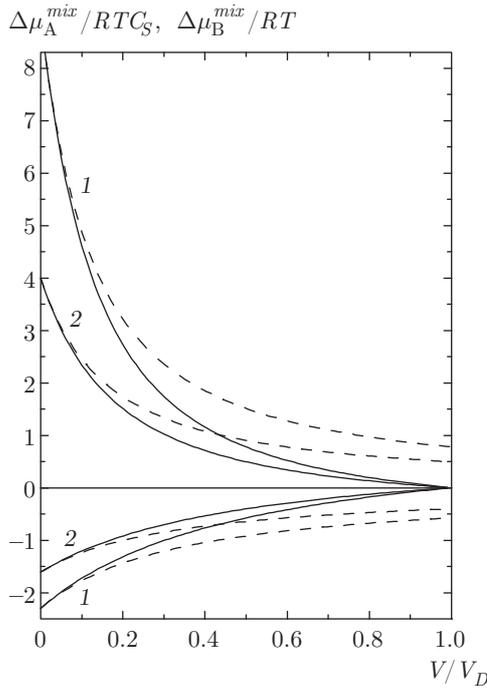
где  $\Delta G^{eq}$  — локально-равновесная часть, которая может быть рассчитана на основе классической неравновесной термодинамики, и  $\Delta G^{neq}$  — локально-неравновесная часть, которая возникает вследствие отклонения от локального равновесия при высокой скорости движения фронта фазового превращения [13, 32]. Согласно известному выражению Бэйкера и Кана (Baker and Cahn) локально равновесная часть изменения свободной энергии Гиббса может быть представлена в виде (см., например, работы [40, 41] и ссылки в них)

$$\Delta G^{eq} = C_S \Delta \mu_B + (1 - C_S) \Delta \mu_A,$$

где  $C$  — концентрация компонента В (концентрация компонента В меньше, чем концентрация компонента А, т. е. В — примесь),  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$  ( $i = A, B$ ),  $\Delta \mu_i = \mu_i^S(C_S) - \mu_i^L(C_L)$ , индексы «L» и «S» относятся соответственно к жидкой и твердой фазам. Равновесие на границе раздела соответствует условию  $\Delta \mu_B = \Delta \mu_A = 0$ , которое означает  $\Delta G = 0$ , в то время как в неравновесных условиях затвердевания движущая сила отрицательна. Химические потенциалы представимы в виде законов Генри и Рауля:

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln C, \tag{4}$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(1 - C), \tag{5}$$



**Рис. 2.** Изменение во фронте волны химического потенциала смешения  $\Delta\mu_A^{mix}/RTC_S$  (уравнение (9)) ( $\Delta\mu_A^{mix} > 0$ ) и  $\Delta\mu_B^{mix}/RT$  (уравнение (10)) ( $\Delta\mu_B^{mix} < 0$ ) в зависимости от  $V/V_D$  при  $V_g/V_D = 0.25$  ( $\beta = 3$ ) и различных значениях  $K_E$ : 1 — 0.1; 2 — 0.2. Штриховые кривые — локально-равновесный предел

где  $\mu_i^0$  — стандартный химический потенциал компонента  $i$ . Используя уравнения (4) и (5), величину  $\Delta\mu_i$  можем записать в виде

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^0 + \Delta\mu_i^{mix}, \quad (6)$$

где  $\Delta\mu_i^0 = \mu_i^{0S} - \mu_i^{0L}$  — изменения стандартных частей химических потенциалов и

$$\Delta\mu_A^{mix} = RT \ln \frac{1 - C_S}{1 - C_L}, \quad (7)$$

$$\Delta\mu_B^{mix} = RT \ln \frac{C_S}{C_L} \quad (8)$$

— изменения частей смешения химических потенциалов.

В терминах коэффициента разделения примеси  $K = C_S/C_L$  уравнения (7) и (8) принимают вид

$$\Delta\mu_A^{mix} = RTC_S(1 - K)/K, \quad (9)$$

$$\Delta\mu_B^{mix} = RT \ln K. \quad (10)$$

Заметим, что при затвердевании  $\Delta\mu_B^{mix} < 0$ , в то время как  $\Delta\mu_A^{mix} > 0$ , поскольку диффузионные потоки компонент разнонаправлены и  $C_A + C_B = 1$ . Подставляя уравнение (3) в (9) и (10), получим  $\Delta\mu_A^{mix}$  и  $\Delta\mu_B^{mix}$  как функции безразмерной скорости фронта затвердевания  $V/V_D$ , которые представлены на рис. 2. Абсолютные значения  $\Delta\mu_A^{mix}$  и  $\Delta\mu_B^{mix}$  монотонно уменьшаются с увеличением  $V$  до нулевых значений при  $V > V_D$ , когда достигается полный захват примеси (сплошные кривые на рис. 2). Соответствующие локально-равновесные зависимости стремятся к нулю только асимптотически при  $V \rightarrow \infty$  (штриховые кривые на рис. 2).

