

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ
ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Пильник Андрей Александрович

**КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И КАВИТАЦИИ РАСПЛАВОВ ПРИ
БОЛЬШИХ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ РАВНОВЕСИЯ**

Специальность 01.04.14 —
«теплофизика и теоретическая теплотехника»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор РАН
Чернов Андрей Александрович

Новосибирск — 2018

Оглавление

	Стр.
Введение	3
Глава 1. Краткий обзор современного состояния науки в области кинетики фазовых превращений	7
Глава 2. Кристаллизация переохлажденных расплавов	14
2.1 Неравновесный механизм роста кристаллического зародыша в переохлажденном расплаве	14
2.1.1 Постановка задачи	14
2.1.2 Квазистационарное решение	15
2.1.3 Точное аналитическое решение и анализ полученных результатов	16
2.2 Кинетика объемной кристаллизации переохлажденного расплава	19
2.2.1 Теория Колмогорова	19
2.2.2 Теория неизотермической кристаллизации	21
2.3 Выводы по главе 2	25
Глава 3. Кавитация расплавов в процессе кристаллизации	27
3.1 Механизм кавитации, обусловленный усадкой вещества в процессе затвердевания	27
3.1.1 Теоретическая модель процесса	27
3.1.2 Результаты расчетов	33
3.2 Сегрегация растворенного в расплаве газа в процессе кристаллизации	39
3.2.1 Постановка задачи	39
3.2.2 Аналитические решения задачи и анализ полученных результатов	42
3.3 Выводы по главе 3	51
Глава 4. Кавитация высоковязких газонасыщенных расплавов при их быстрой декомпрессии	53
4.1 Динамика роста газового пузырька в высоковязком расплаве	53
4.1.1 Постановка задачи	53
4.1.2 Решение задачи и анализ полученных результатов	58
4.2 Кинетика суммарного превращения	66
4.3 Выводы по главе 4	73
Заключение	75
Приложение А. Таблицы	76
Список литературы	77

Введение

Неравновесные процессы тепло- и массообмена в многофазных средах, сопровождаемые интенсивными фазовыми превращениями, являются одним из важных и малоизученных разделов науки, который находится на стыке теплофизики, механики и энергетики и представляет несомненный научный и практический интерес. Учитывая известную сложность экспериментального исследования таких сред, создание замкнутых математических моделей, описывающих весь класс протекающих в них процессов, причем в сильно неравновесных условиях, представляется особенно актуальным. Здесь, однако, приходится сталкиваться с большими трудностями, связанными с широким многообразием имеющихся в природе и технике физических систем и происходящих в них явлений, требующих отдельного рассмотрения и моделирования. При этом необходимость такого моделирования очевидна. Это существенно уменьшает объем необходимых экспериментальных исследований, а также позволяет выбрать оптимальные условия для их реализации, а представление о сути рассматриваемых процессов дает возможность непосредственного управления ими. Очевидно, что теория фазовых превращений может дать ответ на множество вопросов, возникающих при моделировании целого класса природных явлений, в которых фазовый переход играет основополагающую роль.

Известно, что подавляющая часть современных материалов получается кристаллизацией из расплавов. Если не останавливаться на порошковой металлургии и некоторых других технологиях, плавление шихты, ее гомогенизация и последующий переход в твердое состояние — это основной путь. Особое место здесь занимают технологии, в основе которых лежит метод сверхбыстрой закалки из жидкого состояния. Это технологии газоплазменного напыления, спиннингования,ковки, литья под давлением и т. п. Отличительной особенностью данного метода является быстрый перевод вещества в глубокое метастабильное состояние с последующим интенсивным фазовым переходом. Отвод тепла от образца предусматривается в оставшийся холодным собственный объем или привнесенный объем, как правило, с большой теплоемкостью и высокими теплопроводящими свойствами. Это позволяет получать перспективные материалы с уникальными физико-химическими свойствами, широко используемые в современной технике, энергетике, микроэлектронике, медицине и т. д., такие как аморфные, нанокристаллические, биоактивные и другие. Так как качество получаемых материалов напрямую зависит от их микроструктуры, умение управлять ею служит ключом к созданию материалов с заданными функциональными характеристиками. Поэтому создание последовательной и наиболее строгой теории, которая позволила бы все это описать, причем в сильно неравновесных условиях, представляется актуальным.

Целью настоящей работы является теоретическое моделирование интенсивных фазовых превращений в различных физических системах, быстро приведенных в глубокое метастабильное состояние, т. е. при больших отклонениях от равновесия, когда для корректного описания процесса или явления необходимо привлечение соответствующих кинетических уравнений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать модель объемной кристаллизации расплава, быстро приведенного в переохлажденное состояние, корректно учитывающую изменение переохлаждения расплава в процессе фазового превращения.
2. Разработать модель кавитации расплава при его объемной кристаллизации, обусловленной усадкой вещества при затвердевании.
3. Найти решения задачи о сегрегации растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации в широком диапазоне режимных параметров процесса для произвольного закона роста кристалла.
4. Разработать модель дегазации высоковязкого газонасыщенного расплава при его быстрой декомпрессии, корректно учитывающую изменение пересыщения среды в процессе фазового превращения.

Представленные задачи актуальны, логически связаны, и подчинены единой концепции: поведение вещества в глубоком метастабильном состоянии и неравновесные механизмы распада этого состояния путем флуктуационного образования и роста центров новой фазы.

Научная новизна:

1. Найдено новое аналитическое решение задачи о росте сферического кристалла в переохлажденном расплаве в условиях сильной нестационарности процесса, в том числе и при больших отклонениях от равновесия.
2. Разработана теория объемной кристаллизации переохлажденного расплава как при мгновенном, так и при постепенном создании переохлажденного состояния, корректно учитывающая изменение переохлаждения расплава в процессе фазового превращения.
3. Построена кинетическая модель кавитации расплава в процессе его объемной кристаллизации, обусловленной усадкой вещества при затвердевании.
4. Найдены новые аналитические решения задачи о сегрегации растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации для произвольного закона роста кристалла для трех различных геометрий фронта кристаллизации.
5. Получено новое аналитическое решение задачи о росте газового пузырька в высоковязком газонасыщенном расплаве при его быстрой декомпрессии.
6. Разработана новая кинетическая модель нуклеации и роста газовых пузырьков в высоковязком газонасыщенном расплаве при его быстрой декомпрессии.

Таким образом, представленные в диссертации исследования вносят свой вклад в развитие кинетической теории фазовых превращений и теории метастабильных состояний.

Практическая значимость. Хотя представленные в диссертации исследования носят фундаментальный характер, часть из них имеет непосредственное практическое приложение. Модельные представления о кинетике затвердевания переохлажденных расплавов могут служить основой прогнозирования в энергетике, металлургии, микроэлектронике, в современных технологиях получения новых перспективных материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами: аморфных, микро- и нанокристаллических и т. п. Результаты исследования кавитационных процессов в жидкостях могут быть использованы не только при моделировании природных явлений, но и в различного рода технологических процессах, связанных с переход-

ными режимами работы энергетических установок при сбросе давления, химическими технологиями и т. д.

Методология и методы исследования. Представленные в работе задачи решены на высоком научном уровне, с использованием современных методов аналитического и численного моделирования. Методика исследований состоит из следующих этапов:

- Анализ научной литературы и постановка задач исследования.
- Проведение оценок и первичных расчетов. Получение асимптотических решений. Нахождение, где это возможно, аналитических решений.
- Выбор и реализация численного метода расчета. Нахождение численных решений.
- Анализ полученных результатов. Сравнение с экспериментами и результатами других авторов.
- Практические рекомендации. Прогнозирование дальнейшего использования полученных результатов.

Отличительной особенностью работы является теоретическое моделирование фазовых превращений в различных физических системах в условиях сильной нестационарности процесса и при больших отклонениях от равновесия, когда для корректного описания процесса необходимо привлечение соответствующих кинетических уравнений на межфазной границе.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модель роста кристаллического зародыша в переохлажденном расплаве в существенно неравновесных условиях и полученное аналитическое решение.
2. Модель объемной кристаллизации переохлажденного расплава и полученные аналитическое и численные решения для скорости роста кристаллической фазы и скорости образования новых центров кристаллизации.
3. Модель кавитации расплава в процессе его объемной кристаллизации, обусловленной усадкой вещества при затвердевании, и полученное численное решение для среднего размера кристаллических зерен и газовых включений в затвердевшем материале.
4. Новые аналитические решения задачи о сегрегации растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации для произвольного закона роста кристалла для трех различных геометрий фронта кристаллизации, в том числе и с учетом усадки вещества при затвердевании.
5. Новое аналитическое решение задачи о росте газового пузырька в высоковязком газонасыщенном расплаве при его быстрой декомпрессии.
6. Модель процесса дегазации высоковязкого газонасыщенного расплава при его быстрой декомпрессии и найденные аналитическое и численные решения для количества жизнеспособных зародышей кавитации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием проверенных методик численного и аналитического решений, корректностью физической и математической постановки задач, нахождением решений, не противоречащих общим физическим представлениям, совпадением полученных решений как качественно, так и в некоторых случаях количественно, с достоверными экспериментальными данными, согласием, в предельных случаях, полученных результатов с известными и апробированными результатами других авторов.

Личный вклад. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором, либо с его непосредственным участием. А именно, автор участвовал в постановке задач иссле-

дования, а также в нахождении соответствующих аналитических решений поставленных задач и анализе полученных результатов. Все численные расчеты, приведенные в диссертации, выполнены лично автором.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures” & Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center, Sendai, Japan, March 22–23, 2018; ISHM-VI, Novosibirsk, Russia, July 27–28, 2017; II Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых ученых, Ялта, 11–17 сентября 2017 г.; V Российская конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Метастабильные состояния и флуктуационные явления», 17–19 октября 2017 г., Екатеринбург; Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика–2016», Ялта, 19–25 сентября, 2016 г.; PRiME-2016, Honolulu, USA, October 2–7, 2016; ISHM-II, Novosibirsk, Russia, May 20–21, 2015; XIII Международная научная конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», Алушта, 21–27 сентября, 2015 г.; 21. Всероссийская конференция «XXXII Сибирский теплофизический семинар», Новосибирск, 19–20 ноября, 2015 г.; XII Международная научная конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», Алушта, 22–28 сентября, 2014 г.; VI Российская национальная конференция по теплообмену РНКТ-6, Москва, 27–31 октября 2014 г.; 8th International Workshop on Two-Phase Systems for Ground and Space Applications, Bremen, Germany, 17–19 September 2013; XII Международная Школа-конференция молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» в рамках Всероссийской научной конференции «XXX Сибирский теплофизический семинар», Новосибирск, 13–16 июня 2012 г.

Публикации. Основные научные результаты по теме диссертации изложены в 11 статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 85 страниц, включая 28 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 127 наименований.

Глава 1. Краткий обзор современного состояния науки в области кинетики фазовых превращений

Фазовые переходы первого рода происходят путем флуктуационного зарождения и роста центров новой фазы. Предшествует этому создание метастабильного состояния вещества — состояния квазиустойчивого равновесия, в котором вещество может находиться продолжительное, но конечное время. Следовательно, суммарная кинетика процесса определяется частотой образования и скоростью роста зародышей новой фазы. Значение этих величин связано с совокупностью термодинамических и кинетических параметров, существенных в данных условиях и, главным образом, со степенью метастабильности материнской фазы.

Перевод вещества в метастабильное состояние может осуществляться различными способами. В соответствии с тем, как быстро происходит на него воздействие, условно эти способы можно отнести к одному из двух типов [1]. Если метастабильное состояние достигается за время, много меньшее характерного времени протекания фазового превращения, говорят о мгновенном создании метастабильности. Когда же факторы, обеспечивающие перевод вещества в метастабильное состояние и последующее углубление в область метастабильности, действуют и после начала интенсивного фазового перехода, говорят о постепенном создании метастабильности.

Знание параметров метастабильного состояния сразу же после его создания, когда в системе еще не начался фазовый переход, существенно упрощает теорию. Этим и объясняется тот факт, что большая часть исследований, в настоящее время ставших классическими, опиралась на предположение о мгновенном создании метастабильности. Фазовым переходам при постепенном создании метастабильного состояния уделено гораздо меньше внимания. По большей части это связано со сложностью корректного определения параметров метастабильного состояния к моменту начала интенсивного фазового перехода.

В теории метастабильных состояний и кинетической теории фазовых превращений основополагающими являются работы Гиббса [2], Колмогорова [3], Джонсона, Мэла [4], Аврамы [5–7]. Поэтому, в зарубежной литературе данная теория известна как «KJMA theory». В современном виде ее сформулировали Фольмер [8], Френкель [9], Зельдович [10]. Предпринимались многочисленные попытки описать кинетику нуклеации различными, более точными и обоснованными методами [11–15]. Однако усилия по модификации классической теории не привели к ее радикальному изменению, внося лишь некоторые корректирующие поправки, уточнения и дополнения.

И все же, остается множество вопросов, требующих своего решения. В частности, в классических моделях никак не учитывается изменение степени метастабильности материнской фазы в процессе фазового перехода. Для сохранения стационарного состояния зародыши новой фазы некоторым искусственным образом изымаются из системы, разбираются на отдельные молекулы и возвращаются в систему обратно, благодаря чему исходное состояние метастабильности сохраняется сколь угодно долго [8; 16]. Такой подход, однако, представляет собой лишь мысленный эксперимент, направленный на то, чтобы процесс нуклеации зародышей рассмотреть отдельно от процесса их роста. При этом хорошо известно, что появление в объеме даже небольшой доли

новой фазы значительно и быстро изменяет исходное метастабильное состояние системы (хотя бы и локально), что необходимо учитывать для корректного описания фазового перехода в целом.

Сам процесс фазового перехода можно условно разделить на две стадии. Первая из них — стадия нуклеации, на которой образуется основное число устойчиво растущих центров новой фазы. Из-за экспоненциально сильной зависимости частоты нуклеации от степени метастабильности материнской фазы, данная стадия, как правило, скоротечна в масштабах характерного времени всего фазового превращения (за исключением, быть может, фазовых переходов при очень больших отклонениях от равновесия). И если начало стадии нуклеации обусловлено действием факторов, создающих метастабильность, то ее окончание связано со снижением степени метастабильности в результате роста объема новой фазы. При этом, по истечении стадии нуклеации доля новой фазы еще относительно мала. Вторая, наиболее длительная стадия фазового превращения, происходит за счет дальнейшего роста образовавшихся на начальной стадии зародышей при практически неизменном их количестве. Надо отметить, что в ряде случаев количество зародышей новой фазы на данной стадии может уменьшиться вследствие коалесценции (объединения) зародышей или за счет поглощения одного зародыша другим [17]. Как правило, данный эффект проявляется только на поздней стадии процесса, когда среднее расстояние между центрами новой фазы становится сравнительно небольшим.

Наибольший интерес и наибольшую сложность при изучении фазовых переходов представляет стадия нуклеации. Здесь тесно переплетаются вопросы термодинамики малых систем, кинетики нуклеации зародышей новой фазы и механизма их роста в широком диапазоне режимных параметров, корректного учета эффекта коллективного влияния ансамбля растущих зародышей новой фазы на состояние исходной метастабильной фазы и т. д. В совокупности с действием факторов, создающих метастабильность, получается сильно нелинейная математическая проблема, описываемая системой интегро-дифференциальных уравнений, полного решения которой на данный момент времени нет (некоторое решение данной проблемы, далеко не полное, приведено в работах автора [18–21]). Именно с этим связан тот факт, что в большей части исследований, посвященных данной тематике, нуклеацию зародышей считают мгновенной, а их число определяют либо из эксперимента, либо на основе достаточно грубых оценок, ограничиваясь лишь описанием их роста.

Теория суммарного превращения, целью которой является нахождение зависимости доли материнской фазы, перешедшей в новое (стабильное) состояние, от времени при заданной частоте нуклеации и скорости роста зародышей новой фазы (т. е. фактически при заданной степени метастабильности исходного состояния), впервые предложена Колмогоровым на примере кристаллизации расплавов чистых металлов [3]. Надо отметить, что хотя найденная им зависимость и получила широкое распространение среди теоретиков, при ее выводе, как и в классических работах по нуклеации, использовалось предположение о постоянстве степени метастабильности материнской фазы в процессе фазового превращения. Это означает, что процесс происходит при неизменной частоте нуклеации, а также скорости роста зародышей кристаллизации, что является достаточно грубым приближением. Кроме того, из теории, развитой Колмогоровым, следует, что время фазового перехода фактически стремится к бесконечности, что не соответствует физике

процесса, т. к. при конечной частоте нуклеации и при конечной скорости роста зародышей, время кристаллизации конечного объема образца, очевидно, должно быть конечным [22]. Поэтому была предпринята попытка создания теории, которая позволила бы корректно учесть изменение степени метастабильности материнской фазы в процессе фазового перехода и влияния этого изменения на кинетику процесса [23] (теория строилась для процесса объемной кристаллизации расплава, мгновенно приведенного в переохлажденное состояние; система приведенных кинетических уравнений решалась численно), которая нашла свое продолжение в работах автора [18–21] и коллег [24–26] для описания фазового перехода в различных физических системах. Стоит отметить, что в данных работах учтена локальность изменения степени метастабильности материнской фазы в процессе фазового перехода, что является более обоснованным подходом, чем подход, основанный на учете изменения метастабильности интегрально по всему объему.

Нуклеация зародышей новой фазы может происходить как гомогенным (в чистом веществе), так и гетерогенным образом. В последнем поток зародышей критического размера равен сумме потоков зародышей, возникающих на различных участках поверхностей примесных частиц и стенок, ограничивающих рассматриваемый объем вещества. Различные участки поверхностей, вообще говоря, характеризуются разными значениями угла смачивания. В общем случае скорость зарождения центров новой фазы будет складываться из скоростей гомогенной и гетерогенной нуклеации. Простой анализ показывает, что при небольшой или умеренной степени метастабильности нуклеация происходит преимущественно на гетерогенных центрах, причем скорость зарождения тем выше, чем меньше угол смачивания гетерогенной частицы (поверхности). При увеличении степени метастабильности вклад гомогенной нуклеации растет и в итоге становится подавляющим [12]. Т. к. априорное описание гетерогенной нуклеации значительно затруднено из-за присутствия в зависимости для частоты нуклеации ряда сложно определяемых величин, данный процесс мало изучен как теоретически, так и экспериментально. Поэтому многие авторы при исследовании процесса нуклеации стремятся достигнуть максимально возможных пересыщений для расширения области гомогенного зарождения. Для этого требуется тщательная очистка исследуемого вещества (до его перевода в метастабильное состояние) от примесных частиц, предотвращение его контакта с твердыми стенками. Еще один способ — уменьшение рассматриваемого объема до размеров, когда вероятность обнаружения в нем примесных частиц будет предельно мала. Эти условия в полной мере реализуются в процессах, описанных ниже.

