

УДК 536.421+669.017.3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. ПЕТРОВСКИЙ, В. Т. БОРИСОВ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КИНЕТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 6 VIII 1971)

В работе ⁽¹⁾ введено представление о кинетических диаграммах, характеризующих кинетику фазового перехода первого рода в многокомпонентной системе ^(2, 3). В настоящей заметке с помощью ЭВМ исследованы свойства кинетических диаграмм и установлен ряд закономерностей в их поведении.

Для простоты рассмотрим случай кристаллизации бинарного сплава. В бинарной системе, состоящей из атомов сортов а и б, кинетические диаграммы определяются кинетическими уравнениями ⁽¹⁾

$$\begin{aligned}\omega x_a'' &= L_{aa} (\mu_a' - \mu_a'') + L_{ab} (\mu_b' - \mu_b''), \\ \omega x_b'' &= L_{ba} (\mu_a' - \mu_a'') + L_{bb} (\mu_b' - \mu_b''),\end{aligned}\quad (1)$$

причем кинетические коэффициенты L удовлетворяют соотношениям симметрии Онзагера

$$L_{ab} = L_{ba}.$$

Здесь ω — скорость перемещения границы раздела фаз, x_a , x_b , μ_a , μ_b — соответственно концентрации и химические потенциалы компонентов а и б в бинарном сплаве; индексы ' и '' относятся к жидкой и твердой фазам соответственно.

Исследование кинетических диаграмм проведем в приближение регулярных растворов, в котором химический потенциал для j -го компонента в i -й фазе имеет вид ⁽⁴⁾

$$\mu_j^i = \mu_{0j}^i + kT \ln x_j + v^i (1 - x_j)^2, \quad (2)$$

где μ_{0j}^i — химический потенциал чистого j -го компонента в i -й фазе, v^i — энергия смещения в i -й фазе. Подставив (2) в (1), приходим к кинетическим уравнениям в приближении регулярных растворов. Эти уравнения упрощаются, если их разрешить относительно $\Delta\mu_a$ и $\Delta\mu_b$, и после подстановок $x \equiv x_b' = 1 - x_a'$, $y \equiv x_b'' = 1 - x_a''$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}q_a + x^2 v' - y^2 v'' &= T \left(\frac{q_a}{T_a} - k \ln \frac{1-x}{1-y} \right) + \omega \frac{(1-y) L_{bb} - y L_{ab}}{L_{aa} L_{bb} - L_{ab} L_{ba}}, \\ q_b + (1-x)^2 v' - (1-y)^2 v'' &= T \left(\frac{q_b}{T_b} - k \ln \frac{x}{y} \right) + \omega \frac{y L_{aa} - (1-y) L_{ba}}{L_{aa} L_{bb} - L_{ab} L_{ba}},\end{aligned}\quad (3)$$

где q_a , q_b , T_a , T_b — теплоты и температуры плавления чистых веществ.

В безразмерном виде уравнения (3) записываются следующим образом:

$$Q_a + x^2 V' - y^2 V'' = \theta \left(Q_a - \ln \frac{1-x}{1-y} \right) + W \frac{1-y-y L_{ab}' L_{bb}}{1-L_{ab} L_{ba} (L_{aa} L_{bb})},$$

$$Q_b + (1-x)^2 V' - (1-y)^2 V'' = \theta \left(f Q_b - \ln \frac{x}{z} \right) + W \frac{y L_{aa}' L_{bb}}{1-L_{ab} L_{ba} (L_{aa} L_{bb})},$$
(4)

где

$$Q_a = q_a / (kT_a), \quad Q_b = q_b / (kT_a), \quad V' = v' / (kT_a), \quad V'' = v'' / (kT_a),$$

$$\theta = T / T_a,$$

$$W = \omega / (L_{aa} kT_a), \quad f = T_a / T_b.$$

Кинетические диаграммы описываются функциями $x(\theta)$, соответствующей ликвидусу, и $y(\theta)$, соответствующей солидусу, которые удовлетворяют кинетическим уравнениям (4). Заметим, что каждой скорости движения границы раздела фаз отвечает своя кинетическая диаграмма и, таким образом, система (4) определяет совокупность кинетических диаграмм.