Уравнение (6) дает возможность представить  $\Delta G^{eq}$  в виде

$$\Delta G^{eq} = \Delta G^0 + \Delta G^{mix}, \quad (11)$$

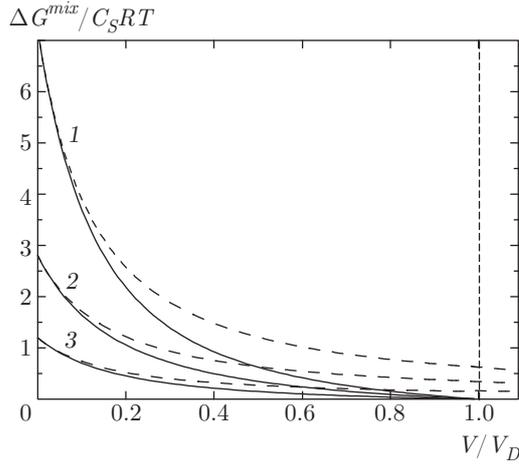
где

$$\Delta G^0 = C_S \Delta\mu_B^0 + (1 - C_S) \Delta\mu_A^0, \quad (12)$$

$$\Delta G^{mix} = C_S RT \left( \ln K + \frac{1 - K}{K} \right). \quad (13)$$

Заметим, что величина  $\Delta G^0$  не зависит от компонент смешения, а зависит только от концентрации примеси, которая проходит через зону затвердевания и равна концентрации  $C_S$  в твердой фазе, в то время как величина  $\Delta G^{mix}$  включает в себя эффекты смешения. Уравнение  $\Delta G^0 = 0$  определяет  $T_0$ -кривую, которая является местом расположения точек температуры на фазовой диаграмме, при которых свободные энергии жидкой и твердой фаз равны.  $T_0$ -кривая была введена в контексте бездиффузионного затвердевания, когда атомы имеют достаточно времени для незначительного перемещения, чтобы присоединиться к другой фазе при прохождении фронта фазового превращения, но не имеют достаточно времени, чтобы диффундировать и изменить концентрацию примеси в фазах.

На рис. 3 показана зависимость  $\Delta G^{mix}/C_S RT$  от  $V/V_D$ , рассчитанная по уравнению (13). Как видно из рисунка  $\Delta G^{mix} \rightarrow 0$ , когда  $V \rightarrow V_D$ , поскольку  $K^{LNDM} \rightarrow 1$ , что уменьшает диффузию примеси в зоне затвердевания. В бездиффузионном режиме,  $V > V_D$ , эффекты смешения пренебрежимо малы ( $\Delta G^{mix} = 0$ ), в то время как локально-равновесная теория предсказывает, что  $\Delta G^{mix} \rightarrow 0$  только асимптотически при  $V \rightarrow \infty$  (штриховые кривые на рис. 3). Если  $V > V_D$ , то  $\Delta G = \Delta G^0$ , что приводит к линейной зависимости температуры  $T$  в зоне затвердевания от скорости  $V$ :  $T = T_0 - \alpha V$  (детали см. в Приложении).



**Рис. 3.** Изменение во фронте волны свободной энергии  $\Delta G^{mix}/C_S RT$  (уравнение (13)) в зависимости от  $V/V_D$  при  $V_g/V_D = 0.5$  ( $\beta = 1$ ) и различных значениях  $K_E$ : 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.3. Штриховые кривые — локально-равновесный предел

Таким образом, когда скорость границы раздела фаз превышает критическое значение  $V = V_D$ , бинарный расплав затвердевает как чистый металл с «эффективной температурой плавления»  $T_0$ . Рост  $K_E$  уменьшает разделение примеси в зоне затвердевания (см. рис. 1б) и, следовательно, уменьшает  $\Delta G^{mix}$ . Заметим, что изменение свободной энергии смешения  $\Delta G^{mix}$  существенным образом зависит от  $K_E$  только при относительно небольшой скорости волны затвердевания, а при  $V \rightarrow V_D$  оно не зависит от  $K_E$  вследствие перехода к бездиффузионному затвердеванию. Подчеркнем, что «движущая сила» фазового превращения меньше нуля,  $\Delta G < 0$ , в то время как  $\Delta G^{mix} > 0$ . Это означает, что эффекты смешения уменьшают величину движущей силы и препятствуют продвижению фронта фазового превращения.