В последние годы большое внимание уделяется повышению качества материалов, полученных кристаллизацией из расплавов, в частности, поверхностей различных деталей и механизмов. Одним из методов решения этой задачи является метод сверхбыстрой закалки из жидкого состояния [27]. К одной из технологий, где реализуется данный метод, относится технология газоплазменного напыления, с помощью которой получают высококачественные металлические и композиционные покрытия [28–31]. Подобные покрытия реализуются также и при неравновесной конденсации молекулярных пучков [32; 33]. Основными функциональными параметрами, определяющими свойства таких покрытий (механические, коррозионные и т. д.), являются прочность сцепления с поверхностью подложки и микроструктура (кристаллическая структура, пористость и фазовый состав) последовательно осаждаемых на поверхность подложки спл-

этов — растекшихся и затвердевших капель расплава [34–37]. Высокая дисперсность и однородность кристаллических зерен благоприятно сказываются на качестве покрытий [38; 39]. Однако, структура покрытий, полученных данным методом, не всегда однородна [40–42]. В большинстве случаев затвердевшее вещество находится в различных фазовых состояниях: от аморфной до поликристаллической [43; 44]. Это вызвано, в том числе, и значительным градиентом скорости охлаждения по толщине закаливаемого слоя. Кроме того, в зависимости от режимных параметров процесса, реализуются различные топологии роста кристаллической фазы: плоский кристаллический фронт, дендритные структуры, сферические кристаллы [11; 12; 45–48] и т. д.

Подавляющее большинство работ, посвященных теоретическому исследованию затвердевания капли напыленного расплава (см., например, [49–54]), основано на предположении о плоском фронте кристаллизации, причем в отсутствии переохлаждения расплава вблизи межфазной границы (равновесная последовательная кристаллизация). Однако в случае, когда (в результате быстрого охлаждения) расплав попадает в область глубокого переохлаждения, на смену равновесной последовательной кристаллизации приходит механизм неравновесной последовательной кристаллизации (когда переохлаждением расплава вблизи межфазной границы нельзя пренебречь, что требует привлечения соответствующих кинетических уравнений), а при еще больших переохлаждениях — неравновесной объемной (спонтанной) кристаллизации [20; 23]. В последнем случае формирование зародышей кристаллизации происходит в объеме расплава флуктуационным путем [31] и возможно как на примесных частицах (гетерогенная нуклеация), так и в чистом расплаве (гомогенная нуклеация). Несмотря на то, что в реальных расплавах всегда содержатся примеси и в подавляющем большинстве случаев кристаллизацию расплава можно считать гетерогенной, существует критическое переохлаждение, когда вклад гомогенной нуклеации в кинетику суммарного превращения становится преобладающим [12], что также имеет место при кристаллизации микрообъемов расплава.

Процесс кристаллизации расплава, как правило, сопровождается его интенсивной кавитацией (под кавитацией здесь понимается разрыв сплошности, будь то разрыв чистой жидкости под действием растягивающих напряжений, или дегазация газонасыщенной жидкости при ее декомпрессии). Это ведет к тому, что затвердевший материал имеет пористую структуру. Данный процесс главным образом обусловлен двумя факторами — это усадочные эффекты [55] и эффекты, связанные с газовыделением. Надо отметить, что все технологические процессы получения твердых материалов в той или иной степени направлены на то, чтобы минимизировать, или вообще каким-либо образом исключить данное явление. Это предполагает умение грамотно моделировать все эти процессы, в том числе применительно к конкретным технологиям.

В ряде работ, посвященных экспериментальному исследованию данного процесса, отмечено, что наличие в затвердевшем материале микропор и трещин может быть связано с усадкой вещества в процессе его затвердевания [56–61]. Это связано с тем, что образование в ограниченном объеме расплава даже небольшой доли кристаллической массы ведет к появлению в еще незакристаллизовавшемся объеме больших растягивающих напряжений и, как следствие, к интенсивной кавитации, в результате чего затвердевший материал имеет пористую структуру. Задача о кавитации расплава в процессе его объемной кристаллизации, обусловленной усадкой вещества при затвердевании решена в работе автора [18].

Другой механизм образования пор при кристаллизации газонасыщенных расплавов обусловлен сегрегацией газа в процессе кристаллизации [62–65]. Так как растворимость газа в твердой фазе существенно меньше, чем в жидкой, газ, растворенный в расплаве, будет вытесняться движущимися фронтами кристаллизации. В результате, в ряде случаев он «скапливается» вблизи межфазной поверхности. В момент, когда его концентрация превысит критическую (соответствующую его растворимости в расплаве при заданных условиях), происходит нуклеация и рост газовых пузырьков. В дальнейшем эти пузырьки захватываются твердой фазой [66–72]. Форма образующихся газовых включений существенно зависит от условий кристаллизации. Вообще говоря, задача о поведении зародыша газовой фазы в гетерофазной среде имеет важное значение при изучении процесса формирования газоусадочной пористости в кристаллизующихся сплавах [73]. Общее решение такой задачи в условиях неоднородности температурных и концентрационных полей и наличия конвективных движений жидкой фазы представляет собой сложную математическую проблему. До сих пор при описании данного процесса в литературе как правило рассматривался случай равновесной последовательной кристаллизации (плоский фронт затвердевания) для малых скоростей роста кристалла и без учета усадки вещества. В работах автора [74–76] задача о сегрегации решена для произвольного закона роста кристалла для трех различных геометрий, в том числе с учетом усадки вещества в процессе затвердевания.

Современная теория фазовых превращений может дать ответ на множество вопросов, возникающих при моделировании целого класса природных явлений, в которых фазовый переход играет основополагающую роль. Одной из таких проблем, уже несколько десятилетий привлекающей особое внимание исследователей, является проблема описания вулканических извержений [77] (схожие вопросы возникают и при моделировании гейзерных извержений). Это связано, прежде всего, с необходимостью прогноза и определения степени потенциальной опасности конкретных вулканов. Особый интерес представляют вулканы, тип извержения которых носит наиболее разрушительный, или, как говорят, взрывной характер [78]. Извержение таких вулканов хоть и достаточно редко, но сильно непредсказуемо и наиболее катастрофично.

Очевидно, что даже непрерывное наблюдение за активным вулканом не может, в силу отсутствия прямых методов наблюдения за процессами, происходящими в земной коре, дать достаточно полной информации о том, что происходит в канале вулкана при извержении [79]. Можно с уверенностью констатировать только факты фазовых переходов (по образцам затвердевшей магмы) [80; 81] и разрушения изначально сплошного магматического потока (по структуре выброса) [82]. Кроме того, современными методами начало самого извержения может быть предсказано только по косвенным признакам. Поэтому, последовательное и как можно более строгое построение моделей течения магмы в канале вулкана и исследование динамики различных режимов вулканических извержений методами механики многофазных сред, с целью понимания механизмов, определяющих тип и характер извержения, а также интерпретации данных полевых наблюдений, представляется особенно актуальным [83].

В теоретических и экспериментальных постановках по моделированию взрывных вулканических извержений прежде всего следует обратить внимание на следующие проблемы: особенность формирования на начальной стадии извержения трехфазного состояния магмы при ее декомпрессии в волне разгрузки [84–86]; эволюцию структуры трехфазного потока при подъеме

магмы по каналу вулкана [87–90]; динамику разрушения вспененной и частично закристаллизованной магмы (процесса фрагментации магмы и ее перехода в газовзвесь) [89–93]; влияние реологии магмы на структуру потока и общую динамику извержения в целом [94]. Все эти задачи чрезвычайно сложны для теоретического и экспериментального исследования, и каждая из них представляет собой отдельную научную проблему.

На данный момент времени существует множество работ, посвященных экспериментальному и математическому моделированию вулканических извержений как в общей постановке, так и сопровождающих данное явление отдельных процессов в частности [95]. К одному из них относится процесс зарождения и развития кавитации в магме в волнах разгрузки, во многом предопределяющий структуру формирующегося в канале вулкана двухфазного потока, а, следовательно, характер и тип извержения [96]. В связи с этим стоит задача детального описания кинетики нуклеации и роста газовых пузырьков, образующихся в магматическом расплаве при его быстрой декомпрессии.

Исследование кавитационных процессов в жидкостях имеет уже более чем столетнюю историю. Начало этому положено в работах Рэлея [97], Плессета [98; 99], Скривена [100] и др. Достаточно полное описание классических моделей роста пузырьков для различных физических процессов и систем (дегазации, кипения и т. п.) можно найти в классических монографиях [101–103]. Экспериментальному и теоретическому моделированию диффузионного роста газовых пузырьков в жидкостях посвящены работы [104–108]. Стадия нуклеации в процессе дегазации достаточно подробно исследовалась в работах [19; 25; 26; 109].

Начиная с работ Спаркса [110] проблемой роста газовых пузырьков в магматических расплавах вплотную заинтересовались геофизики, и это вылилось в отдельное направление. Дело в том, что данный процесс здесь имеет свою специфику, в силу ряда уникальных физико-химических свойств, присущих только магматическим расплавам [111]. Это, прежде всего, большое содержание в магме растворенных летучих компонент (преимущественно воды, концентрация которой может достигать нескольких процентов по массе, в зависимости от давления, при котором происходило насыщение), а также высокую вязкость магмы, которая варьируется в широком диапазоне значений: от 10^2 до 10^{12} Па·с, прежде всего в зависимости от ее состава (базальтовые магмы, силикатные и т. п.), концентрации растворенного газа и доли содержащихся в ней кристаллитов. Это накладывает некоторые ограничения на применимость тех или иных (как правило, равновесных) моделей ее дегазации и требует дальнейших исследований.

Не претендуя на полноту обзора, перечислим лишь некоторые работы, в которых, на наш взгляд, были получены интересные и значимые результаты. В [112–115] исследуется кинетика нуклеации и роста газовых пузырьков в магме в процессе ее декомпрессии. Достаточно детально описанию механизма диффузионного роста пузырьков (в рамках квазистационарной модели) посвящена серия теоретических и экспериментальных работ [116–118]. Оригинальные исследования по динамике роста пузырьков в магме представлены в [119–121]. Численное решение задачи о росте пузырька (в том числе с учетом сопровождающих его тепловых процессов) в достаточно полной постановке представлено в работах [122–124].

Однако до сих пор не существовало модели (или точнее решения), которая бы в точности описывала механизм роста пузырька в магматическом расплаве в широком диапазоне опреде-

ляющих параметров процесса (главным из которых является пересыщение магмы после декомпрессии), на всех временах процесса и в сильно неравновесных условиях. Последнее связано как с наличием достаточно продолжительной инерционной стадии (из-за высокой вязкости магмы), так и возможным нестационарным внешним воздействием. Точное решение данной задачи, в котором наиболее корректно учтены все тонкости, связанные с моделированием фазовых переходов при больших отклонениях от равновесия, было получено в работах автора [19; 125].

Кроме того, несмотря на значительные усилия, предпринимаемые при исследовании кинетики дегазации пересыщенной жидкости, до сих пор не существовало корректной модели, которая позволила бы рассчитать конечное число образующихся в процессе пузырьков, их функцию распределения по размерам, характерное время нуклеации, зависимость объемной концентрации газовой фазы от времени и т. д. Поэтому в большинстве работ нуклеацию пузырьков считают мгновенной, а их число определяют либо из эксперимента, либо на основе достаточно грубых оценок. Тем самым, исключают из рассмотрения непосредственно стадию зарождения кавитации, ограничиваясь лишь рассмотрением динамики роста пузырьков. Теория кавитации газонасыщенной жидкости в широком диапазоне режимных параметров процесса как в случае мгновенной декомпрессии, так и в случае декомпрессии с конечной скоростью, построена в работе автора [19].

Глава 2. Кристаллизация переохлажденных расплавов

2.1 Неравновесный механизм роста кристаллического зародыша в переохлажденном расплаве

2.1.1 Постановка задачи

Пусть в расплаве, имеющем температуру $T_0 < T_{mel}$, где T_{mel} — равновесная температура фазового перехода, образовался и начал расти сферический кристалл. В общем случае рост кристалла происходит по следующему сценарию [46]. На ранней стадии процесса переохлаждение расплава на фронте кристаллизации практически равно начальному, и рост кристалла определяется только кинетикой фазового перехода. Постепенно (вследствие выделения скрытой теплоты фазового перехода) условия вблизи его поверхности начинают отличаться от изотермических, переохлаждение расплава уменьшается, а следовательно, уменьшается и скорость его роста. Для нахождения последней требуется решить следующую краевую задачу. Перенос тепла в кристалле и расплаве описывается уравнением теплопроводности

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_s r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r} \right); \quad (2.1)$$

$$\rho_l c_l \left(\frac{\partial T_l}{\partial t} + v_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_l r^2 \frac{\partial T_l}{\partial r} \right), \quad (2.2)$$

где t — время; r — радиальная координата с началом в центре кристалла; T — температура; ρ , λ , c — плотность, теплопроводность и удельная теплоемкость соответственно (индексы «s» и «l» относятся к твердой и жидкой фазам). Отметим, что в уравнении теплопроводности для расплава (2.2) фигурирует конвективный член. Он обусловлен усадкой вещества при затвердевании, что приводит к возникновению течения расплава в радиальном направлении. Зависимость скорости расплава v_l от r находится из уравнения неразрывности (расплав считаем несжимаемым): $v_l = -k \dot{R} R^2 / r^2$, где $k = \rho_s / \rho_l - 1$ — коэффициент усадки; R — радиус кристалла; $\dot{R}$ — скорость роста кристалла.

Граничные условия заключаются в следующем. В силу симметрии в центре кристалла отсутствуют тепловые потоки:

$$(\partial T_s / \partial r)_{r=0} = 0. \quad (2.3)$$

На границе раздела фаз выполняются условия равенства температур в твердой и жидкой фазах и теплового баланса:

$$(T_s)_{r=R-0} = (T_l)_{r=R+0} = T_R(t); \quad (2.4)$$

$$\rho_s L \dot{R} = \lambda_s (\partial T_s / \partial r)_{r=R-0} - \lambda_l (\partial T_l / \partial r)_{r=R+0}, \quad (2.5)$$

где L — удельная теплота фазового перехода; T_R — температура на границе раздела фаз, которая является искомой функцией от времени. Условия (2.4), (2.5) следует дополнить кинетическим уравнением, отражающем зависимость скорости роста кристалла от переохлаждения расплава на фронте кристаллизации:

$$\dot{R} = \varphi(\Delta T)_{r=R}, \quad (2.6)$$

где $\Delta T = T_{mel} - T$ — переохлаждение расплава; φ — некая функция от переохлаждения. В случае нормального закона роста кристалла эта функция линейна (если размер кристалла много больше критического): $\varphi(\Delta T) = K\Delta T$, где K — кинетический коэффициент, характеризующий скорость обмена атомами между твердой и жидкой фазами. Зачастую уравнение (2.6) заменяют условием равенства температуры расплава на фронте кристаллизации равновесной температуре фазового перехода [11]: $T_R = T_{mel}$ (стефановское приближение). Однако, такое приближение справедливо лишь на поздней стадии процесса, и то только в определенном диапазоне начальных переохлаждений.

Если рассматривать рост одиночного кристалла, еще одним граничным условием является условие на бесконечности, заключающееся в равенстве температуры расплава исходной на большом расстоянии от кристалла:

$$(T_l)_{r \rightarrow \infty} = T_0. \quad (2.7)$$

При описании роста ансамбля зародышей пользуются «ячеистыми» моделями, согласно которым рассматриваемый объем кристаллизующегося вещества разбивается на некие области (в простейшем случае сферические ячейки), в которых растет по одному кристаллу. На границах ячеек записывают условия симметрии. В случае, когда размер кристалла много меньше размера ячейки, модель роста одиночного кристалла вполне приемлема.

2.1.2 Квазистационарное решение

Представленная задача может быть существенно упрощена, если считать, что температурные градиенты в кристалле достаточно малы, и весь теплоотвод происходит в наружной по отношению к кристаллу области. В данном случае требуется решить не сопряженную, а только внешнюю задачу. Как показывают численные расчеты, это предположение оправдано.

Делают еще одно допущение, полагая, что в процессе быстро устанавливается квазистационарное состояние, при котором температура так медленно меняется со временем [11], что можно принять $\partial T / \partial t \simeq 0$. Тогда уравнение теплопроводности сводится к уравнению Лапласа, решение которого, с учетом граничных условий, имеет вид [126]:

$$\begin{aligned} \theta_l(\tau, \bar{r}) &= \mathbf{Ku} k^{-1} \frac{\exp(k\dot{R}\bar{R}^2/\bar{r}) - 1}{\exp(k\dot{R}\bar{R})}; \\ \dot{R} &= 1 - \mathbf{Ku} k^{-1} \{1 - \exp(-k\dot{R}\bar{R})\}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Здесь введены следующие безразмерные переменные: $\theta = (T - T_0)/(T_{mel} - T_0)$; $\bar{r} = r/r_0$; $\bar{R} = R/r_0$; $\tau = t/t_0$; $\mathbf{Ku} = L/(c_l \Delta T_0)$ — критерий Кутателадзе; $r_0 = a_l/v_0$; $t_0 = a_l/v_0^2$; $v_0 = K \Delta T_0$ — характерные размер, время и скорость процесса, где $a = \lambda/(\rho c)$ — температуропроводность.

В случае нулевой усадки ($k = 0$) решение (2.8) упрощается, а зависимость радиуса кристалла от времени может быть получена в явном виде [11]:

$$\begin{aligned}\theta_l(\tau, \bar{r}) &= \mathbf{Ku} \dot{\bar{R}} \bar{R}^2 / \bar{r}; \\ \bar{R}(\tau) &= \mathbf{Ku}^{-1} (\sqrt{1 + 2\mathbf{Ku} \tau} - 1).\end{aligned}\quad (2.9)$$

Из (2.9) следует, что при $\tau \ll \mathbf{Ku}^{-1}$ процесс кристаллизации протекает как изотермический, переохлаждение расплава на фронте кристаллизации равно начальному ($\theta_R \approx 0$), а скорость роста кристалла определяется только кинетикой фазового перехода: $\bar{R}(\tau) \approx \tau$. На больших временах ($\tau \gg \mathbf{Ku}^{-1}$) температура расплава на фронте кристаллизации постепенно приближается к равновесной ($\theta_R \rightarrow 1$), роль теплопроводности возрастает и делается решающей. Вокруг кристалла формируется квазистационарный температурный пограничный слой, а зависимость радиуса кристалла от времени уже не включает в себя кинетический коэффициент: $\bar{R}(\tau) \approx \sqrt{2\mathbf{Ku}^{-1}\tau}$.