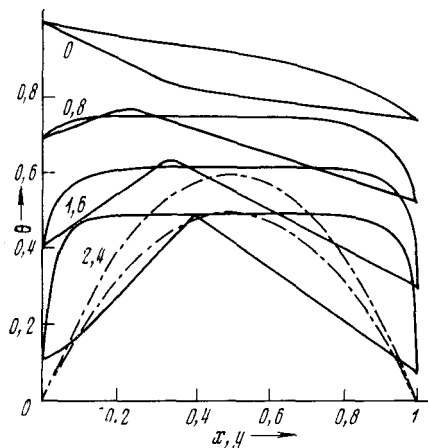


Рис. 1. Кинетические диаграммы при различных значениях скорости кристаллизации (цифры у кривых)

при $V > 0$ и отсутствует при $V \leq 0$. На рис. 1 приведены результаты расчета кинетических диаграмм (сплошные линии) при следующих значениях параметров: $V' = 1,2$; $V'' = 1$; $Q_a = Q_b = 2,7$; $f = 4/3$; $L_{aa} / L_{bb} = 1$; $L_{ab} = 0$. На рис. 2 рассмотрено поведение ликвидуса при варьировании энергий смешения от -1 до $+1$, все остальные параметры те же самые.

Приведенные рисунки иллюстрируют следующие свойства кинетических диаграмм.

1) При движении границы раздела фаз с разной скоростью может изменяться конфигурация кинетической диаграммы. В частности, при изменении скорости кристаллизации у кинетических диаграмм могут появляться ранее отсутствовавшие точки пересечения ликвидуса и солидуса (рис. 1).

2) Кинетические диаграммы не имеют аномалий в области спинодали (рис. 1). Заметим, что теоретический анализ указывал на возможность особенностей в поведении кинетических диаграмм в области спинодали, поскольку, например, $\partial x / \partial \omega \rightarrow \infty$ при $\partial \mu / \partial x \rightarrow 0$. Из рис. 1 видно, что кинетические диаграммы могут заходить в область спинодального распада. Это значит, что как расплав, так и сплав могут какое-то время существо-

вать под спинодалью. Конечно, методом кинетических диаграмм нельзя определить сколь долго они не распадаются в этой области. При замедленном распаде можно получить пересыщенные растворы с концентрациями компонентов, превосходящими равновесную максимальную растворимость. В другом предельном случае при быстром распаде окончательный фазовый состав должен, очевидно, определяться беккеровской кривой распада.

3) Одно из самых интересных свойств кинетических диаграмм заключается в «уплощении» центральной части ликвидуса, где $\partial\theta/\partial x \rightarrow 0$ по мере увеличения скорости кристаллизации. Таким образом, при более высоких скоростях кристаллизации увеличивается область малых изменений температуры плавления при росте концентрации примеси. Это свойство проявляется как при положительных энергиях смещения, так и при отрицательных (рис. 2). В первом случае уплощение особенно ярко выражено. Это свойство кинетических диаграмм указывает на возможность получения все более однородных сплавов по мере возрастания скорости кристаллизации.

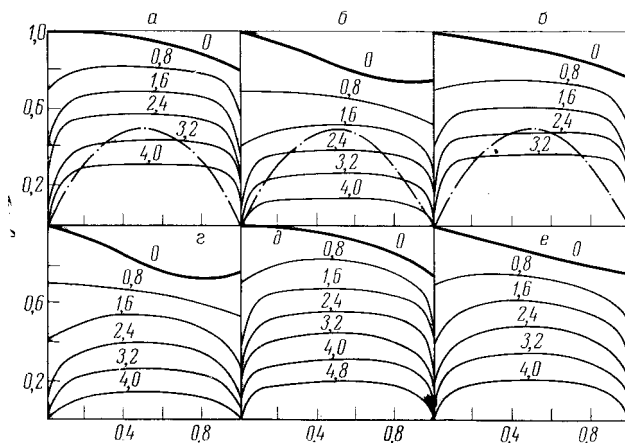


Рис. 2. Кинетические ликвидусы при различных значениях скорости кристаллизации и энергий смещения V' и V'' : $V' = 1$ (а, в), 0 (б, д), -1 (г, е); $V'' = 1$ (б, в), 0 (а, г), -1 (д, е). Цифры у кривых — значения скорости кристаллизации

В заключение отметим, что, как следует из изложенного, характер фазового перехода и окончательная структура образовавшейся системы во многом определяется кинетическими диаграммами, исследование которых, возможно, окажется полезным для объяснения поведения сплавов при кристаллизации и укажет пути управления ходом процесса.

Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
2 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Т. Борисов, ДАН, 142, № 1, 69 (1962). ² В. Т. Борисов, ДАН, 150, № 2, 294 (1963). ³ В. Т. Борисов, А. И. Духин, Ю. Е. Матвеев, Пробл. металловед. и физ. мет., Сборн. 8, 1964, стр. 296. ⁴ Д. С. Каменецкая, Проблемы металловед. и физ. мет., Сборн. 4, 1955, стр. 92.