### 3.2. Локально-неравновесная часть изменения свободной энергии Гиббса во фронте фазового превращения

Согласно РНТ [7, 13], локально-неравновесное уравнение Гиббса для бинарной системы имеет вид

$$T ds = du + p d\rho^{-1} - \mu dC - \tau_D a \rho^{-2} D^{-1} J dJ, \quad (14)$$

где  $s$  — локальная плотность энтропии,  $a = \partial\mu/\partial C$ ,  $\mu = \mu_B - \mu_A$ ,  $\tau_D$  — время релаксации к локальному равновесию диффузионного потока  $J$ ,  $\rho$  — плотность,  $p$  — давление,  $u$  — локальная плотность внутренней энергии. Локально-неравновесная часть

представлена последним членом в уравнении (14). Интегрирование уравнения (14) позволяет получить локально-неравновесные части энтропии и свободной энергии Гиббса в виде [13]

$$S^{neq} = -J^2 \frac{\tau_D}{2D\rho^2 T} \frac{\partial\mu}{\partial C}, \quad (15)$$

$$G^{neq} = J^2 \frac{\tau_D}{2D\rho^2} \frac{\partial\mu}{\partial C}. \quad (16)$$

Из выражения (16) можно получить локально-неравновесную часть изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^{neq}$  во фронте волны затвердевания в виде

$$\Delta G^{neq} = J_L^2 \frac{\tau_D}{2D} \frac{\partial\mu_L}{\partial C} - J_S^2 \frac{\tau_D}{2D_S} \frac{\partial\mu_S}{\partial C}.$$

С учетом того, что  $J_S \ll J_L$ , это уравнение можно упростить:

$$\Delta G^{neq} = J_L^2 \frac{\tau_D}{2D} \frac{\partial\mu_L}{\partial C}. \quad (17)$$

Баланс массы во фронте затвердевания дает

$$V(C_L - C_S) = J_L - J_S. \quad (18)$$

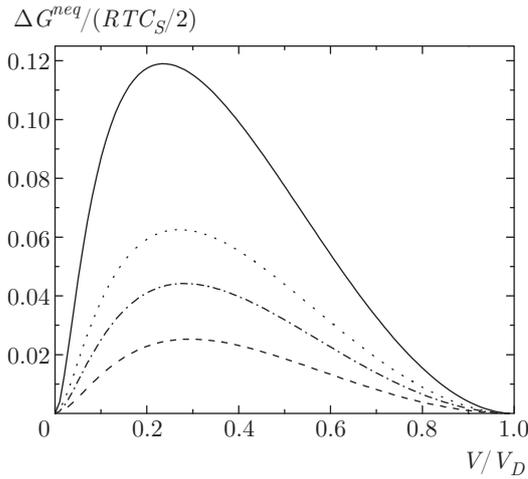
Из (17) и (18) получим

$$\Delta G^{neq} = \frac{1}{2} \left( \frac{VC_S(1-K)}{KV_D} \right)^2 \frac{\partial\mu_L}{\partial C}, \quad (19)$$

где  $V_D = \sqrt{D/\tau}$  — характерная диффузионная скорость. Итак, для идеального раствора уравнение (19) дает [13]

$$\Delta G^{neq} = \frac{RTC_S}{2} \frac{(1-K)^2}{K} \left( \frac{V}{V_D} \right)^2. \quad (20)$$

На рис. 4 представлена величина  $\Delta G^{neq}/(RTC_S/2)$ , рассчитанная по уравнению (20) как функция  $V/V_D$  при различных значениях  $K_E$ . При малых скоростях фронта фазового превращения отклонение от локального равновесия невелико и  $\Delta G^{neq} \rightarrow 0$  при  $V \rightarrow 0$ . При увеличении  $V$  локально-неравновесный член  $\Delta G^{neq}$  сначала растет вследствие увеличения отклонения от локального равновесия. Однако при высоких скоростях фронта затвердевания локально-неравновесные эффекты подавляют диффузию примеси перед фронтом затвердевания, что приводит к уменьшению диффузионного потока  $J_L$ . Это, в свою очередь, уменьшает  $\Delta G^{neq} \propto J_L^2$  (см. (17)). Таким образом, величина  $\Delta G^{neq}(V)$  достигает максимального значения, а затем убывает до нуля



**Рис. 4.** Локально-неравновесная часть движущей силы затвердевания  $\Delta G^{neq}/(RTC_S/2)$  (уравнение (20)) в зависимости от  $V/V_D$  при  $V_g/V_D = 0.17$  ( $\beta = 5$ ) и  $K_E = 0.01$  (сплошная кривая), 0.03 (пунктирная), 0.05 (штрихпунктирная), 0.1 (штриховая)

при  $V = V_D$  вследствие перехода к бездиффузионному режиму затвердевания с  $J_L = 0$ . Величина максимума  $\Delta G^{neq}(V)$  растет с уменьшением  $K_E$  (см. рис. 4) благодаря увеличению разделения примеси во фронте волны. Изменение  $V_g$  сказывается на величине максимума  $\Delta G^{neq}$ , но не изменяет значение скорости  $V$ , при которой этот максимум достигается.