2.1.3 Точное аналитическое решение и анализ полученных результатов

Заметим, что решение (2.8) справедливо лишь при малых скоростях роста кристалла, что соответствует малым переохлаждениям расплава. В случае больших отклонений от равновесия требуется иной подход. Переход к переменным τ и $\chi = \bar{r}/\bar{R}$ сведет краевую задачу (2.1)–(2.7) к задаче с неподвижными границами (в приближении однородности температурного поля внутри кристалла):

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial \tau} - \frac{\dot{\bar{R}}}{\bar{R}} \left(\frac{k}{\chi^2} + \chi \right) \frac{\partial \theta_l}{\partial \chi} = \frac{1}{\bar{R}^2} \frac{1}{\chi^2} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\chi^2 \frac{\partial \theta_l}{\partial \chi} \right); \quad (2.10)$$

$$(\theta_l)_{\chi=1} = \theta_R; \quad (2.11)$$

$$\bar{R} \dot{\bar{R}} = -\{(k+1)\mathbf{Ku}\}^{-1} (\partial \theta_l / \partial \chi)_{\chi=1}; \quad (2.12)$$

$$(\theta_l)_{\chi \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.13)$$

$$\dot{\bar{R}} = 1 - \theta_R; \quad (2.14)$$

Найдем квазистационарное решение уравнения (2.10) с учетом граничных условий (2.11)–(2.13):

$$\theta_l(\tau, \chi) = \theta_R(\tau) \cdot \left\{ 1 - \frac{\int_1^\chi \exp \left(- \left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} \right) \bar{R} \dot{\bar{R}} \right) \frac{d\zeta}{\zeta^2} }{\int_1^\infty \exp \left(- \left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} \right) \bar{R} \dot{\bar{R}} \right) \frac{d\zeta}{\zeta^2} } \right\}. \quad (2.15)$$

Используя найденный профиль температуры, получим неявное уравнение на $\bar{R} \dot{\bar{R}}$:

$$\bar{R} \dot{\bar{R}} \int_1^\infty \exp \left(- \left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} - \frac{1}{2} + k \right) \bar{R} \dot{\bar{R}} \right) \frac{d\zeta}{\zeta^2} = \theta_R \{(k+1)\mathbf{Ku}\}^{-1}. \quad (2.16)$$

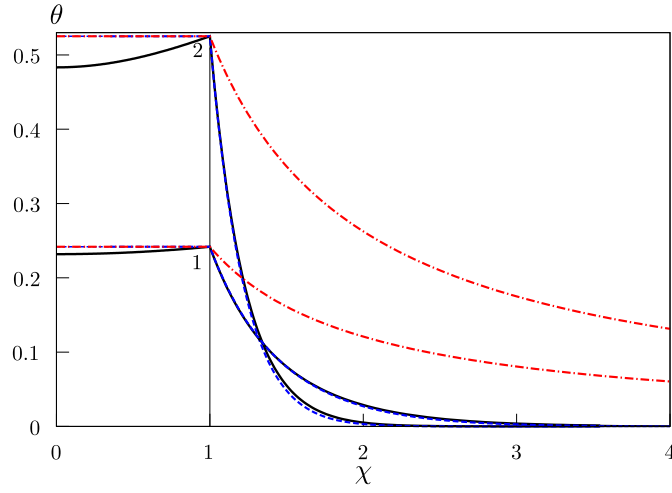


Рисунок 2.1 — Распределение температурного поля в кристалле и расплаве в различные моменты времени: $\tau = 1$ (1); $\tau = 10$ (2); сплошная линия — численное решение, штриховая линия — аналитическое решение (2.15), штрихпунктирная линия — квазистационарное решение (2.9).

Из уравнения (2.16) следует, что функция $\bar{R}\dot{\bar{R}}$ является функцией температуры на фронте кристаллизации θ_R и не зависит явным образом от времени: $\bar{R}\dot{\bar{R}} = \beta(\theta_R(\tau))$, где β — искомая функция, которая, с учетом (2.14), находится из следующего дифференциального уравнения [21]

$$\dot{\theta}_R = (1 - \theta_R)^2 \{ (d\beta/d\theta_R) + \beta/(1 - \theta_R) \}^{-1}. \quad (2.17)$$

Численные расчеты показывают, что рост температуры на фронте кристаллизации θ_R происходит достаточно медленно в масштабе характерного времени установления квазистационарного состояния, что делает правомерным допущение о квазистационарности процесса (но только в переменных τ и χ).

Рис. 2.1 иллюстрирует распределение поля температур в кристалле и расплаве в различные моменты времени. На рис. 2.2 показаны зависимости радиуса кристалла и переохлаждения расплава на фронте кристаллизации от времени. Расчеты выполнены для $Ku = 2$. Из рисунков видно, что полученное аналитическое решение (2.15)–(2.17) достаточно хорошо согласуется с численным, в то время как квазистационарное решение (2.9) здесь не работает.

Из анализа уравнений (2.15)–(2.17) следует, что при $Ku \geq 1$ температура расплава на фронте кристаллизации асимптотически стремится к равновесной температуре фазового перехода, а функция β — к константе β_0 . Температурное поле вокруг кристалла становится функцией только одной переменной χ , а решение краевой задачи — автомодельным:

$$\theta(\chi) = 1 - \frac{\int_1^\chi \exp \left(- \left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} \right) \beta_0 \right) \frac{d\zeta}{\zeta^2}}{\int_1^\infty \exp \left(- \left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} \right) \beta_0 \right) \frac{d\zeta}{\zeta^2}}; \quad (2.18)$$

$$\bar{R}(\tau) = \sqrt{2\beta_0\tau}. \quad (2.19)$$

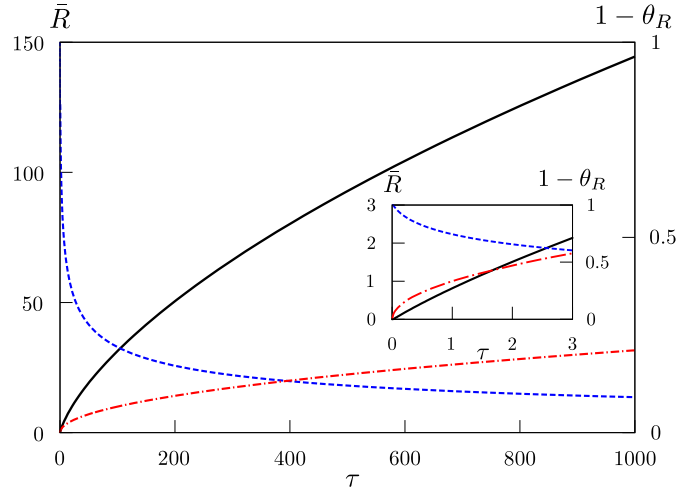


Рисунок 2.2 — Зависимости радиуса кристалла (сплошная линия) и переохлаждения расплава (пунктирная линия) на фронте кристаллизации от времени; штрихпунктирная линия — квазистационарное решение (2.9).

Константа β_0 находится из следующего неявного уравнения

$$\beta_0 \int_1^{\infty} \exp \left(- \left(\frac{\zeta^2}{2} - \frac{k}{\zeta} - \frac{1}{2} + k \right) \beta_0 \right) \frac{d\zeta}{\zeta^2} = \{(k+1)\mathbf{Ku}\}^{-1}. \quad (2.20)$$

Эту стадию кристаллизации можно охарактеризовать как равновесную. Отметим, что как и в (2.9), в полученном решении скорость роста кристалла описывается корневой зависимостью от времени (но с другим коэффициентом). Однако, в отличие от (2.9), решение (2.18)–(2.20) является точным.

В общем случае зависимость β_0 от $\mathbf{Ku}$ может быть найдена численно (рис. 2.3), но при малых и больших переохлаждениях есть наглядные приближения. При малых переохлаждениях ($\mathbf{Ku} \gg 1$; $\beta_0 \ll 1$):

$$\theta(\chi) \approx 1 - \chi^{-1}; \quad \beta_0 \approx \{(k+1)\mathbf{Ku}\}^{-1}. \quad (2.21)$$

В этом случае полученное решение (2.21) в точности совпадает с (2.9). При больших переохлаждениях ($\mathbf{Ku} \gtrsim 1$; $\beta_0 \gg 1$) решение имеет вид:

$$\theta(\chi) \approx \exp \{ -\beta_0(k+1)(\chi-1) \}; \quad \beta_0 \approx 3(1-2k)/(1-\mathbf{Ku}^{-1}), \quad (2.22)$$

что еще раз подчеркивает неправомерность использования решений (2.8), (2.9) в широком диапазоне переохлаждений.

Влияние усадки вещества на скорость роста кристалла может быть выражено простыми соотношениями: $\beta_0(\mathbf{Ku}, k)/\beta_0(\mathbf{Ku}, 0) \approx (1+k)^{-1}$ при $\mathbf{Ku} \gg 1$; $\beta_0(\mathbf{Ku}, k)/\beta_0(\mathbf{Ku}, 0) \approx (1+2k)^{-1}$ при $\mathbf{Ku} \gtrsim 1$, т. е. влияние усадки при увеличении переохлаждения на стадии равновесной кристаллизации возрастает.

Отметим одну немаловажную деталь. Из соотношения (2.22) видно, что при $\mathbf{Ku} \rightarrow 1$ коэффициент $\beta_0 \rightarrow \infty$. Так как полученное автомодельное решение (2.18)–(2.20) является асимптотическим, это означает, что в этом случае время установления равновесного состояния стремится к бесконечности.

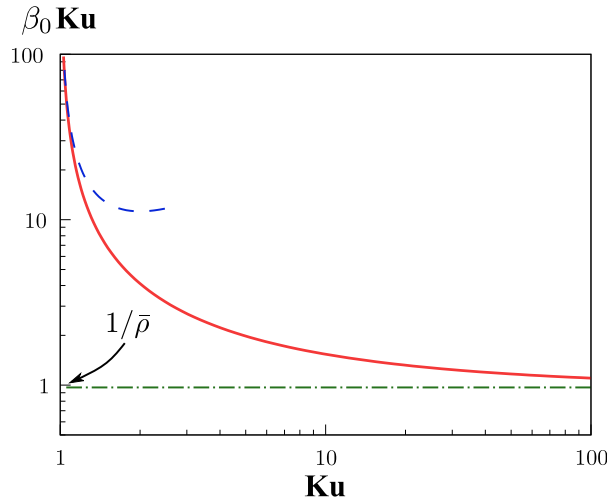


Рисунок 2.3 — Зависимость коэффициента β_0 от числа Кутателадзе Ku ; сплошная линия — численный расчет по формуле (2.20), штриховая и штрихпунктирная линии — расчет по формулам (2.21), (2.22).

При $Ku < 1$ кристалл растет примерно по тому же сценарию, что и при $Ku \geq 1$, с той только разницей, что температура расплава на фронте кристаллизации стремится не к равновесной температуре фазового перехода, а к температуре $\theta_R^* = Ku$, при этом относительная толщина температурного пограничного слоя вокруг кристалла непрерывно уменьшается и достигает предельно малой величины. Это связано с тем, что по мере роста кристалла практически все тепло, выделяющееся в процессе фазового перехода, идет на прогрев кристаллизующегося расплава до температуры θ_R^* . Следовательно, на протяжении всего процесса кристалл растет в существенно неравновесных условиях. Зависимость радиуса кристалла от времени на данной стадии линейна (см. уравнение (2.14)): $\bar{R}(\tau) = (1 - Ku) \tau$.

Таким образом, полученное решение полностью описывает кинетику роста сферического кристалла в сильно неравновесных условиях в широком диапазоне переохлаждений с учетом усадки вещества при затвердевании.

2.2 Кинетика объемной кристаллизации переохлажденного расплава

2.2.1 Теория Колмогорова

Перейдем к описанию кинетики объемной кристаллизации переохлажденного расплава или, как говорят, кинетики суммарного превращения. Частоту нуклеации J определим согласно классической кинетической теории [12] (в данном параграфе будем рассматривать чисто гомогенное зарождение, которое преобладает над гетерогенным в малых объемах, где вероятность обнаружения гетерогенных частиц мала, и при больших скоростях охлаждения или начальных

переохлаждениях):

$$J(t) = J_s \exp(-t_0/t_e), \quad J_s = B \exp\{-W_{cr}/(k_B T)\}, \quad (2.23)$$

где J_s — стационарная частота нуклеации, отвечающая установившемуся потоку зародышей в фазовом пространстве; $W_{cr} = 16\pi\sigma_{ls}^3 T_{mel}^2 / (3\rho_s^2 L^2 \Delta T^2)$ — работа образования критического зародыша; k_B — постоянная Больцмана; $\Delta T = T_{mel} - T$ — переохлаждение расплава; T — температура расплава; T_{mel} — равновесная температура фазового перехода; ρ — плотность; L — удельная теплота фазового перехода; σ_{ls} — поверхностное натяжение на границе расплав–кристалл; B — кинетический коэффициент; t_0 — время запаздывания; $t_e = \tau_R(T) \int_0^t \tau_R^{-1}(T) dt$ — средний возраст образца (в изотермическом процессе он равен времени наблюдения); $\tau_R = \tau_{R0} \exp(U/k_B T)$ — время молекулярной релаксации, U — энергия активации. В случае, когда время запаздывания много меньше характерного времени всего процесса, с хорошей точностью можно использовать только стационарную часть частоты нуклеации. Однако, если рассматривать кристаллизацию высоковязких расплавов (например, в области глубоких переохлаждений), тем более, когда их состояние приближено к аморфному, учет нестационарной составляющей необходим.

Кинетику суммарного превращения определяет зависимость доли закристаллизовавшегося объема от времени: $X(t) = V(t)/V_0$, где V_0 — объем образца; V — объем, занятый кристаллической фазой. Рассмотрим случай, когда переохлаждение расплава создается мгновенно. В общей форме вероятностное решение задачи о времени изотермической кристаллизации образца (в предположении о постоянстве частоты нуклеации и скорости роста кристаллов) дано Колмогоровым [3]:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t J(\tau) V(t, \tau) d\tau\right) = 1 - \exp\left(-(\pi/3) J_0 v_0^3 t^4\right), \quad (2.24)$$

где $V(t, \tau) = (4\pi/3) v_0^3 (t - \tau)^3$ — объем кристалла, зародившегося в момент времени τ ; $v_0 = K\Delta T_0$ — скорость роста кристалла (при начальном переохлаждении, которое не меняется со временем). Отметим, что согласно данной теории время полной кристаллизации хоть и стремится к бесконечности, число образующихся зародышей конечно и равно $n^* \approx 0.9 (J_0/v_0)^{3/4}$.

Очевидно, что теория, построенная в предположении об изотермичности процесса, может быть использована только в качестве нулевого приближения. Для более точного описания кинетики суммарного превращения необходимо учитывать изменение переохлаждения расплава в процессе зарождения и роста центров кристаллизации. Это может быть сделано, например, следующим образом. Выделяющееся в процессе фазового перехода тепло равномерно распределяется по всему объему расплава (тем самым полагается, что температурное поле в расплаве однородно). По мере роста кристаллической фазы переохлаждение расплава будет уменьшаться, что приведет к достаточно быстрому прекращению нуклеации новых зародышей. Однако, хотя такой подход и является наглядным, он может привести к существенной ошибке. Это связано с тем, что температурное поле в расплаве в реальном процессе существенно неоднородно. Поэтому в данной работе используем несколько иной подход [20; 23].

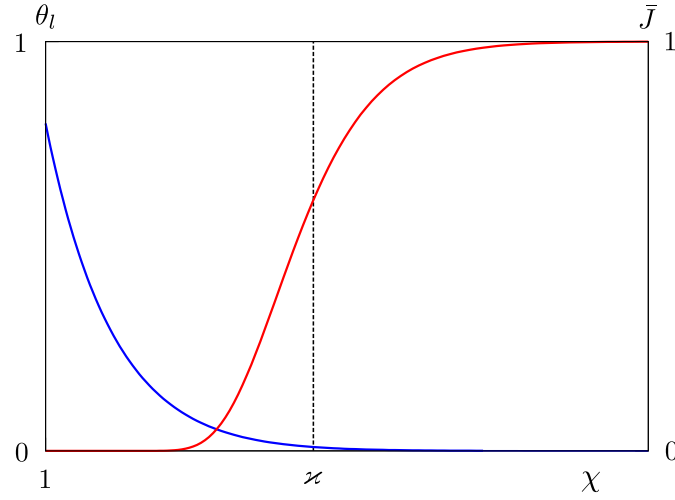


Рисунок 2.4 — Схематическое изображение зависимости температуры расплава вокруг кристалла θ_l и частоты нуклеации $\bar{J}$ от радиальной координаты χ .

2.2.2 Теория неизотермической кристаллизации

Из уравнений (2.15), (2.18) видно, что вокруг кристаллов в процессе их роста формируется прогретая область (температурный пограничный слой). Следовательно, вероятность зарождения новых центров кристаллизации вблизи уже существующих будет значительно меньше, чем вдали от них, что связано с экспоненциально сильной зависимостью частоты нуклеации от переохлаждения. Чтобы учесть этот факт в уравнениях, описывающих процесс суммарного превращения, заменим реальную зависимость $J(r)$ ступенчатой, считая, что в некой области вблизи кристаллов (которую будем называть «запрещенной» областью) частота нуклеации равна нулю, а вне этой области она равна частоте при начальном переохлаждении (рис. 2.4). Размер «ступеньки» (толщину температурного пограничного слоя r_T) определим из условия равенства характерных времен ожидания $t_1 = \{J_i(4\pi/3)(S^3 - r_T^3)\}^{-1}$ и $t_2 = \left\{ \int_R^S J(r) 4\pi r^2 dr \right\}^{-1}$ появления нового зародыша в ячейке (в рамках ячеистой модели роста кристаллов со сферическими ячейками радиуса S) при ступенчатой и реальной зависимостях $J(r)$ (отметим, что введенная таким образом замена реальной зависимости $J(r)$ на ступенчатую является точной, в отличие от того, как это делается в упомянутых выше работах, где размер запрещенной области определяется эмпирически):

$$r_T = \left\{ R^3 + 3 \int_R^S \{1 - \bar{J}(r)\} r^2 dr \right\}^{1/3},$$

где $\bar{J} = J/J_0$ — безразмерная частота нуклеации; J_0 — стационарная частота нуклеации при начальном переохлаждении. По мере удаления от кристалла $\bar{J}$ быстро стремится к единице, поэтому верхний предел интегрирования в последнем уравнении с хорошей точностью может быть заменен на бесконечность. Тем самым, на стадии нуклеации удастся абстрагироваться от ячеистой модели роста кристалла.

С учетом вышеизложенного, скорость образования новых зародышей в единице объема образца будет равна произведению частоты нуклеации на объем, где эта нуклеация возможна:

$$dN/dt = J(t)\{1 - X_T(t)\}, \quad (2.25)$$

где N — число зародышей в единице объема; X_T — суммарный объем «запрещенной» области в единице объема от ансамбля кристаллов, зародившихся к моменту времени t , который находится из следующего интегрального уравнения

$$X_T(t) = \int_0^t V_T(t, t') dN = \int_0^t J(t') \{1 - X_T(t')\} V_T(t, t') dt', \quad (2.26)$$

где $V_T = (4\pi/3)r_T^3$ — объем «запрещенной» области вокруг кристалла, зародившегося в момент времени t' .

Тогда зависимость объема кристаллической фазы, отнесенного к начальному объему расплава, от времени будет иметь вид

$$X(t) = \int_0^t J(t') \{1 - X_T(t')\} V(t, t') dt', \quad (2.27)$$

где $V = (4\pi/3)R^3$ — объем кристалла, зародившегося в момент времени t' .

В момент времени t^* , когда «запрещенная» область полностью перекроет весь объем расплава ($X_T(t^*) \approx 1$), нуклеация новых зародышей прекращается. Последующий фазовый переход происходит за счет роста изначально образовавшихся центров и заканчивается, когда выделившаяся скрытая теплота фазового перехода полностью снимет начальное переохлаждение расплава. Объем кристаллической фазы при этом достигнет значения $X^* = \mathbf{Ku}^{-1}$ при $\mathbf{Ku} > 1$. Расплав полностью кристаллизуется при $\mathbf{Ku} \leq 1$.