### 3.3. Изменение SD-энергии во фронте фазового превращения

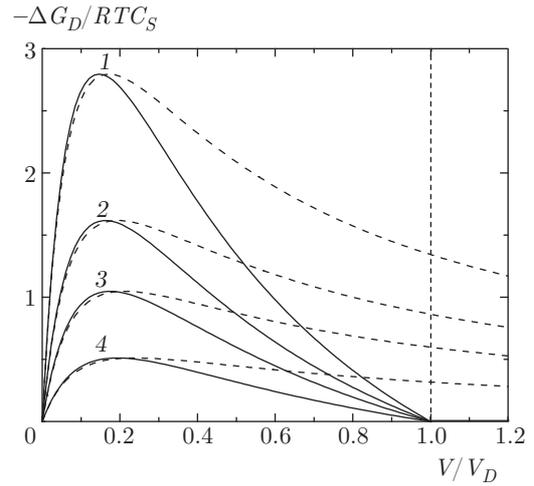
Локально-равновесная часть изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^{eq}$  может быть представлена в виде

$$\Delta G^{eq} = \Delta G_C + \Delta G_D, \quad (21)$$

где  $\Delta G_C = C_L \Delta \mu_B + (1 - C_L) \Delta \mu_A$  — так называемая энергия кристаллизации [40], которая может рассматриваться как движущая сила для перемещения фронта кристаллизации, в то время как

$$\Delta G_D = (C_S - C_L)(\Delta \mu_B - \Delta \mu_A) \quad (22)$$

— диссипация свободной энергии Гиббса, затраченная на изменение состава фаз с  $C_L$  на  $C_S$  при переходе атомов А и В через границу раздела фаз. Величина  $\Delta G_D$  уменьшает суммарную эффективную свободную энергию, расходуемую на продвижения фронта затвердевания, которая выражается остат-



**Рис. 5.** Изменение SD-энергии во фронте волны,  $-\Delta G_D/RTC_S$  (уравнение (24)), в зависимости от  $V/V_D$  при  $V_g/V_D = 0.25$  ( $\beta = 3$ ) и различных значениях  $K_E$ : 1 — 0.1; 2 — 0.15; 3 — 0.2; 4 — 0.3. Штриховые кривые — локально-равновесный предел

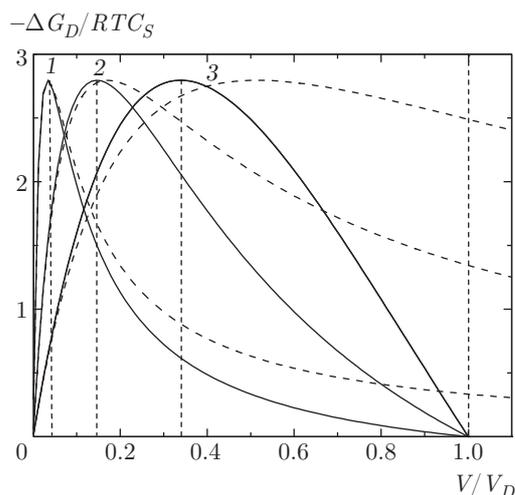
ком  $\Delta G_C + \Delta G^{neq}$ . Подставляя выражения (6), (9) и (10) в (22), получим

$$\Delta G_D = C_S \left(1 - \frac{1}{K}\right) (\Delta \mu_B^0 - \Delta \mu_A^0) + C_S RT \left(1 - \frac{1}{K}\right) \left(\ln K - C_S \frac{1-K}{K}\right). \quad (23)$$

Для разбавленного раствора уравнение (23) принимает вид [40]

$$\Delta G_D = -C_S RT \frac{1-K}{K} \ln \frac{K}{K_E}. \quad (24)$$

На рис. 5 представлена величина  $-\Delta G_D/RTC_S$ , рассчитанная по уравнению (24), как функция  $V/V_D$  при различных значениях  $K_E$  и постоянном значении  $V_g$ . Сначала величина  $\Delta G_D$  растет пропорционально скорости фронта затвердевания. Однако при больших скоростях диффузия и разделение примеси в зоне затвердевания уменьшаются, что означает замедление и остановку первоначального увеличения  $\Delta G_D$ . Таким образом,  $\Delta G_D$  проходит через максимум при увеличении  $V$  и начинает уменьшаться при дальнейшем увеличении  $V$ , достигая в критической точке  $V = V_D$  нулевого значения  $\Delta G_D = 0$  вследствие резкого перехода к бездиффузионному (см. (2)) и безразделительному (см. (3)) затвердеванию при  $V \geq V_D$ . Локально-равновесная теория предсказывает, что  $\Delta G_D \rightarrow 0$  только асимптотически при  $V \rightarrow \infty$  (штриховые линии на рис. 5). Величина максимального значения  $\Delta G_D(V)$  существенно умень-



**Рис. 6.** Изменение SD-энергии во фронте волны,  $-\Delta G_D/RT C_S$  (уравнение (24)), в зависимости от  $V/V_D$  при  $K_E = 0.1$  и различных значениях  $V_g$ :  $V_g/V_D = 0.06$  ( $\beta = 15$ ) — кривая 1;  $V_g/V_D = 0.25$  ( $\beta = 3$ ) — кривая 2;  $V_g/V_D = 0.5$  ( $\beta = 1$ ) — кривая 3. Штриховые кривые — локально-равновесный предел

шается с ростом  $K_E$  вследствие уменьшения разделения примеси в зоне затвердевания и, следовательно, уменьшения диффузии через зону раздела фаз. Однако резкий переход к  $\Delta G_D = 0$  происходит при  $V = V_D$  независимо от  $K_E$  (сплошные кривые на рис. 5) вследствие резкого перехода к бездиффузионному затвердеванию,  $D^{eff}(V) = 0$  при  $V \geq V_D$  (см. (2)).