В общем виде представленную систему уравнений (2.26), (2.27) можно решить только численно. Вместе с тем, в случае, когда рост кристаллических зародышей большую часть времени происходит в близком к равновесному режиме (при $\mathbf{Ku} > 1$), а время установления стационарной частоты нуклеации пренебрежимо мало, задача существенно упрощается. Так как в данном случае профиль температуры вокруг кристаллов не зависит явно от времени, получим

$$r_T = \varkappa R; \quad \varkappa = \left\{ 1 + 3 \int_1^\infty \{1 - \bar{J}(\chi)\} \chi^2 d\chi \right\}^{1/3}, \quad (2.28)$$

т. е. толщина температурного погранслоя пропорциональна размеру кристалла, при этом коэффициент пропорциональности $\varkappa$ не зависит от времени (кроме того, $\varkappa$ не зависит и от кинетического коэффициента B , который в различных работах определяется по-разному). Отметим, что зависимость $\bar{J}(\chi)$ в уравнении (2.28) находится через зависимость $\theta_l(\chi)$ (см. (2.18)).

Подставляя (2.28) в уравнения (2.25)–(2.27) и вводя безразмерную переменную $\tau = t/t_0$, где $t_0 = ((4\pi/3)\kappa^3 J_0)^{-2/5} (2a_l \beta_0)^{-3/5}$, получим:

$$X_T(\tau) = \int_0^\tau \{1 - X_T(\tau')\} (\tau - \tau')^{3/2} d\tau'; \quad (2.29)$$

$$X(\tau) = \kappa^{-3} X_T(\tau); \quad (2.30)$$

$$N(\tau) = J_0 t_0 \int_0^\tau \{1 - X_T(\tau')\} d\tau'. \quad (2.31)$$

Уравнение (2.29) можно представить в виде уравнения Вольтерра 2-го рода:

$$X_T(\tau) = (2/5) \tau^{5/2} - \int_0^\tau X_T(\tau') (\tau - \tau')^{3/2} d\tau',$$

решение которого может быть получено методом последовательных приближений:

$$\begin{aligned} X_{T0}(\tau) &= 0; \\ X_{T1}(\tau) &= (2/5) \tau^{5/2} - \int_0^\tau X_{T0}(\tau') (\tau - \tau')^{3/2} d\tau'; \\ &\dots \\ X_{Tn}(\tau) &= (2/5) \tau^{5/2} - \int_0^\tau X_{Tn-1}(\tau') (\tau - \tau')^{3/2} d\tau'; \\ &\dots \end{aligned}$$

Как показывают расчеты, уже второй итерации достаточно, чтобы обеспечить хорошую точность при определении функции $X_T(\tau)$:

$$X_T(\tau) \approx (2/5) \tau^{5/2} - (3\pi/640) \tau^5. \quad (2.32)$$

Из последнего соотношения нетрудно найти время стадии нуклеации: $\tau^* \approx 1.5$; $t^* = \tau^* t_0$. Объем кристаллической фазы к моменту окончания нуклеации $X(\tau^*) = \kappa^{-3}$. Видно, что даже при не очень больших κ он еще достаточно мал. Это означает малую длительность стадии нуклеации по сравнению с последующим фазовым переходом, что существенно упрощает описание фазового перехода в целом. Подставляя (2.32) в (2.31), получим конечное число образующихся в процессе центров кристаллизации $N^* = N(\tau^*)$:

$$N^* \approx J_0 t_0 \left(\tau^* - (4/35) \tau^{*7/2} + (\pi/1280) \tau^{*6} \right) \approx 0.37 (J_0 / (\kappa^2 \beta_0))^{3/5}. \quad (2.33)$$

Следует отметить, что в зависимости (2.33) первый член есть произведение частоты зарождения при начальном переохлаждении J_0 на полное время нуклеации t^* . Остальные члены обусловлены изменением в процессе фазового перехода объема, где возможна нуклеация новых зародышей. Если расплав дополнительно охладить до полного затвердевания, средний размер кристаллических зерен в затвердевшем материале (с учетом усадки) будет равен: $R^* = (4\pi(k+1)N^*/3)^{-1/3} \approx 0.86(k+1)^{-1/3} (J_0 / (\kappa^2 \beta_0))^{-1/5}$.

Рассмотрим еще один предельный случай (который реализуется при достаточно больших переохлаждениях), когда рост большей части зародышей большую часть времени происходит в неравновесном режиме при переохлаждении на фронте кристаллизации практически равном начальному. В данном случае $\dot{R} = v_0 \approx K\Delta T_0$; $R(t) = v_0 t$, при этом относительная толщина температурных погранслоев вокруг кристаллов $\propto$ близка к константе. Тогда уравнение (2.27) примет вид:

$$X(\tau) = \int_0^\tau \{1 - X(\tau')\} (\tau - \tau')^3 d\tau'.$$

Здесь $\tau = t/\tilde{t}_0$; $\tilde{t}_0 = ((4\pi/3)J_0(\kappa v_0)^3)^{-1/4}$. Данное уравнение сводится к дифференциальному уравнению четвертого порядка: $X^{(4)} = 6(1 - X)$, решение которого может быть получено аналитически [22]:

$$X(\tau) = 1 - \cos((3/2)^{1/4}\tau) \operatorname{ch}((3/2)^{1/4}\tau) \approx \tau^4/4.$$

Из последнего соотношения следует, что время стадии нуклеации $\tau^* \approx \sqrt{2}$; $t^* = \tau^* \tilde{t}_0$. Конечное число образующихся в процессе центров кристаллизации

$$N^* \approx J_0 \tilde{t}_0 (\tau^* - \tau^{*5}/20) \approx 0.79 (J_0/(\kappa v_0))^{3/4} \quad (2.34)$$

Средний размер кристаллических зерен в затвердевшем материале (с учетом усадки) будет равен: $R^* \approx 0.67 (k+1)^{-1/3} (J_0/(\kappa v_0))^{-1/4}$.

На рис. 2.5 представлена зависимость числа образующихся центров кристаллизации N^* от начального переохлаждения расплава ΔT_0 , рассчитанная для никеля. Из рисунка видно, что с увеличением начального переохлаждения число центров кристаллизации, образующихся в течение всего процесса растёт (значит, средний размер кристаллических зерен в затвердевшем материале уменьшается), чего и следовало ожидать. Теория Колмогорова справедлива только при больших переохлаждениях, когда процесс кристаллизации близок к изотермическому.

Представленная модель может быть обобщена и на случай постепенного создания метастабильного состояния. Пусть некий выделенный объем расплава V_0 охлаждают со скоростью $q = -\dot{T}$. Запишем уравнение, отражающее условие появления в объеме хотя бы одного зародыша новой фазы: $V_0 \int_{T_{\text{mel}}}^{T_0} (J/q) dT \simeq 1$, здесь T_0 — температура, при которой начинается интенсивный фазовый переход. Ввиду скоротечности стадии нуклеации можно считать, что образование основного числа зародышей происходит именно при температуре T_0 , как если бы расплав охладили до этой температуры мгновенно. Тем самым, описание стадии нуклеации существенно упрощается. Однако, при моделировании дальнейшего фазового перехода факторы, отвечающие за изменение метастабильности, должны быть учтены. Интересно отметить тот факт, что число центров кристаллизации, а следовательно, и размер кристаллических зерен в затвердевшем материале, зависят не только от скорости охлаждения, но также и от объема расплава. Так, при увеличении скорости охлаждения и уменьшении объема расплава попадает в область более глубоких переохлаждений, что ведет к образованию большего числа центров кристаллизации, а следовательно, к меньшему размеру зерен в затвердевшем материале. Это находит подтверждение в многочисленных экспериментах.

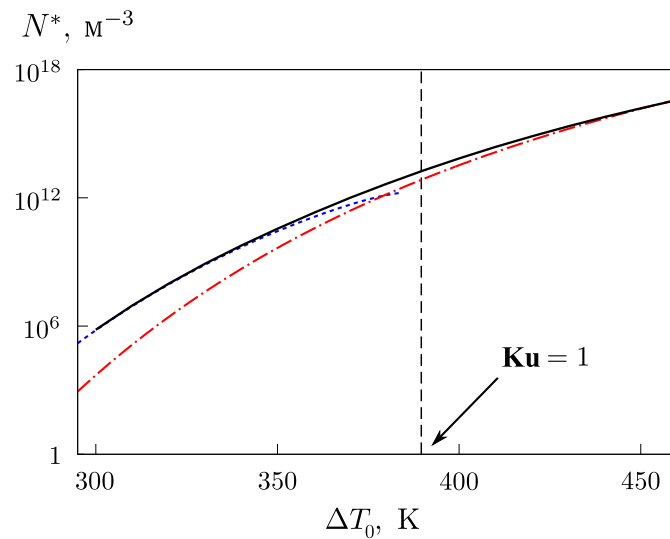


Рисунок 2.5 — Зависимость числа образующихся центров кристаллизации N^* от начального переохлаждения расплава ΔT_0 : сплошная линия — численное решение системы (2.25)–(2.27); пунктирная линия — асимптотическое решение (2.33); штрихпунктирная линия — теория Колмогорова (2.24).

Таким образом, предложенная модель позволяет найти как время нуклеации, что само по себе является нетривиальной задачей, и в классических работах никак не решается, так и конечное число образующихся зародышей, а следовательно, и размер кристаллических зерен в затвердевшем материале.

2.3 Выводы по главе 2

Предложена неравновесная нестационарная модель роста сферического кристалла в переохлажденном расплаве. Модель корректно учитывает эффект прогрева расплава вблизи межфазной поверхности, что в значительной степени влияет на скорость его роста. Найдено новое аналитическое решение задачи в условиях сильной нестационарности процесса и при больших отклонениях от равновесия. Показано, что решения, полученные ранее другими авторами в квазистационарном приближении, справедливы лишь при сравнительно малых начальных переохлаждениях расплава и являются частным случаем найденного в работе решения. Показано, что для исходных переохлаждений, меньших теплового эффекта превращения (в случае, когда число Кутателадзе больше единицы), со временем на фронте кристаллизации устанавливается равновесие, при этом решение задачи становится автомодельным. При переохлаждениях, больших этого, кристалл на протяжении всего времени растет в существенно неравновесных условиях. Исследовано влияние усадки вещества на скорость роста кристалла.

Сформулирована кинетическая модель объемной кристаллизации переохлажденного расплава, корректно учитывающая изменение степени метастабильности материнской фазы в процессе зарождения и роста центров новой фазы. Модель применима как для случая мгновенного

(при бесконечно быстром охлаждении расплава до заданной температуры), так и постепенного (при конечной скорости охлаждения расплава) создания переохлаждения.

Построена замкнутая система интегро-дифференциальных уравнений, полностью описывающая кинетику рассматриваемого процесса. Отличительной особенностью предложенной модели является выделение в объеме кристаллизующегося расплава «запрещенных» зон, нуклеация новых зародышей в которых подавлена, что обусловлено формированием вокруг кристаллов в процессе их роста прогретых областей (температурных погранслоев), частота нуклеации в которых значительно меньше, чем вдали от них. Суммарная динамика трансформации этих областей позволяет найти как время нуклеации, что само по себе является нетривиальной задачей и в классических работах никак не решается, так и зависимость доли кристаллической фазы от времени, скорость образования и конечное число центров кристаллизации. Последнее в значительной степени определяет морфологию затвердевшего материала.

Глава 3. Кавитация расплавов в процессе кристаллизации

3.1 Механизм кавитации, обусловленный усадкой вещества в процессе затвердевания

3.1.1 Теоретическая модель процесса

Как уже было сказано во введении, явление кавитации жидкости, заключающееся в зарождении и росте в объеме жидкости парогазовых пузырьков, зачастую связано с ее объемным растяжением. Интенсивность кавитационных процессов при этом зависит от величины растягивающего напряжения (отрицательного давления), предшествующего зарождению центров кавитации, которое, в свою очередь, прямо пропорционально относительному растяжению жидкости:

$$\Delta p = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta V_l}{V_l}, \quad (3.1)$$

где ΔV_l — изменение исходного объема жидкости при ее растяжении; V_l — объем жидкости; β — коэффициент объемного растяжения.

В работе [12] показано, что предельное растяжение Δp^* , при котором жидкость начинает интенсивно кавитировать, с приемлемой для практических оценок точностью может быть найдено с помощью теории гомогенной нуклеации:

$$\Delta p^* \simeq - \left(\frac{16\pi\sigma_{lg}^3}{3k_B T \ln\{N_m B_{cav}/J_{cav}\}} \right)^{1/2}, \quad (3.2)$$

где J_{cav} — частота зарождения центров кавитации, которая будет определена ниже.

Однако, как показывают эксперименты, предельные растяжения жидкости как правило значительно меньше данной величины. Это связано с тем, что реальные жидкости всегда содержат микронеоднородности в виде микропузырьков свободного газа и твердых микрочастиц, объемная концентрация которых оценивается различными авторами от 10^8 до 10^{14} м^{-3} . Естественно, все эти микрочастицы (по сути являющиеся гетерогенными центрами) играют роль ядер кавитации. И если в механике твердого тела процесс разрушения начинается с зарождения дефектов, то в жидкости дефекты структуры существуют изначально. Это означает, что кавитация реальных жидкостей как правило носит гетерогенный характер.

Однако чисто гетерогенное зарождение наблюдается только в том случае, если жидкость подвергается сравнительно медленному растяжению. С увеличением скорости растяжения (что переводит жидкость в процессе нагрузки в область более глубоких метастабильных состояний), вероятность появления в объеме гомогенных зародышей существенно возрастает. В конечном счете вклад гомогенной составляющей в суммарный процесс зародышеобразования становится преобладающим. Гетерогенное зарождение при этом по-прежнему существует, однако его интенсивность становится значительно меньше гомогенного. Это связано с тем, что хотя работа

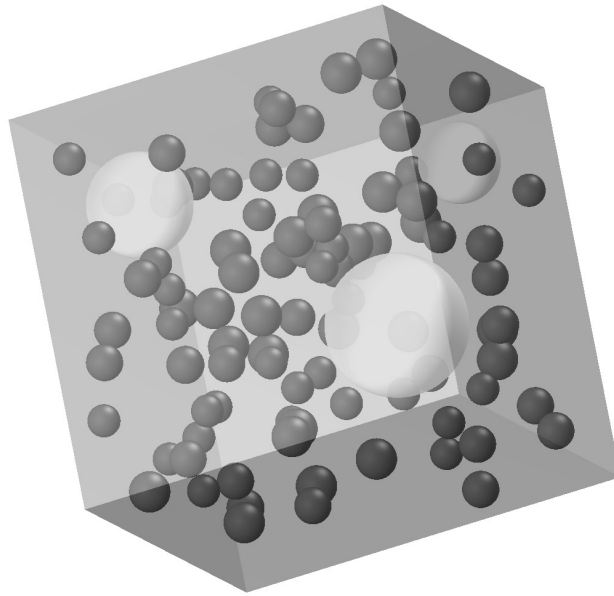


Рисунок 3.1 — Схематическое изображение процесса кавитации расплава при его объемной кристаллизации: черные шарики — кристаллы; белые шарики — пузырьки.

образования критического зародыша при гомогенном зарождении и больше, чем при гетерогенном, число потенциальных центров гомогенного зародышеобразования на порядки больше, чем гетерогенного.

Явление кавитации наблюдается и при объемной кристаллизации переохлажденных расплавов, что обусловлено усадкой расплава в процессе затвердевания [18]. Естественно, оно имеет место быть только для веществ, плотность твердой фазы которых больше чем жидкой. Усадка ведет к генерации в еще незакристаллизовавшемся расплаве больших отрицательных давлений, и, как следствие, к образованию и росту кавитационных пузырьков. Схематически данный процесс проиллюстрирован на рис. 3.1. Ниже приведена кинетическая модель данного процесса.

Рассмотрим объем расплава, который в начальный момент времени быстро переохладили относительно равновесной температуры фазового перехода. При этом скорость охлаждения настолько велика, что расплав кристаллизуется объемным образом. Будем полагать, что число образующихся центров кристаллизации настолько велико, что характерный объем ячейки, занимаемый одним кристаллом, много меньше всего рассматриваемого объема, и волны декомпрессии, формирующиеся вследствие усадки расплава при затвердевании вокруг большей части растущих центров (за исключением областей, граничащих со свободной поверхностью), за время полной кристаллизации расплава не успевают достигнуть его свободной поверхности (если она, вообще говоря, есть). Это означает, что граница любой выделенной внутри рассматриваемого объема области в течении всего процесса будет неподвижной, т. е. фактически рассматриваемый объем будем считать бесконечным.

Пусть в произвольный момент времени в исходном объеме формируются кристаллическая фаза с объемной долей X и кавитационные пузырьки с объемной концентрацией φ . Объем незакристаллизовавшегося расплава V_l найдем из балансового соотношения:

$$V_l = 1 - X - \varphi. \quad (3.3)$$

Считая, что рассматриваемый объем в процессе не меняется (его границы неподвижны), из закона сохранения массы найдем растяжение расплава

$$\Delta V_l = kX - k_g\varphi, \quad (3.4)$$

где $k = \rho_s/\rho_l - 1$ — коэффициент усадки; $k_g = 1 - \rho_g/\rho_l \simeq 1$; ρ_s, ρ_l — плотность твердого и жидкого состояния вещества соответственно; ρ_g — плотность паров расплава. Подставляя (3.3) и (3.4) в (3.1), получим значение отрицательного давления, возникающего в объеме расплава в процессе его кристаллизации и кавитации:

$$\Delta p = -\frac{1}{\beta} \frac{kX - k_g\varphi}{1 - X - \varphi}. \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.4) легко получить значение объемной концентрации пузырьков φ^f в момент времени, когда кристаллизация расплава прекращается. В этом случае растяжение расплава становится равным нулю, и если конечная доля образовавшейся в объеме кристаллической фазы равна X^f , то $\varphi^f = (k/k_g)X^f$. В общем случае значение X^f определяется условиями конкретной задачи. Так, если процесс кристаллизации протекает адиабатически (при этом расплав изначально должен быть переохлажден относительно равновесной температуры плавления T_{mel}), то X^f непосредственно связано с начальным переохлаждением расплава $\Delta T^i = T_{mel} - T^i$: $X^f = \mathbf{Ku}^{-1}$ (см. параграф 2.2), где $\mathbf{Ku} = L/(c_l\Delta T^i)$ — критерий Кутателадзе; L — удельная теплота плавления; c_l — теплоемкость расплава. В случае, если расплав полностью кристаллизуется, значение конечной доли кристаллической фазы, очевидно, определяется выражением $X^f = 1 - \varphi^f$, а следовательно $\varphi^f = k/(k + k_g)$.

Заметим, что если значение объемной концентрации φ^f и может быть получено непосредственно из уравнения материального баланса, то для нахождения числа и размера образующихся кавитационных включений требуется привлечение кинетической теории фазовых превращений, как для процесса кристаллизации, так и для процесса кавитации.

Для описания объемной кристаллизации расплава будем считать, что на его границе осуществляется постоянный теплоотвод так, что если бы не было тепловыделения, обусловленного фазовым переходом, расплав охлаждался бы с постоянной скоростью $q = -dT/dt = \text{const}$. При этом его температура до начала фазового перехода в любой момент времени однородна. Такое допущение, конечно же, модельно. В реальных процессах закалки в объеме расплава всегда существует некоторый температурный градиент. Однако, если рассматривать закалку микрообъемов, то в ряде случаев (все зависит от конкретной задачи) этот градиент не так велик, и им можно пренебречь (например, при охлаждении микрослоя расплава на массивной подложке в случае, когда относительная тепловая активность материалов подложки и расплава мала). В противном случае, необходимо решать конкретную сопряженную задачу теплообмена расплава с окружающей средой и разбивать расчетную область на ячейки с однородной (и усредненной по ячейке) температурой.