На рис. 6 представлено изменение энергии  $-\Delta G_D/RT C_S$ , рассчитанное по уравнению (24), как функция  $V/V_D$  при различных значениях  $V_g$  и постоянном значении  $K_E = 0.1$ . Максимальное значение  $\Delta G_D$  зависит от  $V_g$  очень слабо, в то время как значение скорости фронта затвердевания, при котором этот максимум достигается, увеличивается с ростом  $V_g$  (см. вертикальные штриховые линии на рис. 6).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ С МД- И ФКП-РАСЧЕТАМИ

Локально-неравновесные эффекты приводят к резкому переходу от относительно медленного диффузионного режима с разделением примеси на границе раздела фаз при  $V < V_D$  к относительно быстрому бездиффузионному режиму затвердевания с  $D^{eff}(V) = 0$  (уравнение (2)) с полным захватом примеси  $K^{LNDM}(V) = 1$  (уравнение (3)) при  $V > V_D$ . Модель работы [2] описывает бездиффу-

зионный рост в терминах перехода от независимой кристаллизации каждого компонента вблизи равновесия, которая определяется разностью индивидуальных химических потенциалов фаз, к кооперативному росту вдали от равновесия, который определяется разностью свободных энергий фаз. Модель работы [4] предсказывает переход от «медленного» или «диффузионного» роста при малой движущей силе кристаллизации к «быстрому» бездиффузионному росту при большой движущей силе кристаллизации для коллоидных систем. Однако эти модели предсказывают такой переход к бездиффузионному затвердеванию только асимптотически при  $V \rightarrow 0$ . Аналогично, модель фазового поля [3] и модель непрерывного роста [40] предсказывают, что  $K \rightarrow 1$  также только при  $V \rightarrow \infty$ . ЛНДМ [10–14] предсказывает, что переход к бездиффузионному и безразделительному затвердеванию происходит при конечной скорости движения фронта в соответствии с экспериментальными данными по затвердеванию сплавов Ti–Ni [37] и сплавов Si–As [38]. Более поздние эксперименты по затвердеванию сплавов Al–Mg показали, что существует переход от эвтектического затвердевания к затвердеванию пересыщенных твердых растворов вследствие перехода к бездиффузионному затвердеванию также при конечной скорости фронта [39]. В дополнение к экспериментальным результатам, МД-расчеты [33, 34] показали безразделительный рост в системах с потенциалом Ленарда-Джонса при конечной скорости фронта затвердевания 4 м/с. Авторы работ [33, 34] отметили также, что этот результат не может быть объяснен в рамках локально-равновесной теории. Недавние МД-расчеты [36] также продемонстрировали, что полный захват примеси происходит при конечной скорости фронта затвердевания. Авторы работы [36] моделировали системы Ленарда-Джонса и Cu–Ni и показали, что ЛНДМ хорошо описывает их МД-данные, в то время как локально-равновесная модель работы [40] дает сильное расхождение при больших скоростях фронта, когда  $K(V) \rightarrow 1$ .

Следует подчеркнуть, что результаты работ [36] и [33, 34] подтверждают полный захват примеси при конечной скорости фронта на основе МД-вычислений на атомарном уровне, что, в дополнение к экспериментальным результатам, доказывает необходимость второй производной по времени в динамических уравнениях при континуальном описании высокоскоростного затвердевания бинарных расплавов.

Модель ФКП [19], так же как и ЛНДМ [8–14], вводит эффективный коэффициент диффузии, ко-

торый, в соответствии с уравнением (2), уменьшается до нуля при увеличении скорости фронта фазового превращения  $V$ . Более того, ФКП-модель показывает, что скорость, при которой происходит полный захват примеси, обратно пропорциональна времени релаксации  $\tau_D$ , что соответствует характерной диффузионной скорости  $V_D = \sqrt{D/\tau_D}$ , введенной ранее в ЛНДМ [8–14]. Однако авторы работы [19] предсказали также, что эта скорость зависит от начальной концентрации раствора и уменьшается с ростом  $K_E$ , и предположили, что меньшая движущая сила необходима для достижения полного захвата примеси при уменьшающемся скачке концентрации на границе раздела фаз.