Как было показано в главе 2, тепловыделение существенно меняет всю картину процесса кристаллизации, и игнорировать его нельзя. Для описания кинетики кристаллизации переохлажденного расплава воспользуемся кинетическими уравнениями, описывающими зависимость

доли кристаллической фазы X и числа центров кристаллизации N_{cr} в единице объема вещества от времени t , приведенными в параграфе 2.2:

$$X(t) = \int_0^t J_{cr} (1 - X_T(\tau) - \varphi(\tau)) V_{cr}(t - \tau) d\tau; \quad (3.6)$$

$$N_{cr}(t) = \int_0^t J_{cr} (1 - X_T(\tau) - \varphi(\tau)) d\tau, \quad (3.7)$$

где $J_{cr} = N_m B_{cr} \exp\left(-\frac{W_{cr}^*}{k_B T}\right) + \sum_n N_{hn} B_{cr} \exp\left(-\frac{W_{cr}^* \psi(\theta_{crn})}{k_B T}\right)$ — частота нуклеации зародышей кристаллизации, которая состоит из гомогенной (первый член) и гетерогенной (второй член) составляющих (суммирование ведется по всем гетерогенным частицам в единице объема); k_B — постоянная Больцмана; T — температура расплава; N_m — число молекул в единице объема расплава; B_{cr} — кинетический коэффициент; $W_{cr}^* = 16\pi\sigma_{ls}^3 T_{mel}^2 / (3\rho_s^2 L^2 \Delta T^2)$ — работа образования критического зародыша кристаллизации в гомогенном процессе; $\Delta T = T_{mel} - T$ — переохлаждение расплава; σ_{ls} — поверхностное натяжение на границе расплав–кристалл; N_h — число молекул на поверхности гетерогенной частицы; $\psi(\theta) = (1/4)(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)$; θ_{cr} — угол смачивания поверхности гетерогенной частицы (в данном случае — равновесный краевой угол на линии контакта гетерогенная частица–расплав–кристалл); $V_{cr} = (4\pi/3)R_{cr}^3$ — объем кристалла; R_{cr} — радиус кристалла; X_T — объем «запрещенной области» в единице объема вещества (суммарный объем температурных погранслоев, формирующихся вокруг кристаллов), зарождение новых центров кристаллизации в которой подавлено.

Зависимость $X_T(t)$ определяется из следующего интегрального уравнения

$$X_T(t) = \int_0^t J_{cr} (1 - X_T(\tau) - \varphi(\tau)) V_T(t - \tau) d\tau, \quad (3.8)$$

где $V_T = (4\pi/3)r_T^3$ — объем «запрещенной области» вокруг кристалла, зародившегося в момент времени τ ; r_T — толщина температурного погранслоя, которая определяется из условия равенства характерных времен ожидания появления нового зародыша в ячейке вокруг выделенного кристалла при ступенчатой и реальной зависимостях частоты нуклеации от расстояния от кристалла.

Уравнения (3.6)–(3.8) несколько модифицированы по сравнению с уравнениями (2.25)–(2.27). В них учтено формирования в объеме расплава кавитационных пузырьков, зарождения новых центров кристаллизации в которых физически невозможно. Фигурирующую в них зависимость скорости роста кристалла от переохлаждения расплава определим согласно результатам параграфа 2.1.

Отметим, что в работе рассматриваются механизмы как гомогенной, так и гетерогенной кристаллизации. Учет последней не составляет больших трудностей, если имеется полная информация о характере присутствующих в расплаве примесных частиц и инородных поверхностей. Забегая вперед отметим, что расплав интенсивно кавитирует тогда, когда в его объеме реализуются большие отрицательные давления, которые могут быть достигнуты только при

больших скоростях роста кристаллической фазы. Это происходит, если расплав кристаллизуется при больших переохлаждениях, которые, в свою очередь, достигаются только при больших скоростях охлаждения. В этом случае вклад гомогенной составляющей в суммарный процесс кристаллизации становится преобладающим. Однако, это не означает, что гетерогенного зарождения при таких условиях вообще нет. Как раз таки наоборот, все гетерогенные частицы рано или поздно становятся центрами кристаллизации (при этом гетерогенная нуклеация начинается при меньших переохлаждениях, чем гомогенная, т. е. раньше гомогенной), однако их количество, в силу ограниченного числа гетерогенных частиц, оказывается существенно меньше количества центров, появляющихся в объеме расплава в результате гомогенной нуклеации. Поэтому влияние гетерогенной нуклеации на суммарный процесс кристаллизации в данном случае не велико.

Однако, при моделировании дальнейшего процесса кавитации, учет всех этих нюансов необходим, так как, очевидно, характер присутствующих в расплаве гетерогенных центров должен оказывать существенное влияние на процесс зарождения и роста кавитационных зародышей. Так, к моменту времени, когда в расплаве возникают критические растягивающие напряжения, ведущие к нуклеации зародышей кавитации (а это происходит тогда, когда доля кристаллической фазы в объеме уже достаточно велика, и процесс нуклеации новых зародышей кристаллизации, который протекает в очень узком временном интервале, давно прекратился), инородные гетерогенные частицы оказываются поглощенными зародившимися на них кристаллами, а следовательно, гетерогенная нуклеация зародышей кавитации в данном случае происходит только на поверхностях образовавшихся кристаллов. Иными словами, гетерогенные частицы, изначально находящиеся в объеме расплава можно исключить из рассмотрения, так как на процесс кристаллизации их наличие практически не оказывает влияния, а для процесса кавитации их фактически нет. Это также можно сделать, если рассматривать процесс кристаллизации микрообъемов расплава, где вероятность обнаружения гетерогенных частиц (а также начальных микропузырьков), предельно мала.

С учетом вышеизложенного, зависимость объемной концентрации кавитационных пузырьков от времени найдем из следующего соотношения

$$\varphi(t) = N_{cav}^i V_{cav}(t) + \int_0^t J_{cav}(\tau)(1 - X(\tau) - \varphi(\tau)) V_{cav}(t - \tau) d\tau, \quad (3.9)$$

где N_{cav}^i — начальное число микропузырьков в единице объема расплава; $J_{cav} = N_m B_{cav} \exp\left(-\frac{W_{cav}^*}{k_B T}\right) + \sum_n N_{hn} B_{cav} \exp\left(-\frac{W_{cav}^* \psi(\theta_{cavn})}{k_B T}\right)$ — частота нуклеации зародышей кавитации, которая состоит из гомогенной (первый член) и гетерогенной (второй член) составляющих (суммирование ведется по всем гетерогенным частицам в единице объема); B_{cav} — кинетический коэффициент; $W_{cav}^* = 16\pi\sigma_{lg}^3/(3k_g^2\Delta p^2)$ — работа образования критического зародыша кавитации в гомогенном процессе; σ_{lg} — поверхностное натяжение на границе расплав–газ; N_h — число молекул на поверхности гетерогенной частицы; θ_{cav} — угол смачивания поверхности гетерогенной частицы (в данном случае — равновесный краевой угол на линии контакта гетерогенная частица — расплав — газ); $V_{cav} = (4\pi/3)R_{cav}^3$ — объем кавитационного пузырька; R_{cav} — радиус кавитационного пузырька. Первый член в уравнении (3.9) отвечает

за изменение объемной концентрации вследствие роста микропузырьков, которые изначально содержатся в расплаве, второй — за счет флуктуационного образования и роста новых центров кавитации.

В формуле (3.9) учтено формирование в контрольном объеме области, занятой кристаллической фазой, нуклеация зародышей кавитации в которой невозможна. Еще раз отметим, что под гетерогенными частицами в рассматриваемой задаче следует понимать образовавшиеся в объеме кристаллы (к моменту начала процесса нуклеации зародышей кавитации). При этом будем считать, что если на кристалле зародился хотя бы один кавитационный пузырек, вследствие того, что скорость роста пузырьков существенно превосходит скорость роста кристаллов, кристалл, на котором образовался пузырек, очень быстро окажется внутри этого пузырька, и рост кристалла приостанавливается. Этот факт учитывается в расчетах при описании процесса суммарной кристаллизации.

Заметим, что частота нуклеации кавитационных зародышей J_{cav} в формуле (3.9) зависит от текущего отрицательного давления в среде (если давление положительное, то нуклеации зародышей не происходит). Последнее, в свою очередь, зависит от доли кристаллической фазы и объемной концентрации пузырьков (3.5). Так как на рассматриваемых временах динамические процессы протекают значительно быстрее тепловых, поле растягивающих напряжений, формирующееся в объеме расплава, будем считать однородным в любой момент времени. Это предположение может быть подтверждено простой оценкой времени распространения волны декомпрессии между соседними кристаллами, которое оказывается много меньше характерного времени всего рассматриваемого процесса.

Динамику пульсирующего кавитационного пузырька под действием внешнего давления опишем с помощью уравнения Рэлея–Плессета:

$$R_{cav}\ddot{R}_{cav} + (3/2)\dot{R}_{cav}^2 = \rho_l^{-1}(\Delta p - 2\sigma_{lg}/R_{cav}) - (4\nu_l/R_{cav})\dot{R}_{cav},$$

где ν_l — кинематическая вязкость расплава.

Зная динамику изменения давления, можно найти число кавитационных пузырьков, образующихся флуктуационным образом в единице объема за время t . Прибавив к нему число начальных пузырьков, получим

$$N_{cav}(t) = N_{cav}^i + \int_0^t J_{cav}(\tau)(1 - X(\tau) - \varphi(\tau)) d\tau,$$

где N_{cav} — суммарное число пузырьков в единице объема. Отметим, что число новых центров кавитации будет существенным, если роста начальных пузырьков не будет хватать для того, чтобы снять растущее в расплаве в процессе его кристаллизации напряжение, которое, превысив критическое значение (3.2), приведет к интенсивной нуклеации новых центров кавитации. Если же начальные пузырьки исключить из рассмотрения (например, исследуя кристаллизацию чистых расплавов), то кавитация расплава неизбежна (если брать во внимание случай непрерывного его охлаждения).

Найдя число пузырьков N_{cav}^f в единице объема к моменту окончания кристаллизации, можно найти их средний размер $\bar{R}_{cav}^f$ в затвердевшем материале, а также их функцию распределения

по размерам $f(R_{cav})$:

$$\bar{R}_{cav}^f = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{\varphi^f}{N_{cav}^f} \right)^{1/3}; \quad f(R_{cav}) = N_{cav}^{f-1} \left(\frac{dN_{cav}}{dR_{cav}} \right).$$

Представленная система уравнений полностью описывает кинетику объемной кристаллизации и кавитации расплава (обусловленную его усадкой в процессе затвердевания), быстро приведенного в переохлажденное состояние.

3.1.2 Результаты расчетов

Ниже представлены результаты расчетов на примере задачи о кавитации кристаллизующихся чистых расплавов металлов: алюминия, меди и никеля. Система приведенных выше уравнений решалась численно.

Скорость охлаждения расплава q варьировалась в пределах от 10^6 до 10^{10} К/с. Данный диапазон скоростей выбран из следующих соображений. Согласно оценкам, приведенным в работе [12], начиная со скоростей охлаждения $\sim 10^6$ К/с для достаточно чистых расплавов вклад гомогенной составляющей в суммарный процесс кристаллизации становится преобладающим. В этом случае можно заведомо абстрагироваться от присутствующих в расплаве примесных частиц, что существенно сужает число свободных параметров задачи. При скоростях охлаждения, больших 10^{10} К/с, возможна аморфизация металлических расплавов [40]. Это выходит за рамки поставленной задачи. Поэтому скорости, большие данных, здесь не рассматриваются.

На рис. 3.2 представлены зависимости средней температуры расплава T и доли кристаллической массы X от времени. Ниже, где это не будет оговорено специально, задача решается для расплава алюминия; скорость охлаждения $q = 10^8$ К/с. Видно, что на начальном этапе расплав охлаждается с постоянной (заданной) скоростью, при этом его переохлаждение постепенно увеличивается. С увеличением переохлаждения стремительно растет и вероятность появления в объеме расплава зародышей кристаллической фазы. Наступает момент (при достижении некоего «критического» переохлаждения, которое тем больше, чем больше скорость охлаждения расплава; для рассматриваемой скорости охлаждения оно составляет ~ 170 К), когда процесс образования этих зародышей принимает лавинообразный характер. Это связано с очень сильной, экспоненциальной зависимостью частоты нуклеации от переохлаждения. В процессе своего роста образовавшиеся на начальном этапе зародыши очень быстро снимают переохлаждение (из-за выделения скрытой теплоты фазового перехода), в связи с чем скорость образования новых зародышей стремительно уменьшается и достаточно быстро становится равной нулю. Т. е., процесс зарождения новых центров кристаллизации происходит в очень узком интервале времени (для данной скорости охлаждения — за доли микросекунды). Последующий же рост кристаллической массы большую часть времени идет за счет роста уже образовавшихся центров. Здесь необходимо отметить одну особенность. Со временем скорость роста кристаллической массы dX/dt уменьшается. Это связано с тем, что на начальном этапе процесс кристаллизации идет

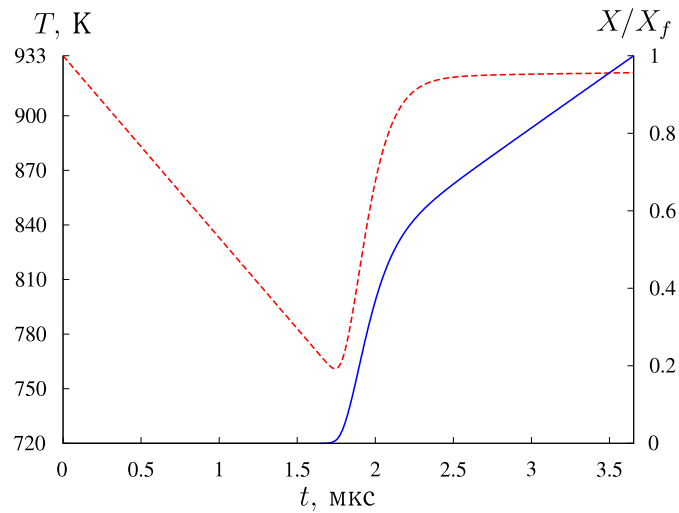


Рисунок 3.2 — Зависимости средней температуры расплава T (штриховая линия) и доли кристаллической массы X (сплошная линия) от времени.

при больших переохлаждениях, достигнутых на стадии охлаждения расплава до момента образования зародышей. В процессе фазового перехода переохлаждение расплава уменьшается, а следовательно, уменьшается и скорость роста кристаллической массы (так как скорость роста кристаллов прямо пропорциональна переохлаждению расплава). В результате, в расплаве устанавливается переохлаждение, при котором интенсивность тепловыделения равна интенсивности теплоотвода, и скорость роста кристаллической массы (фактически определяемой теплоотводом) становится постоянной.

Когда доля кристаллической массы в объеме достигает определенных значений, при которых отрицательные давления в расплаве становятся больше критических (для алюминия при $X \sim 0.4$), начинается интенсивная его кавитация. Процесс зарождения центров кавитации по природе своей схож с процессом зарождения центров кристаллизации. На начальной стадии происходит лавинообразное (спонтанное) зарождение кавитационных пузырьков, которые в процессе своего роста быстро снимают возникшее на данный момент времени в расплаве напряжение, и нуклеация новых центров кавитации прекращается. Т. е., процесс зарождения центров кавитации, как и кристаллизации, происходит в очень узком интервале времени. Дальнейшая эволюция кавитирующего расплава определяется динамикой роста образовавшихся на начальной стадии пузырьков. Отметим, что процесс нуклеации зародышей кавитации протекает гораздо позже, чем процесс нуклеации зародышей кристаллизации. Это связано с тем, что для того, чтобы достичь требуемых для возникновения кавитации отрицательных давлений, необходимо образование значительной доли кристаллической массы. А это происходит тогда, когда нуклеация зародышей кристаллизации уже давно прекратилась, и фазовый переход идет за счет роста изначально образовавшихся центров. Что касается влияния гетерогенного образования зародышей кавитации на общую картину процесса, то, как показали расчеты, оно не значительно, т. к. суммарное число центров кавитации, образующихся в процессе с учетом и без учета гетерогенного зародышеобразования, оказывается примерно равным.

Еще один момент, на который стоит обратить внимание — это влияние кавитации на процесс кристаллизации. Как было отмечено выше, при гетерогенном зарождении кавитационных

пузырьков на кристаллах, в кинетических уравнениях последние должны быть исключены из общего числа центров кристаллизации, определяющих скорость роста кристаллической массы (что должно привести к уменьшению этой скорости). Это связано с тем, что кристаллы, ставшие центром зарождения пузырьков, очень быстро захватываются этими пузырьками и в результате перестают расти. Однако, как показывают расчеты, число образующихся в процессе центров кристаллизации существенно превосходит число пузырьков (см. ниже), а следовательно, влияние описанного эффекта незначительно.

Рис. 3.3 иллюстрирует эволюцию кавитационных пузырьков во времени $R_{cav}(t)$, зародившихся в различные моменты времени. Из рисунка видно, что под действием непрерывно создаваемого при кристаллизации в расплаве растягивающего напряжения происходит их пульсационный рост. Такое поведение типично для рэлеевских пузырьков и связано со следующим. По мере своего роста пузырьки постепенно снимают накопившееся на данном этапе в расплаве напряжение. Наступает момент времени, когда оно становится равным нулю. Пузырьки при этом по инерции проскакивают положения равновесия. Далее они растут замедленно (при этом давление в расплаве увеличивается) до тех пор, пока скорость их роста не станет равной нулю. После чего они начинают схлопываться, опять проскакивают положение равновесия и т. д. Надо отметить, что вязкость расплавов металлов вблизи температуры плавления по порядку величины близка к вязкости воды, и инерционные члены в уравнении Рэлея играют существенную роль. Однако, не все пузырьки, образующиеся флуктуационным образом, дорастают до макро-размеров. Это происходит с пузырьками, зародившимися лишь на начальной стадии процесса (рис. 3.3, кривые 1, 2). Пузырьки, зародившиеся на более поздних временах, хоть и дорастают до значительных размеров, но в конечном итоге схлопываются полностью (рис. 3.3, кривая 3). Это наглядно иллюстрирует рис. 3.4, на котором приведена зависимость числа кавитационных пузырьков N_{cav} и давления в расплаве P от времени. Как видно из рисунка, нуклеация новых центров кавитации происходит только на начальной стадии процесса, когда отрицательное давление в расплаве максимально. Быстрый рост образовавшихся пузырьков приводит к пульсациям давления, при этом в моменты времени, когда давление положительно, часть из этих пузырьков полностью схлопывается. Ступенчатообразное поведение функции $N_{cav}(t)$, очевидно, напрямую связано с этими пульсациями и фактически «отслеживает» их. Некоторое запаздывание момента начала исчезновения пузырьков относительно времени установления в расплаве положительного давления связано с конечным временем схлопывания конкретного пузырька. Итоговое же число жизнеспособных пузырьков стремится к определенному значению.

На рис. 3.5 представлены зависимости доли кристаллической массы X и объемной концентрации кавитационных пузырьков φ от времени. Как видно из рисунка, кавитация расплава начинается с некоторым запаздыванием по отношению к процессу кристаллизации (причины этого запаздывания описаны выше). Зависимость объемной концентрации пузырьков от времени, очевидно, имеет тот же характер, что и зависимость от времени размера произвольно выбранного жизнеспособного пузырька. В начале она испытывает большие пульсации относительно своего равновесного значения (на рисунке оно показано штриховой линией), отвечающего нулевому растяжению расплава, которые в дальнейшем постепенно затухают. Иными словами, кавитирующий расплав представляет собой нелинейный затухающий осциллятор с вынужда-

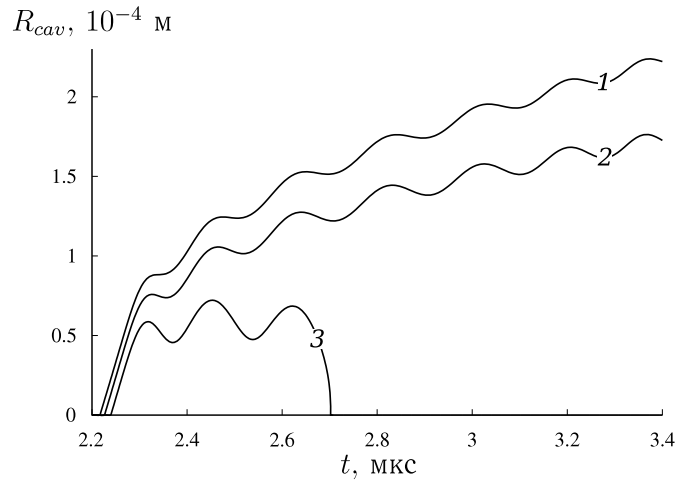


Рисунок 3.3 — Эволюция кавитационных пузырьков, зародившихся в различные моменты времени.

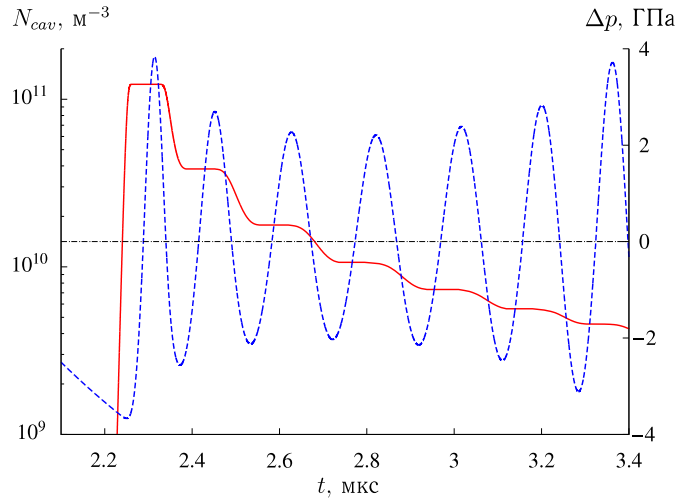


Рисунок 3.4 — Зависимости давления P (штриховая линия) и числа кавитационных центров N_{cav} (сплошная линия) от времени.

ющей силой, которая обусловлена процессом кристаллизации. При этом затухание связано не вязкостью расплава, как это может показаться на первый взгляд, а с увеличением «жесткости» системы вследствие уменьшения объема расплава при кристаллизации (3.1). Из рис. 3.5 видно, что конечная объемная концентрация кавитационных включений в затвердевшем материале равна $\varphi^f \simeq 5.2\%$. Как уже было сказано в постановке задачи, она может быть найдена и из балансовых соотношений.

На рис. 3.6 представлена функция распределения кавитационных пузырьков по размерам $f(R_{cav})$ в различные моменты времени (при одинаковом давлении), нормированная на текущее число пузырьков: 1 — к моменту окончания нуклеации; 2 — в промежуточный момент времени; 3 — к моменту полной кристаллизации расплава. Пунктирными линиями показаны их средние значения $\bar{R}_{cav}$ (полученные из средних объемов). Как видно из рисунка, к моменту окончания нуклеации функция распределения имеет достаточно узкую ширину, что еще раз подтверждает тот факт, что процесс зародышеобразования происходит на очень малом временном интервале.

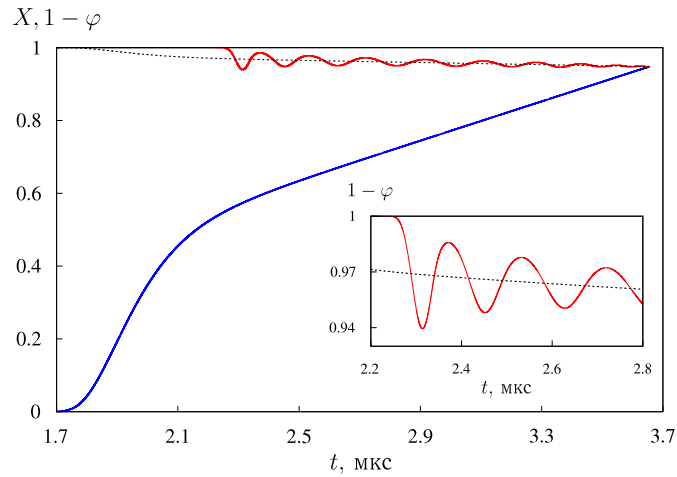


Рисунок 3.5 — Зависимости доли кристаллической массы X и объемной концентрации кавитационных пузырьков φ (штриховая линия отвечает ее равновесному значению) от времени.

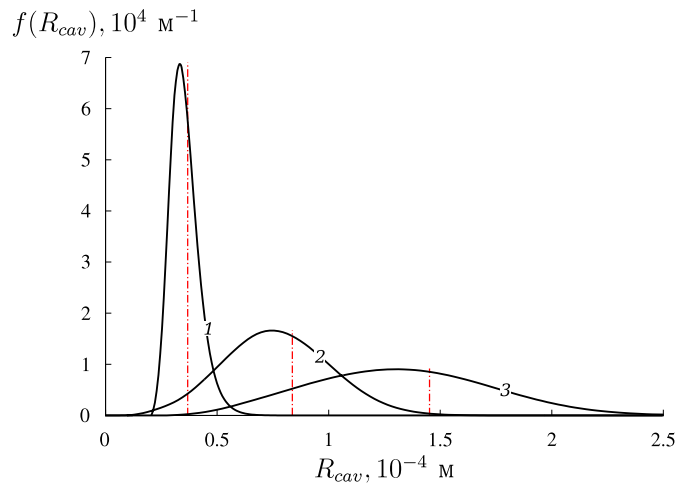


Рисунок 3.6 — Функция распределения кавитационных пузырьков по размерам в различные моменты времени; пунктирными линиями показаны их средние значения.

В дальнейшем ширина функции распределения увеличивается. Это связано с тем, что пузырьки, образовавшиеся раньше, в среднем растут быстрее пузырьков, образовавшихся позже.

На рис. 3.7 представлены зависимости среднего размера кристаллических зерен $\bar{R}_{cr}$ (а) и образующихся в процессе кавитационных включений $\bar{R}_{cav}$ (б) к моменту окончания кристаллизации от скорости охлаждения расплава q . Расчеты проводились для алюминия (1), меди (2) и никеля (3). Из рис. 3.7, а видно, что с увеличением скорости охлаждения размер кристаллических зерен в затвердевшем материале уменьшается. Это связано с тем, что при больших скоростях охлаждения расплав попадает в область больших переохлаждений, где скорость образования зародышей кристаллизации выше, а следовательно, во всем процессе их образуется больше. При больших переохлаждениях, увеличивается и скорость роста кристаллической массы, от которой напрямую зависит величина возникающего в расплаве растягивающего напряжения, определяющего число зарождающихся в процессе центров кавитации. Поэтому, с увеличением скорости охлаждения размер образующихся кавитационных включений также уменьшается (рис. 3.7, б). Интересно отметить, что зависимости $\bar{R}_{cr}(q)$ и $\bar{R}_{cav}(q)$ близки к линейным. Различие этих зави-

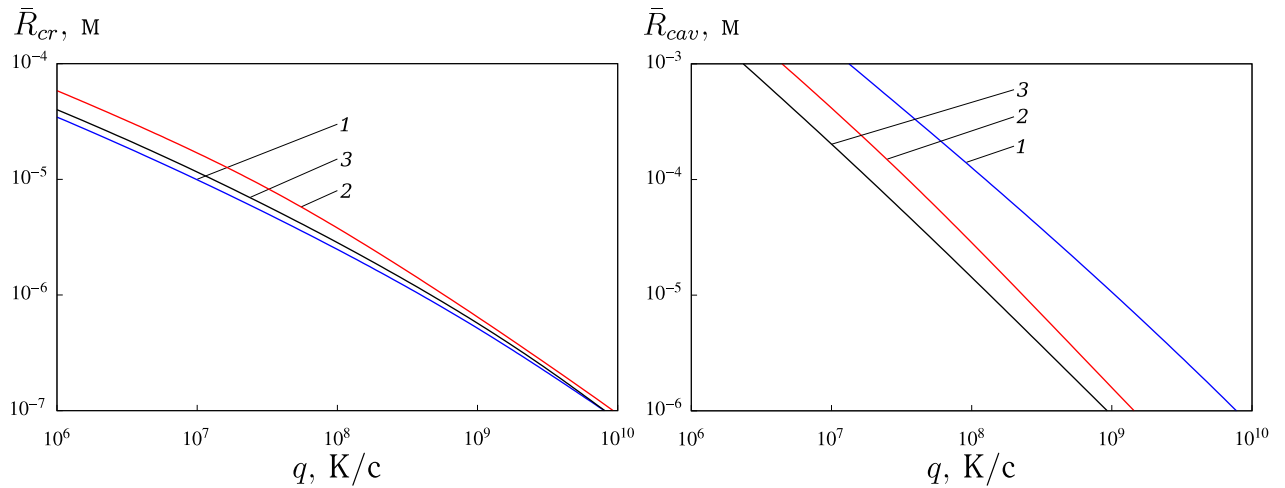


Рисунок 3.7 — Зависимости среднего размера кристаллических зерен (а) и кавитационных включений (б) в затвердевшем материале от скорости охлаждения расплава q для различных металлов: 1 — алюминия; 2 — меди; 3 — никеля.

симостей для разных металлов, очевидно, обусловлено различием их теплофизических и кинетических свойств. Основным параметром, в значительной степени определяющим скорость зарождения центров кристаллизации, является поверхностное натяжение на границе расплав–кристалл σ_{ls} . Чем больше его значение, тем при больших переохлаждениях расплав кристаллизуется (при тех же скоростях охлаждения), а следовательно, размер кристаллических зерен в затвердевшем материале должен быть меньше. Однако, из-за того, что характерное время нуклеации при увеличении переохлаждения уменьшается (в связи с увеличением скорости роста кристаллической массы), различие в конечных размерах кристаллических зерен для разных материалов получается не большое. Скорость зарождения центров кавитации также сильно зависит от поверхностного натяжения (в данном случае на границе расплав–газ σ_{lg}). Однако, в рассматриваемой задаче процесс кавитации по большому счету определяется скоростью кристаллизации, которая для разных материалов может существенно отличаться.

Еще раз подчеркнем, насколько сильно скорость охлаждения влияет на конечную микроструктуру затвердевшего материала, в значительной мере определяющую его механические, электрические и др. свойства. Так, при увеличении скорости охлаждения на порядок, на порядок уменьшается и размер кристаллических зерен, и размер кавитационных включений. Этот эффект наблюдается и в экспериментах [56–60].

К сожалению, провести количественное сравнение результатов расчета с экспериментом на данном этапе крайне сложно, т. к. в реальных процессах при затвердевании расплавов температурное поле в них как правило существенно неоднородно (а скорость охлаждения не постоянна), и для получения необходимой информации в каждом конкретном случае требуется решить соответствующую сопряженную задачу теплообмена расплава с окружающей средой (как это, например, сделано в работе [40] при описании процесса объемной кристаллизации микрослоя расплава на массивной подложке). Сейчас же можно констатировать лишь качественное соответствие полученных результатов с опытными данными.

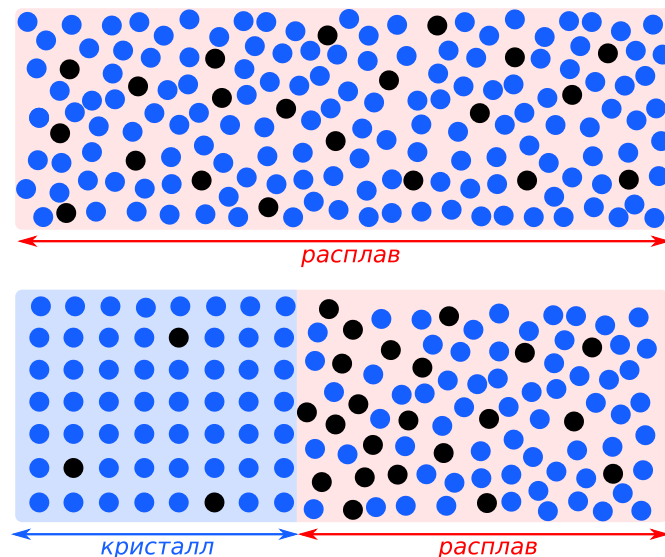


Рисунок 3.8 — Схематическое изображение сегрегации растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации (черные точки символизируют молекулы растворенного газа, синие точки — молекулы вещества расплава/кристалла).

В заключение отметим, что представленная в работе модель может быть обобщена на случай кавитации кристаллизующихся газонасыщенных расплавов, что является предметом наших дальнейших исследований.

3.2 Сегрегация растворенного в расплаве газа в процессе кристаллизации

3.2.1 Постановка задачи

Основные уравнения

Рассмотрим задачу о сегрегации растворенного в расплаве газа движущимся фронтом кристаллизации для трех наиболее распространенных геометрий [74;75] (схематически данный процесс изображен на рис. 3.8):

- плоского фронта кристаллизации, когда зарождение кристалла происходит на плоской гетерогенной поверхности (подложке), на которой, как правило, осуществляется теплоотвод;
- цилиндрического, когда зарождение кристалла происходит на прямолинейной нитевидной затравке;
- сферического, когда зарождение кристалла происходит в объеме расплава на субмикронной затравке (примесной частице), либо гомогенным образом.

Зависимость поля концентрации растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации от времени описывается уравнением диффузии, которое, учитывая различные симметрии

рассматриваемой задачи, имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_l \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{x^\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(D x^\alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (3.10)$$

где t — время; x — координата с началом в центре кристаллизации; C — массовая концентрация растворенного в расплаве газа; D — коэффициент диффузии газа в расплаве. Значение коэффициента $\alpha = 0; 1$ и 2 соответствует плоской, цилиндрической и сферической симметриям соответственно.

Отметим, что в уравнении (3.10) фигурирует конвективный член, обусловленный наличием усадки вещества в процессе затвердевания. Усадка ведет к подтеканию расплава к межфазной границе (в случае, если плотность твердой фазы больше, чем жидкой). Скорость расплава v_l находится из уравнения неразрывности и, при условии его несжимаемости, равна: $v_l = -k\dot{X}(X/x)^\alpha$. Здесь X — координата фронта кристаллизации (в начальный момент времени $X = 0$); $\dot{X} = dX/dt$ — скорость роста кристалла; $k = \bar{\rho} - 1$ — коэффициент усадки; $\bar{\rho} = \rho_s/\rho_l$; ρ_s и ρ_l — плотности твердой и жидкой фаз соответственно.

Зависимость координаты фронта кристаллизации X от времени берется из задачи о росте кристалла в переохлажденном расплаве, т. е. в рассматриваемой задаче о сегрегации должна быть задана. Как отмечалось в главе 2, различают два типа кристаллизации. Первый тип — неравновесная, когда скорость роста кристалла определяется кинетикой фазового перехода и является функцией переохлаждения расплава на фронте кристаллизации. В случае, когда это переохлаждение остается постоянным в течении всего процесса, постоянной будет и скорость роста кристалла: $\dot{X} = v_0 = \text{const}$; $X = v_0 t$. Второй тип — равновесная, когда скорость роста кристалла определяется исключительно теплоотводом от межфазной границы (переохлаждение расплава на фронте кристаллизации при этом практически равно нулю). В этом случае скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню из времени: $\dot{X} = \beta_T \sqrt{a/t}$; $X(t) = 2\beta_T \sqrt{at}$, где $\beta_T = \beta_T(\mathbf{Ku})$ — безразмерный коэффициент, являющийся функцией числа Кутателадзе $\mathbf{Ku} = L/(c\Delta T_0)$; a — температуропроводность расплава. Конечно же, реальные процессы кристаллизации подчиняются более сложным законам, однако данные предельные случаи наиболее показательны.

Будем считать, что в начальный момент времени концентрация растворенного в расплаве газа однородна и равна C_0 :

$$(C)_{t=0} = C_0, \quad (3.11)$$

причем $C_s < C_0 < C_l$, где C_s и C_l — растворимость газа в твердой и жидкой фазах соответственно (как правило, $C_s \ll C_l$).

Граничные условия заключаются в следующем. На большом расстоянии от кристалла концентрация растворенного в расплаве газа равна исходной:

$$(C)_{x \rightarrow \infty} = C_0; \quad (3.12)$$

На межфазной границе выполняется условие материального баланса. Для его вывода требуется рассмотреть элементарный акт роста кристалла на интервале времени dt (см. рис. 3.9). В данном

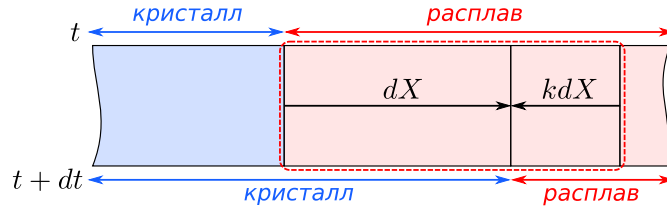


Рисунок 3.9 — Схематическое изображение элементарного акта роста кристалла.

процессе часть газа, растворенного в расплаве, захватывается кристаллом, а оставшаяся часть отводится от фронта кристаллизации посредством молекулярной диффузии:

$$\rho_l(C)_{x=X} (dX + kdX) = \rho_s C_s dX - \rho_l D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=X} dt,$$

или

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=X} = (1 + k) \dot{X} \{ (C)_{x=X} - C_s \}. \quad (3.13)$$

Сформулированная краевая задача (3.10)–(3.13) полностью описывает сегрегацию растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации.

Обезразмеривание и переход к новым переменным

Для анализа записанной системы уравнений введем следующие безразмерные переменные: $\bar{C} = \frac{C - C_0}{C_0 - C_s}$; $\tau = t/t_0$; $\bar{x} = x/x_0$; $\bar{X} = X/x_0$; $\dot{\bar{X}} = d\bar{X}/d\tau = \dot{X}/v_0$; $\chi = \bar{x}/\bar{X}$, где $t_0 = D/v_0^2$ и $x_0 = D/v_0$ — характерное время процесса и характерный размер соответственно. В качестве характерной скорости v_0 выберем характерную скорость роста кристалла. Далее будем также использовать координату, отсчитываемую относительно фронта кристаллизации: $\delta = x - X$; $\bar{\delta} = (\chi - 1)\bar{X}$.

В случае неравновесной кристаллизации, когда скорость роста кристалла постоянна, $\dot{\bar{X}} = 1$; $\bar{X} = \tau$. В случае равновесной кристаллизации, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню от времени, $\dot{\bar{X}} = \beta/\sqrt{\tau}$; $\bar{X} = 2\beta\sqrt{\tau}$, где $\beta = \beta_T \sqrt{\text{Le}}$; $\text{Le} = D/a$ — число Льюиса.