Следует заметить, что характерная диффузионная скорость в ЛНДМ,  $V_D$ , при которой происходит полный захват примеси, является чисто диффузионным параметром и не зависит от кинетики разделения примеси во фронте волны, т. е. не зависит от  $K_E$ . Тем не менее в нашей модели скорость фронта  $V^{mid}$ , являющаяся скоростью при которой  $K(V)$  принимает среднее значение между  $K_E$  и полным захватом примеси,  $K = 1$ , т. е.  $K(V^{mid}) = (K_E + 1)/2$ , уменьшается с ростом  $K_E$ . Дело в том, что авторы работ [18, 19] использовали для своих расчетов значение  $K_E = 0.97$ , которое незначительно отличается от коэффициента полного захвата примеси  $K = 1$ . В этом случае кривая  $K(V)$  лежит очень близко к  $K \equiv 1$  и незначительные неточности в вычислении кривой  $K(V)$  могут приводить к трудностям определения скоростей фронта фазового превращения, при которых происходит переход к полному и среднему захвату примеси. Это расхождение может быть легко прояснено при ФКП-моделировании с меньшими значениями  $K_E$ . Что касается зависимости скорости полного захвата примеси от начальной концентрации, такая зависимость может быть существенна для концентрированных растворов, в то время как для разбавленных растворов, рассматриваемых в данной работе,  $V_D$  не зависит от концентрации.

Недавние МД-расчеты [36] показали, что SD-энергия может иметь существенную величину только при очень малых скоростях роста, когда имеется заметное разделение примеси в зоне затвердевания, в то время как при больших скоростях, когда затвердевание практически безразделительное, SD-энергия пренебрежимо мала. Это соответствует представленной нами модели, которая предсказывает максимум кривой  $\Delta G_D(V)$  при  $V < V_D$  и стремление SD-энергии к нулю при  $V \rightarrow V_D$ , а также  $\Delta G_D \equiv 0$  при  $V \geq V_D$  (сплошные кривые на рис. 5 и 6). Аналогичное

поведение кривой  $\Delta G_D(V)$  предсказывается и ФКП-моделью [19].

При увеличении  $K_E$  значение максимума кривой  $\Delta G_D(V)$  уменьшается благодаря уменьшению диффузии растворенного компонента через границу раздела фаз, в то время как значение  $\Delta G_D = 0$  достигается при  $V = V_D$  независимо от  $K_E$  (см. рис. 5). Модель ФКП [19] также предсказывает, что  $\Delta G_D$  уменьшается при увеличении  $K_E$ , но это объясняется уменьшением скорости полного захвата примеси. Как это обсуждалось выше, скорость  $V_D$  полного захвата примеси не зависит от  $K_E$ , в то время как  $V^{mid}$  действительно уменьшается с ростом  $K_E$ . Таким образом, исчезновение SD-энергии, т. е.  $\Delta G_D = 0$ , происходит при  $V = V_D$  вследствие перехода к бездиффузионному и безразделительному режиму (см. уравнения (2) и (3)) независимо от  $K_E$  и других кинетических параметров.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компоненты изменения свободной энергии Гиббса в зоне фазового превращения, связанные с распределением примеси, в частности, SD-энергия, играют наиболее важную роль при относительно невысоких скоростях  $V < V_D$ , где  $V_D$  — характерная диффузионная скорость, когда процесс затвердевания происходит в диффузионном режиме. В этом режиме компоненты смешения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^{mix}$ ,  $\Delta G_D$ ,  $\Delta G^{neq}$ ), скорость фронта затвердевания, при которой достигается средний коэффициент разделения примеси ( $V^{mid}$ ), а также эффективный коэффициент разделения примеси ( $K^{LNDM}$ ) существенно зависят от равновесного коэффициента разделения примеси ( $K_E$ ). Когда  $V \rightarrow V_D$ , компоненты смешения, в частности SD-энергия, резко уменьшаются и достигают нулевых значений при  $V \geq V_D$  независимо от кинетических параметров. Такой переход к безразделительному затвердеванию с SD-энергией, равной нулю, является следствием перехода к бездиффузионному затвердеванию, вызванному локально-неравновесными эффектами. Отклонение от локального равновесия приводит к аномальной диффузии в объеме жидкой фазы перед зоной раздела фаз, движущейся с высокой скоростью. Скорость движения фронта затвердевания, при которой происходит переход к бездиффузионному и безразделительному затвердеванию,  $V_D$ , является чисто диффузионным параметром, не зависящим от кинетики процесса разделения примеси на границе раздела фаз.

Модель представлена для процессов затвердевания бинарных расплавов, но может быть использована и для других типов фазовых превращений, таких как твердофазные превращения [10], затвердевание коллоидных систем [4, 10, 14, 44], а также для процессов тепломассопереноса в криобиологии [45].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-58-53042).

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Температура границы раздела фаз**

Для разбавленных растворов уравнение (7) дает

$$\Delta\mu_A/RT = C_S^{eq} + C_L - C_S - C_L^{eq}.$$

Принимая во внимание, что  $C_L^{eq} = (T - T_A)/m$  и  $C_S^{eq} = (T - T_A)K_E/m$ , где  $m < 0$  – равновесный наклон линии ликвидуса,  $T$  – температура границы раздела фаз,  $T_A$  – температура плавления компонента А, величина  $\Delta\mu_A$  может быть представлена в виде

$$\frac{\Delta\mu_A}{RT} = \frac{(T_A - T)(1 - K_E)}{m} + C_S \frac{1 - K}{K}. \quad (A.1)$$

Подставляя в уравнение (A.1) выражение для равновесного наклона линии ликвидуса  $RT_A^2/L = m/(K_E - 1)$ , получим уравнение для  $\Delta\mu_A$  в виде

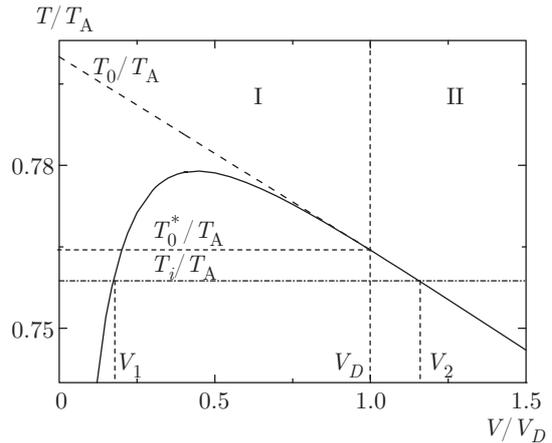
$$\frac{\Delta\mu_A}{RT} = \frac{L}{RT_A^2} (T - T_A) + C_S \frac{1 - K}{K}. \quad (A.2)$$

Используя (A.2), получим выражение для  $\Delta G$ :

$$\Delta G = (1 - C_S) \frac{L}{RT_A} (T - T_A) + C_S RT_A \left( \frac{\ln K}{K_E} + (1 - C_S) \frac{1 - K}{K} \right). \quad (A.3)$$

Первый член в правой части уравнения (A.3) является изменением свободной энергии чистого компонента А, в то время как второй член – изменение свободной энергии вследствие присутствия растворенного компонента В. Из кинетического закона при относительно небольших переохлаждениях следует, что  $\Delta G/RT = -V/V_0$ . Исключая  $\Delta G$  из последних двух уравнений и принимая во внимание, что  $C_S \ll 1$ , получим выражение для температуры межфазной границы:

$$T = T_A - \frac{C_S RT_A^2}{L} \left( \frac{\ln K}{K_E} + \frac{1 - K}{K} \right) - \alpha V, \quad (A.4)$$



**Рис. 7.** Безразмерная температура границы раздела фаз  $T/T_A$  (уравнение (A.5)) в зависимости от  $V/V_D$  при  $K_E = 0.3$ ,  $\beta = 5$ ,  $\alpha = 0.035$ . Области I и II соответствуют режимам затвердевания диффузионно-контролируемому и без диффузии

где  $\alpha = RT_A^2/LV_0$ . С учетом того, что  $T_0 - T_A = C_S(RT_A^2/L) \ln K_E$ , уравнение (A.4) может быть представлено в терминах  $T_0$ -температуры:

$$T = T_0 - \frac{C_S RT_A^2}{L} \left( \ln K + \frac{1 - K}{K} \right) - \alpha V. \quad (A.5)$$

На рис. 7 показана зависимость безразмерной температуры  $T/T_A$  (уравнение (A.5)) от безразмерной скорости  $V/V_D$  волны затвердевания. При  $V = V_D$  достигается переход к бездиффузионному и безразделительному режиму с  $K = 1$ , температура которого, как следует из (A.5), равна

$$T_0^* = T_0 - \alpha V_D. \quad (A.6)$$

Температура  $T_0^*$  перехода к полному захвату примеси меньше  $T_0$  на величину кинетического переохлаждения  $\Delta T = \alpha V_D$  в точке перехода  $V = V_D$  (см. рис. 7). Когда  $V > V_D$ , величина  $K \equiv 1$  и температура границы раздела фаз уменьшается линейно со скоростью  $V$ , как  $T = T_0 - \alpha V$ . В этом случае расплав затвердевает в безразделительном режиме и ведет себя как чистый металл с эффективной температурой плавления  $T_0$  (см. наклонную штриховую линию на рис. 7). Из рис. 7 видно, что кривая  $T(V)$  проходит через максимум. Это означает, что при заданной температуре границы раздела фаз,  $T_i$  (штрихпунктирная линия на рис. 7) могут быть реализованы два квазистационарных режима со скоростями  $V_1$  и  $V_2$ . Режим с меньшей скоростью