Для анализа рассматриваемого процесса введем еще одну немаловажную величину — толщину формирующегося вблизи фронта кристаллизации диффузионного погранслоя δ_D , которую определим следующим образом. Если считать, что весь газ, вытесненный кристаллом в процессе его роста, «скапливается» в этом слое (при этом концентрация газа в нем однородна и равна концентрации газа на фронте кристаллизации, как если бы зависимость концентрации от координаты имела ступенчатый вид), то, записывая закон сохранения массы газа

$$\rho_l C_0 X^{\alpha+1} (1 + k) = \rho_s C_s X^{\alpha+1} + \rho_l \{ (C)_{x=X} - C_0 \} (x^{\alpha+1} - X^{\alpha+1}),$$

получим

$$\bar{C}(1) = (1 + k) \{ \chi_D^{\alpha+1} - 1 \}^{-1}, \quad (3.14)$$

или

$$\chi_D = (1 + (1 + k) \bar{C}(1)^{-1})^{1/(\alpha+1)}; \quad \bar{\delta}_D = (\chi_D - 1) \bar{X}. \quad (3.15)$$

Перейдем к переменным τ и χ , тем самым сведя краевую задачу (3.10)–(3.13) к задаче с неподвижными границами. В этих переменных задача будет иметь вид:

— уравнение диффузии:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \frac{\dot{\bar{X}}}{\bar{X}} \left(\frac{k}{\chi^\alpha} + \chi \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \chi} + \frac{1}{\bar{X}^2} \frac{1}{\chi^\alpha} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\chi^\alpha \frac{\partial \bar{C}}{\partial \chi} \right); \quad (3.16)$$

— начальное и граничные условия

$$\begin{aligned} (C)_{\tau=0} &= 0; \\ (C)_{\chi \rightarrow \infty} &= 0; \quad - \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \chi} \right)_{\chi=1} = (1 + k) \bar{X} \dot{\bar{X}} \{ (\bar{C})_{\chi=1} + 1 \}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Далее, при анализе полученных результатов сделаем упор на случай плоского фронта кристаллизации. Для случая цилиндрической и сферической симметрий приведем лишь найденные аналитические решения, не иллюстрируя их на графиках, так как для всех трех рассматриваемых геометрий результаты качественно совпадают.

3.2.2 Аналитические решения задачи и анализ полученных результатов

В общем виде сформулированную краевую задачу (3.16), (3.17) можно решить только численно, однако в некоторых частных случаях, рассмотренных ниже, она имеет точные аналитические решения.

Точное решение задачи в случае постоянной скорости роста кристалла

Рассмотрим один из предельных случаев, когда переохлаждение расплава на фронте кристаллизации остается постоянным в течении всего процесса (или какого-либо достаточно продолжительного времени). Следовательно, постоянной будет и скорость роста кристалла: $dX/dt = v_0 = \text{const}$; $X = v_0 t$ (в безразмерном виде: $d\bar{X}/d\tau = 1$; $\bar{X} = \tau$).

Если не учитывать усадку, то задачу логичнее всего было бы решать в переменных τ , $\bar{\delta}$, в которых поверхность фазового перехода неподвижна, как это было сделано в работах [64; 65]. В данных переменных она имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} - \bar{\rho} \frac{d\bar{X}}{d\tau} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{\delta}} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{\delta}^2}; \quad (3.18)$$

$$(\bar{C})_{\tau=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{\delta}} \right)_{\bar{\delta}=0} = -\bar{\rho} \frac{d\bar{X}}{d\tau} ((\bar{C})_{\bar{\delta}=0} + 1); \quad (\bar{C})_{\bar{\delta} \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.19)$$

Введение переменных $\tilde{\tau} = \bar{\rho}^2 \tau$, $\tilde{\delta} = \bar{\rho} \bar{\delta}$ позволяет исключить в явном виде коэффициент $\bar{\rho}$, отвечающий за усадку, из уравнений, описывающих рассматриваемый процесс. Краевая задача (3.18), (3.19) при этом становится идентичной краевой задаче без учета усадки в переменных τ , $\bar{\delta}$. Таким образом, данная замена позволяет учесть усадку без каких-либо дополнительных трудностей.

Далее, делая замену $\bar{C}^* = \bar{C} e^{\tilde{\tau}/4 + \tilde{\delta}/2}$, тем самым исключая из уравнения диффузии (3.18) конвективный член, сведем исходную краевую задачу к следующей

$$\frac{\partial \bar{C}^*}{\partial \tilde{\tau}} = \frac{\partial^2 \bar{C}^*}{\partial \tilde{\delta}^2},$$

$$(\bar{C}^*)_{\tilde{\tau}=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial \bar{C}^*}{\partial \tilde{\delta}} \right)_{\tilde{\delta}=0} = -\bar{C}^*/2 - e^{\tilde{\tau}/4}; \quad (\bar{C}^*)_{\tilde{\delta} \rightarrow \infty} = 0.$$

В данном случае решение задачи может быть получено точно с помощью метода преобразования Лапласа и в переменных τ , $\bar{\delta}$ имеет вид:

$$\bar{C}(\tau, \bar{\delta}) = \bar{\rho} \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp \left(-\frac{\bar{\delta}^2}{4\tau} - \frac{\bar{\rho}\bar{\delta}}{2} - \frac{\bar{\rho}^2\tau}{4} \right) +$$

$$+ \frac{1}{2} (1 - \bar{\rho}\bar{\delta} + \bar{\rho}^2\tau) e^{-\bar{\rho}\bar{\delta}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{\delta}}{2\sqrt{\tau}} - \frac{\bar{\rho}\sqrt{\tau}}{2} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{\delta}}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\bar{\rho}\sqrt{\tau}}{2} \right), \quad (3.20)$$

где $\operatorname{erfc}(x) = \int_x^\infty e^{-z^2} dz$ — дополнительный интеграл ошибок. Анализ полученного решения будет приведен ниже.

Точное решение задачи в случае скорости роста кристалла, обратно пропорциональной квадратному корню из времени

Рассмотрим другой предельный случай, когда переохлаждение расплава на фронте кристаллизации асимптотически стремится к нулю (случай равновесной кристаллизации), а скорость роста кристалла становится обратно пропорциональной квадратному корню из времени.: $dX/dt = \beta_T \sqrt{a/t}$; $X(t) = 2\beta_T \sqrt{at}$, где a — температуропроводность расплава; $\beta_T = \beta_T(\mathbf{Ku})$ — безразмерный коэффициент, являющийся функцией числа Кутателадзе $\mathbf{Ku} = L/(c\Delta T_0)$; L — удельная теплота плавления; c — теплоемкость; ΔT_0 — начальное переохлаждение расплава (в безразмерном виде: $d\bar{X}/d\tau = \beta_0/\sqrt{\tau}$; $\bar{X} = 2\beta_0\sqrt{\tau}$, где $\beta_0 = \beta_T\sqrt{\mathbf{Le}}$; $\mathbf{Le} = D/a$ — число Льюиса).

Как и в предыдущем случае, рассматриваемую задачу удобнее всего решать в переменных τ , $\bar{\delta}$. Оказывается, решение задачи при данном законе роста кристалла автомодельно. Такое решение, только без учета усадки, было получено в работе [65]. Подобный результат можно получить и с учетом усадки. Вводя переменную $\eta = \delta/\sqrt{\tau}$, сведем уравнение диффузии к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$\frac{d^2 \bar{C}}{d\eta^2} + (\eta/2 + \beta_0^*) \frac{d\bar{C}}{d\eta} = 0$$

с граничными условиями

$$\left(\frac{d\bar{C}}{d\eta}\right)_{\eta=0} = -\beta_0^*(\bar{C} + 1); \quad (\bar{C})_{\eta \rightarrow \infty} = 0,$$

где $\beta_0^* = \bar{\rho}\beta_0$ — единственный параметр, включающий коэффициент, отвечающий за усадку, фигурирующий в уравнениях, описывающих рассматриваемый процесс (очевидно, что без учета усадки $\beta_0^* = \beta_0$). Интегрируя данное уравнение, получим:

$$\bar{C}(\eta) = \frac{\sqrt{\pi}\beta_0^* \operatorname{erfc}\{\eta/2 + \beta_0^*\}}{\exp\{-\beta_0^{*2}\} - \sqrt{\pi}\beta_0^* \operatorname{erfc}\{\beta_0^*\}}. \quad (3.21)$$

Анализ полученного решения будет приведен ниже.

Приближенное квазистационарное решение. Плоский фронт кристаллизации

Если принять во внимание тот факт, что концентрация растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации сравнительно медленно меняется со временем (условие квазистационарности процесса), то можно положить $\partial\bar{C}/\partial\tau \approx 0$. Это, как оказалось, позволяет найти аналитическое решение, которое достаточно хорошо согласуется с численным, а в случае равновесной кристаллизации и вовсе является точным.

Интегрируя уравнение диффузии (3.16) с учетом граничных условий, найдем квазистационарное решение задачи для плоского фронта кристаллизации ($\alpha = 0$):

$$\bar{C}(\tau, \chi) = \bar{C}(\tau, 1) \frac{\operatorname{erfc}\{\beta(\chi + k)\}}{\operatorname{erfc}\{\beta(1 + k)\}}, \quad (3.22)$$

где $\bar{C}(\tau, 1)$ — концентрация газа на фронте кристаллизации, $\beta = \sqrt{\bar{X}\dot{\bar{X}}/2}$ — функция времени, получаемая из задачи о росте кристалла. Последняя является искомой функцией времени и находится из уравнения материального баланса (3.17):

$$\bar{C}(\tau, 1) = \frac{\sqrt{\pi}(1 + k)\beta \operatorname{erfc}\{(1 + k)\beta\}}{\exp\{-(1 + k)^2\beta^2\} - \sqrt{\pi}(1 + k)\beta \operatorname{erfc}\{(1 + k)\beta\}}. \quad (3.23)$$

При равновесной кристаллизации расплава функция $\bar{X}\dot{\bar{X}} = 2\beta_0^2 = \text{const}$. Это означает, что концентрационное поле в данном случае стационарно. Следовательно, решение краевой задачи является автомодельным (с автомодельной переменной χ) и, кроме того, точным, так как при его нахождении не используется никаких приближений:

$$\bar{C}(\chi) = \frac{\sqrt{\pi}(1 + k)\beta_0 \operatorname{erfc}\{(\chi + k)\beta_0\}}{\exp\{-(1 + k)^2\beta_0^2\} - \sqrt{\pi}(1 + k)\beta_0 \operatorname{erfc}\{(1 + k)\beta_0\}}. \quad (3.24)$$

В случае нулевой усадки ($k = 0$) несколько другим способом аналогичное решение было получено в работе [65].

Из решения (3.24) видно, что на фронте кристаллизации ($\chi = 1$) мгновенно устанавливается концентрация, которая остается постоянной в течении всего процесса, в то время как

толщина диффузионного погранслоя растет пропорционально квадратному корню из времени (что непосредственно следует из соотношения (3.15)): $\bar{\delta}_D = 2\beta_D\sqrt{\tau}$; $\beta_D = (\chi_D - 1)\beta$.

Для малых и больших значений параметра β имеются следующие наглядные асимптотические приближения.

При $\beta \ll 1$ (в окрестности фронта кристаллизации):

$$\begin{aligned}\bar{C}(\chi) &\approx \bar{C}(1) \{1 - (2\beta/\sqrt{\pi})(\chi - 1)\}, \quad \bar{C}(1) \approx \sqrt{\pi}\beta(1 + k); \\ \bar{\delta}_D &= 2\beta_D\sqrt{\tau}, \quad \beta_D \approx 1/\sqrt{\pi} - (1 - 2/\pi)\beta.\end{aligned}\tag{3.25}$$

При $\beta \gg 1$:

$$\begin{aligned}\bar{C}(\chi) &\approx \bar{C}(1) \frac{1 + k}{\chi + k} e^{-\beta^2\{(\chi+k)^2 - (1+k)^2\}}, \quad \bar{C}(1) \approx 2\beta^2(1 + k)^2 + 2; \\ \bar{\delta}_D &= 2\beta_D\sqrt{\tau}, \quad \beta_D \approx \{2\beta(1 + k)\}^{-1}.\end{aligned}\tag{3.26}$$

При выводе данных соотношений использовались разложение дополнительного интеграла ошибок в ряд Тейлора: $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{n!(2n+1)}$ и его асимптотическое разложение при больших значениях аргумента: $\operatorname{erfc}(x) = \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n)!}{n!(2x)^{2n}}$.

Хотелось бы обратить внимание, что при значениях $\beta \ll 1$ концентрация газа на фронте кристаллизации $\bar{C}(1) \ll 1$, а отношение толщины диффузионного погранслоя к размеру кристалла $\bar{\delta}_D/\bar{X} \sim \beta^{-1} \gg 1$. И наоборот, при значениях $\beta \gg 1$ концентрация газа на фронте кристаллизации $\bar{C}(1) \gg 1$, а отношение толщины диффузионного погранслоя к размеру кристалла $\bar{\delta}_D/\bar{X} \sim \beta^{-2} \ll 1$.

Рис. 3.10 иллюстрирует некоторые зависимости поля концентрации растворенного в расплаве газа в случае равновесного закона роста кристалла. На рис. 3.10, а показана зависимость концентрации газа на фронте кристаллизации от коэффициента β , характеризующего степень метастабильности кристаллизующегося расплава. Видно, что с увеличением β концентрация газа на фронте кристаллизации также увеличивается. Штриховыми линиями показаны асимптотики (3.25), (3.26). Из рисунка видно, при каких значениях β они удовлетворительно описывают точную зависимость. На рис. 3.10, б показана зависимость концентрации газа от автомодельной переменной χ , отнесенной к концентрации газа на фронте кристаллизации, для различных значений β . Видно, что с увеличением β эта зависимость приобретает более крутой характер, что связано уменьшением толщины формирующегося перед фронтом кристаллизации диффузионного погранслоя. Зависимость концентрации газа от координаты $\bar{\delta}$ в различные моменты времени τ представлена на рис. 3.10, в. Как уже отмечалось выше, и как хорошо видно из рисунка, в случае равновесной кристаллизации расплава при остающейся постоянной в течении всего процесса концентрации газа на фронте кристаллизации толщина диффузионного погранслоя растет пропорционально квадратному корню из времени.

На рис. 3.11 представлена зависимость коэффициента β_D , характеризующего толщину диффузионного погранслоя, от коэффициента β в случае равновесного закона роста кристалла. Видно, что с ростом β толщина диффузионного погранслоя, очевидно, уменьшается. Штриховыми линиями на графике показаны асимптотики (3.25), (3.26).

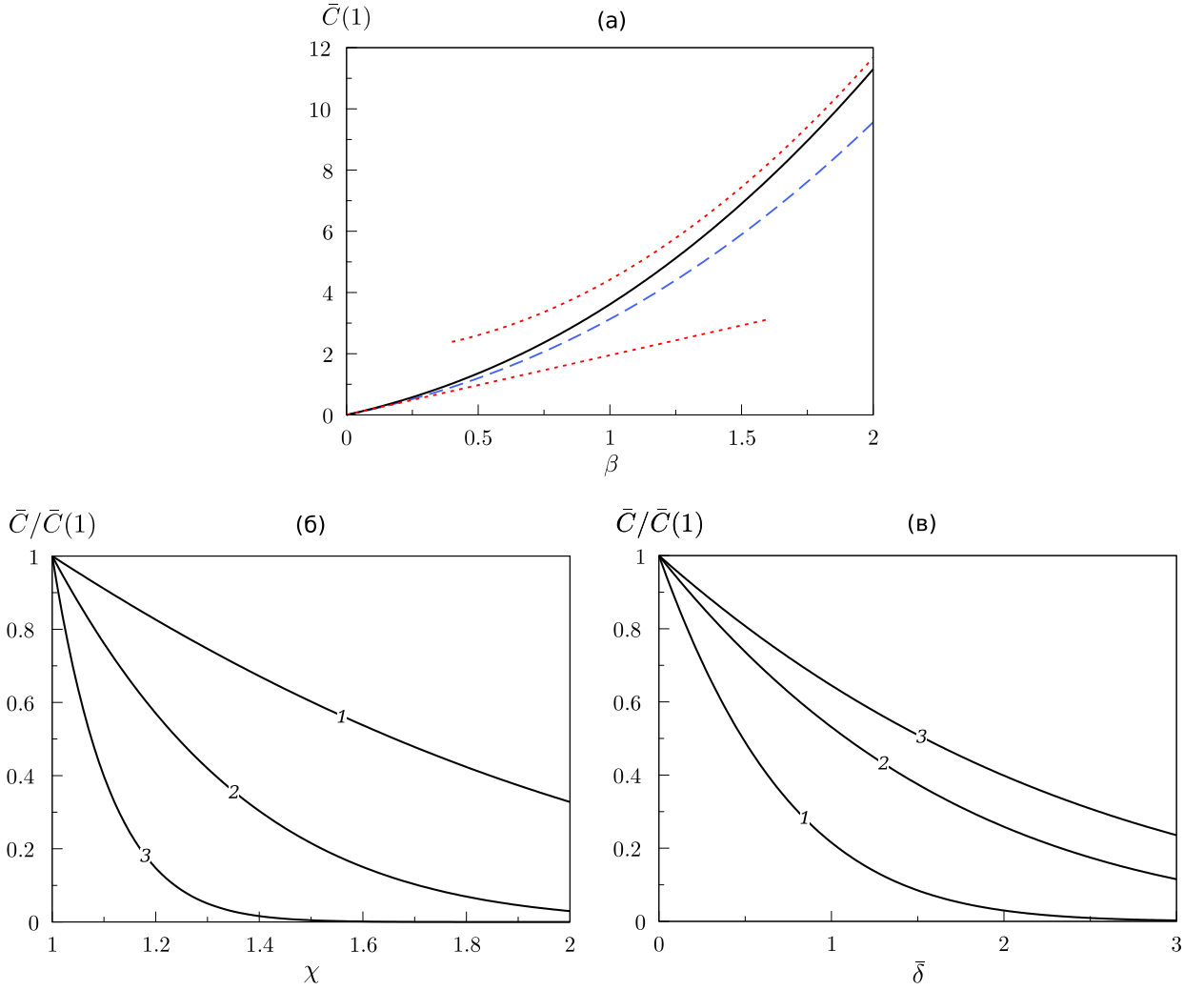


Рисунок 3.10 — (а) Зависимость концентрации газа на фронте кристаллизации $\bar{C}(1)$ в случае равновесного закона роста кристалла от коэффициента β : сплошная линия — точное решение (3.23) для $k = 0.1$; пунктирные линии — соответствующие асимптотические решения (3.25), (3.26); штриховая линия — точное решение для $k = 0$. (б) Зависимость концентрации газа, отнесенной к концентрации газа на фронте кристаллизации $\bar{C}/\bar{C}(1)$, от автомодельной переменной χ для различных значений коэффициента β : 1 — $\beta = 0.5$; 2 — $\beta = 1$; 3 — $\beta = 2$. (в) Зависимость концентрации газа, отнесенной к концентрации газа на фронте кристаллизации $\bar{C}/\bar{C}(1)$, от координаты $\bar{\delta}$ для $\beta = 1$ в различные моменты времени: 1 — $\tau = 1$; 2 — $\tau = 5$; 3 — $\tau = 10$.