$V_1$  соответствует диффузионному затвердеванию с разделением примеси в зоне фазового превращения ( $K < 1$ ) и пиком распределения концентрации вблизи зоны затвердевания, что означает существенную диссипацию свободой энергии во фронте волны. При  $T_i > T_0^*$  выполняется неравенство  $V_2 < V_D$  и второе решение также соответствует диффузионному режиму. Если  $T_i < T_0^*$ , то  $V_2 > V_D$  и этот режим протекает бездиффузионно и безразделительно (см. рис. 7). В этом случае диссипация энергии в зоне затвердевания вследствие диффузии через нее растворенного компонента отсутствует и все изменение свободной энергии во фронте волны расходуется на продвижение волны фазового превращения, что приводит к более высокому значению скорости движения фронта. Возможность реализации того или иного режима ( $V_1$  или  $V_2$ ) зависит от начальных и граничных условий конкретного эксперимента. Анализ устойчивости данных режимов требует отдельного рассмотрения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Glicksman, *Principles of Solidification*, Springer, New York (2011).
2. K. A. Jackson, K. M. Beatty, and K. A. Gudgel, *J. Cryst. Growth* **271**, 481 (2004).
3. D. Danilov and B. Nestler, *Acta Mater.* **54**, 4659 (2006).
4. G. Tegze, L. Granasy, G. I. Toth et al., *Soft Matter* **7**, 1789 (2011).
5. S. Tang, Y.-M. Yu, J. Wang et al., *Phys. Rev. E* **89**, 012405 (2014).
6. A. Bhattacharya, C. S. Upadhyay, and S. Sangal, *Metall. Mat. Trans. A* **46**, 926 (2015).
7. G. Lebon, D. Jou, and J. Casas-Vázquez, *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*, Springer, Berlin (2008).
8. С. Л. Соболев, *УФН* **161**, 5 (1991).
9. С. Л. Соболев, *УФН* **167**, 1095 (1997).
10. S. L. Sobolev, *Mater. Sci. Techn.* **31**, 1607 (2015).
11. S. L. Sobolev, *Acta Mater.* **60**, 2711 (2012).
12. S. L. Sobolev, *Mater. Lett.* **89**, 191 (2012).
13. S. L. Sobolev, *Acta Mater.* **93**, 256 (2015).
14. S. L. Sobolev, *Phys. Lett. A* **376**, 3563 (2012).
15. S. Li and S. L. Sobolev, *J. Cryst. Growth* **380**, 68 (2013).
16. T. Teramoto, A. Saekiand, and F. Yonezawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **69**, 679 (2000).
17. P. Stefanovic, M. Haataja, and N. Provatas, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 225504 (2006).
18. H. Humadi, J. J. Hoyt, and N. Provatas, *Phys. Rev. E* **87**, 022404 (2013).
19. H. Humadi, J. J. Hoyt, and N. Provatas, *Phys. Rev. E* **93**, 010801(R) (2016).
20. H. Humadi, N. Ofori-Opoku, N. Provatas, and J. J. Hoyt, *JOM* **65**, 1103 (2013).
21. S. Majaniemi and M. Grant, *Phys. Rev. B* **75**, 054301 (2007).
22. S. Li, Z. Gu, D. Li et al., *Nonferrous Met. Soc. China* **25**, 3363 (2015).
23. H. Wang, F. Liu, W. Yang et al., *Acta Mater.* **56**, 746 (2008).
24. Y. Ruan and F. P. Dai, *Intermetallics* **25**, 80 (2012).
25. Y. Tan and H. Wang, *J. Mater. Sci.* **47**, 5308 (2012).
26. J. C. Jie, Q. C. Zou, H. W. Wang et al., *J. Cryst. Growth* **399**, 43 (2014).
27. H. Wang, F. Liu, H. Zhai, and K. Wang, *Acta Mater.* **60**, 1444 (2012).
28. X. Yang, Y. Tang, D. Cai et al., *J. Min. Metall. B* **52**, 77 (2016).
29. L. Zhang, E. V. Danilova, I. Steinbach et al., *Acta Mater.* **61**, 4155 (2013).
30. H. Wang, C. Lai, X. Zhang et al., *Mater. Sci. Techn.* **31**, 1649 (2015).
31. Y. Zhao, R. Qin, D. Chen et al., *Steel Res. Int.* **86**, 1490 (2015).
32. S. L. Sobolev, *Int. J. Thermophys.* **17**, 1089 (1996).
33. S. J. Cook and P. Clancy, *Mol. Simulation* **5**, 99 (1990).
34. S. J. Cook and P. Clancy, *J. Chem. Phys.* **99**, 2175 (1993).
35. P. Yu and P. Clancy, *J. Cryst. Growth* **149**, 45 (1995).

36. Y. Yang, H. Humadi, D. Buta et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 025505 (2011).
37. S. Walder, *Mater. Sci. Eng. A* **229**, 156 (1997).
38. J. A. Kittl, P. G. Sanders, M. J. Aziz et al., *Acta Mater.* **48**, 4797 (2000).
39. P. K. Galenko and D. M. Herlach, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 150602 (2006).
40. M. J. Aziz and T. Kaplan, *Acta Metall.* **36**, 2335 (1988).
41. M. Rettenmayr, *Int. Mater. Rev.* **54**, 1 (2009).
42. I. M. Sokolov, *Soft Matter* **8**, 9043 (2012).
43. S. K. Ghosh, A. G. Cherstvy, and R. Metzler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1847 (2015).
44. S. Deville, *J. Mater. Res.* **28**, 2202 (2013).
45. D. M. Anderson, J. D. Benson, and A. J. Kearsley, *Cryobiology* **69**, 349 (2014).