При неравновесной кристаллизации расплава функция $\bar{X}\dot{\bar{X}} = \tau$. В данном случае решение краевой задачи (которое удобнее записать в переменных $\tau, \bar{\delta}$) имеет вид:

$$\bar{C}(\tau, \chi) = \frac{(1+k) \sqrt{\pi\tau/2} \operatorname{erfc} \left\{ \sqrt{\tau/2} (1+k + \bar{\delta}/\tau) \right\}}{\exp \left\{ -(1+k)^2 \tau/2 \right\} - (1+k) \sqrt{\pi\tau/2} \operatorname{erfc} \left\{ \sqrt{\tau/2} (1+k) \right\}}. \quad (3.27)$$

На больших временах ($\tau \gg 1$) решение (3.27) существенно упрощается:

$$\bar{C}(\tau, \chi) \approx \bar{C}(\tau, 1) \exp \{ -(1+k) \bar{\delta} \}, \quad \bar{C}(\tau, 1) \approx (1+k)^2 \tau, \quad \bar{\delta}_D \approx (1+k)^{-1}.$$

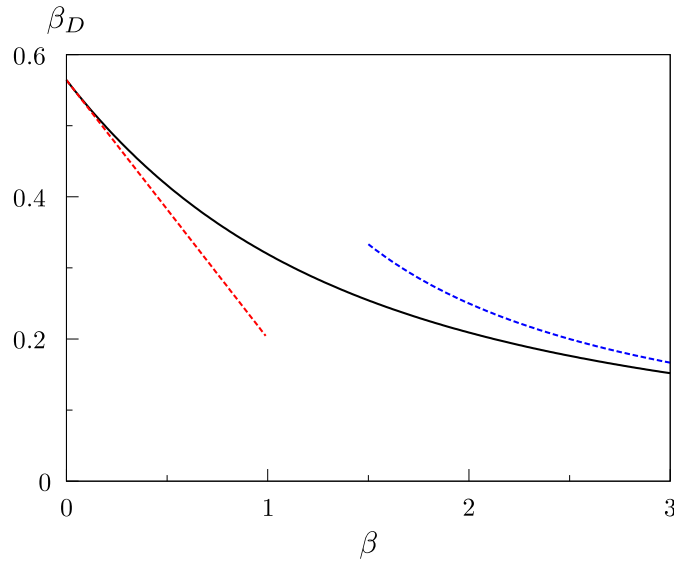


Рисунок 3.11 — Зависимость коэффициента β_D от коэффициента β ; штриховыми линиями показаны асимптотики (3.25), (3.26).

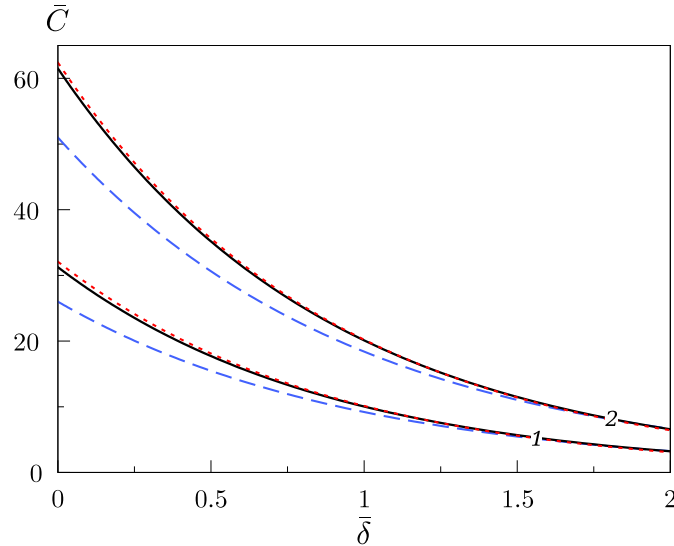


Рисунок 3.12 — Зависимость концентрации газа $\bar{C}$ от координаты $\bar{\delta}$ в случае неравновесного закона роста кристалла в различные моменты времени (1 — $\tau = 25$; 2 — $\tau = 50$): сплошные линии — точное решение (3.20) для $\bar{\rho} = 1.1$; пунктирные линии — приближенное решение (3.27) для $k = 0.1$; штриховые линии — точное решение (3.20) для $k = 0$.

Видно, что концентрация газа на фронте кристаллизации растет линейно со временем, в то время как толщина диффузионного погранслоя в течении всего процесса остается постоянной величиной (при этом отношение толщины диффузионного погранслоя к размеру кристалла постепенно уменьшается: $\bar{\delta}_D/\bar{X} \sim \tau^{-1}$).

Сравнение решений (3.27) и (3.20) показывает их практически идеальное соответствие, а на больших временах они и вовсе совпадают. Это наглядно иллюстрирует рис. 3.12, на котором представлена зависимость концентрации газа $\bar{C}$ от координаты $\bar{\delta}$, построенная в различные моменты времени по формулам (3.27) и (3.20). Приведенное сравнение дает основание полагать, что найденное в работе решение (3.22), (3.23) хоть и является приближенным, так как при его нахождении использовалось предположение о квазистационарности процесса, однако, по всей

видимости, с хорошей точностью описывает рассматриваемый процесс практически при любом законе роста кристалла (если не брать во внимание какие-нибудь экстраординарные случаи), что подтверждается, в том числе, и численными расчетами.

Еще один момент, на который стоит обратить особое внимание — это то, что как отчетливо видно из рисунков 3.10, а, 3.12, неучет усадки вещества ведет к более значимой ошибке, чем использование приближения о квазистационарности процесса.

Цилиндрический фронт кристаллизации

Найдем квазистационарное решение уравнения диффузии (3.16), с учетом граничных условий для цилиндрического фронта кристаллизации ($\alpha = 1$):

$$\bar{C}(\tau, \chi) = \bar{C}(\tau, 1) \frac{\int_1^\infty \zeta^{-1-2k\beta^2} \exp\{-\beta^2 \zeta^2\} d\zeta}{\int_1^\infty \zeta^{-1-2k\beta^2} \exp\{-\beta^2 \zeta^2\} d\zeta} = \bar{C}(\tau, 1) \frac{\Gamma(-k\beta^2, \beta^2 \chi^2)}{\Gamma(-k\beta^2, \beta^2)}, \quad (3.28)$$

где $\Gamma(s, x) = \int_x^\infty z^{s-1} e^{-z} dz$ — верхняя неполная гамма-функция.

Концентрация газа на фронте кристаллизации $\bar{C}(\tau, 1)$ находится из уравнения материального баланса (3.17):

$$\bar{C}(\tau, 1) = \frac{2(1+k)\beta^2 \int_1^\infty \zeta^{-1-2k\beta^2} \exp\{-\beta^2 \zeta^2\} d\zeta}{\exp\{-\beta^2\} - 2(1+k)\beta^2 \int_1^\infty \zeta^{-1-2k\beta^2} \exp\{-\beta^2 \zeta^2\} d\zeta}. \quad (3.29)$$

В случае нулевой усадки ($k = 0$) решение (3.28), (3.29) упрощается:

$$\bar{C}(\tau, \chi) = \frac{-\beta^2 \operatorname{Ei}\{-\beta^2 \chi^2\}}{\exp\{-\beta^2\} + \beta^2 \operatorname{Ei}\{-\beta^2\}},$$

где $\operatorname{Ei}(x) = -\Gamma(0, -x) = -\int_{-x}^\infty z^{-1} e^{-z} dz$ — интегральная показательная функция.

При равновесной кристаллизации расплава, как и в плоской симметрии, $\bar{X}\dot{\bar{X}} = 2\beta_0^2 = \text{const}$, концентрационное поле стационарно, а решение краевой задачи автомодельно:

$$\bar{C}(\chi) = \frac{2(1+k)\beta_0^2 \int_\chi^\infty \zeta^{-1-2k\beta_0^2} e^{-\beta_0^2 \zeta^2} d\zeta}{e^{-\beta_0^2} - 2(1+k)\beta_0^2 \int_1^\infty \zeta^{-1-2k\beta_0^2} e^{-\beta_0^2 \zeta^2} d\zeta} = \frac{(1+k)\beta_0^{2(1+k\beta_0^2)} \Gamma(-k\beta_0^2, \beta_0^2 \chi^2)}{e^{-\beta_0^2} - (1+k)\beta_0^{2(1+k\beta_0^2)} \Gamma(-k\beta_0^2, \beta_0^2)}.$$

Для малых и больших значений параметра β имеются следующие наглядные асимптотические приближения.

При $\beta \ll 1$ (в окрестности фронта кристаллизации):

$$\bar{C}(\chi) \approx \bar{C}(1) \frac{\ln(\beta\chi)^{-1} - \gamma/2}{\ln(\beta)^{-1} - \gamma/2}; \quad \bar{C}(1) \approx 2\beta^2(1+k) \{\ln(\beta^{-1}) - \gamma/2\} \ll 1;$$

$$\bar{\delta}_D = 2\beta_D \sqrt{\tau}, \quad \beta_D \approx (2\ln(\beta)^{-1} - \gamma)^{-1/2}; \quad \delta_D/\bar{X} \sim \{\beta^2 \ln(\beta)^{-1}\}^{-1/2} \gg 1,$$

где $\gamma \approx 0.577$ — постоянная Эйлера–Маскарони.

При $\beta \gg 1$:

$$\bar{C}(\chi) \approx \bar{C}(1) \frac{1+k}{\chi+k} e^{-\beta^2 \{(\chi+k)^2 - (1+k)^2\}}, \quad \bar{C}(1) \approx \beta^2(1+k)^2 + 1 \gg 1;$$

$$\bar{\delta}_D = 2\beta_D \sqrt{\tau}, \quad \beta_D \approx \{2\beta(1+k)\}^{-1}; \quad \bar{\delta}_D/\bar{X} \sim \beta^{-2} \ll 1.$$
(3.30)

Как уже отмечено выше, основные выводы, которые можно сделать о решении задачи для цилиндрической симметрии, качественно совпадают с выводами для случая плоского фронта кристаллизации.

Сферический фронт кристаллизации

Найдем квазистационарное решение уравнения диффузии (3.16), с учетом граничных условий для сферического фронта кристаллизации ($\alpha = 2$):

$$\bar{C}(\tau, \chi) = \bar{C}(\tau, 1) \frac{\int_1^\chi \zeta^{-2} \exp \left\{ -\beta^2 \left(\zeta^2 - \frac{2k}{\zeta} \right) \right\} d\zeta}{\int_1^\infty \zeta^{-2} \exp \left\{ -\beta^2 \left(\zeta^2 - \frac{2k}{\zeta} \right) \right\} d\zeta}.$$
(3.31)

Концентрация газа на фронте кристаллизации $\bar{C}(\tau, 1)$ находится из уравнения материального баланса (3.17):

$$\bar{C}(\tau, 1) = \frac{2(1+k)\beta^2 \int_1^\infty \zeta^{-2} \exp \left\{ -\beta^2 \left(\zeta^2 - \frac{2k}{\zeta} \right) \right\} d\zeta}{\exp \{ -(1-2k)\beta^2 \} - 2(1+k)\beta^2 \int_1^\infty \zeta^{-2} \exp \left\{ -\beta^2 \left(\zeta^2 - \frac{2k}{\zeta} \right) \right\} d\zeta}.$$
(3.32)

В случае нулевой усадки ($k = 0$) решение (3.31), (3.32) упрощается:

$$\bar{C}(\tau, \chi) = \frac{2\beta^2 \{ \chi^{-1} \exp(-\beta^2 \chi^2) - \sqrt{\pi} \beta \operatorname{erfc}(\beta \chi) \}}{\exp(-\beta^2) - 2\beta^2 \{ \exp(-\beta^2) - \sqrt{\pi} \beta \operatorname{erfc}(\beta) \}}.$$

При равновесной кристаллизации расплава, как в плоской и цилиндрической симметриях, $\bar{X}\dot{\bar{X}} = 2\beta_0^2 = \text{const}$, концентрационное поле стационарно, а решение краевой задачи автомодельно:

$$\bar{C}(\chi) = \frac{2(1+k)\beta_0^2 \int_{\chi}^{\infty} \zeta^{-2} \exp\{-\beta_0^2(\zeta^2 - 2k\zeta^{-1})\} d\zeta}{\exp\{-(1-2k)\beta_0^2\} - 2(1+k)\beta_0^2 \int_1^{\infty} \zeta^{-2} \exp\{-\beta_0^2(\zeta^2 - 2k\zeta^{-1})\} d\zeta}.$$

Для малых и больших значений параметра β имеются следующие наглядные асимптотические приближения.

При $\beta \ll 1$ (в окрестности фронта кристаллизации):

$$\begin{aligned}\bar{C}(\chi) &\approx \bar{C}(1) \chi^{-1}, \quad \bar{C}(1) \approx 2\beta^2(1+k) \ll 1; \\ \bar{\delta}_D &= 2\beta_D \sqrt{\tau}, \quad \beta_D \approx (\beta/2)^{1/3}; \quad \bar{\delta}_D/\bar{X} \sim \beta^{-2/3} \gg 1.\end{aligned}$$

При $\beta \gg 1$:

$$\begin{aligned}\bar{C}(\chi) &\approx \bar{C}(1) \frac{1+k}{\chi+k} e^{-\beta^2\{(x+k)^2 - (1+k)^2\}}, \quad \bar{C}(1) \approx (2/3)\beta^2(1+k)^2 + 2/3 \gg 1; \\ \bar{\delta}_D &= 2\beta_D \sqrt{\tau}, \quad \beta_D \approx \{2\beta(1+k)\}^{-1}; \quad \bar{\delta}_D/\bar{X} \sim \beta^{-2} \ll 1.\end{aligned} \tag{3.33}$$

Отметим, что при $\beta \gg 1$ зависимость концентрации газа, отнесенной к его концентрации на фронте кристаллизации, от координаты для всех рассматриваемых геометрий оказывается одинаковой (чего не наблюдается при $\beta \ll 1$). Т. е., казалось бы, при относительно малых толщинах диффузионного погранслоя $\bar{\delta}_D/\bar{X} \ll 1$ кривизной фронта кристаллизации можно пренебречь. Однако, как видно из (3.26), (3.30), (3.33) геометрия задачи сказывается на концентрации газа на фронте кристаллизации: $\bar{C}(1) \approx \frac{2}{\alpha+1} (\beta^2(1+k)^2 + 1)$. И это легко объяснить с помощью полученной оценки (3.14), приведенной выше (с учетом того, что толщины диффузионных погранслоев при $\beta \gg 1$ во всех геометриях равны).

Еще один интересный факт. При $\beta \gg 1$ падение концентрации газа на толщине диффузионного погранслоя происходит в e раз: $\bar{C}(\chi_D)/\bar{C}(1) \approx e^{-1}$. И это могло бы также быть определением диффузионного погранслоя, если бы данное соотношение выполнялось в широком диапазоне режимных параметров процесса. Однако, в случае малых значений β это не так.

В заключение заметим, что в общем случае концентрация газа на фронте кристаллизации $\bar{C}(1)$ зависит только от функции $\frac{d}{d\tau}(\bar{X}^2)$, т. е. определяется только законом роста кристалла. Следовательно, если эта функция неограниченно растет со временем (например, в случае неравновесной кристаллизации, когда скорость роста кристалла постоянна), то, как следует из полученного решения, концентрация газа на фронте кристаллизации будет также неограниченно расти. Это означает, что рано или поздно она превысит растворимость газа в расплаве при заданных условиях, в результате чего в объеме расплава, непосредственно прилегающему к фронту кристаллизации, начнется зарождение и рост пузырьков газовой фазы. И этот процесс фактически неизбежен.

Напротив, если функция $\frac{d}{d\tau}(\bar{X}^2)$ со временем стремится к некоей константе, к константе будет стремиться и функция $\bar{C}(1)$ (в частности, они могут стремиться к нулю). Особым является

случай равновесной кристаллизации, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню из времени. В данном случае функция $\frac{d}{d\tau}(\bar{X}^2)$, а следовательно, и концентрация газа на фронте кристаллизации изначально равны определенной константе, связанной с коэффициентом β .

Все вышеизложенное позволяет сформулировать простой критерий, который по сути является критерием отсутствия газовыделения при кристаллизации газонасыщенных расплавов. Необходимо, чтобы концентрация газа на фронте кристаллизации в течении всего процесса была меньше растворимости газа в расплаве: $(C)_{x=X} = C_0 + (C_0 - C_s) \bar{C}(1) < C_l$. Иными словами, если накладывать ограничение на начальную концентрацию растворенного газа, то она должна быть меньше следующего значения: $C_0 < \frac{C_l + C_s \bar{C}(1)}{1 + \bar{C}(1)}$. На практике этого можно достичь двумя способами: либо уменьшением начальной концентрации растворенного газа, либо скорости роста кристалла.

3.3 Выводы по главе 3

Построена кинетическая модель кавитации расплава при его объемной кристаллизации, обусловленная усадкой вещества в процессе затвердевания. Проведены численные расчеты для некоторых чистых металлов при различных скоростях охлаждения. Показано, что кристаллизация расплава начинается при достижении определенного переохлаждения, которое тем больше, чем больше скорость охлаждения расплава. Нуклеация зародышей кристаллизации имеет спонтанный характер и происходит на относительно малом интервале времени. Последующий рост кристаллической массы идет за счет роста изначально образовавшихся центров и определяется теплоотводом. Образование в объеме кристаллической фазы ведет к появлению в еще незакристаллизовавшемся расплаве больших растягивающих напряжений и, как следствие, к интенсивной его кавитации. Нуклеация зародышей кавитации, также как и кристаллизации, происходит спонтанно, при этом механизм нуклеации может быть как гомогенным, так и гетерогенным. В роли гетерогенных центров для зародышей кавитации являются ранее образовавшиеся в объеме расплава кристаллы.

Детально исследована эволюция кавитирующего расплава во времени. Показано, что рост пузырьков приводит к сильным пульсациям давления. Получено, что часть пузырьков, образовавшихся на стадии нуклеации, в конечном итоге схлопываются, однако конечное их число остается существенным. Построены зависимости доли кристаллической массы и объемной концентрации газовой фазы от времени. Найдено время полного затвердевания расплава. Показана существенная зависимость конечного размера кристаллических зерен и кавитационных включений в затвердевшем материале от скорости охлаждения расплава.

Рассмотрена задача о сегрегации растворенного в расплаве газа при его кристаллизации. Сформулирована математическая модель процесса для трех наиболее распространенных гео-

метрий роста кристалла: плоской, цилиндрической и сферической. Модель учитывает усадку вещества в процессе затвердевания, которая ведет к подтеканию расплава к межфазной границе.

В приближении квазистационарности процесса найдено аналитическое решение задачи, которое с хорошей точностью справедливо для произвольного закона роста кристалла. Определена толщина формирующегося перед фронтом кристаллизации диффузионного погранслоя. Проведено сравнение полученного решения с точным в случае постоянной скорости роста кристалла (для плоского фронта кристаллизации), показано их хорошее соответствие. В данном случае концентрация газа на фронте кристаллизации линейно растет со временем, в то время как толщина диффузионного погранслоя остается постоянной.

В общем случае показано, что в зависимости от того, по какому механизму кристаллизуется расплав (что определяет зависимость координаты фронта кристаллизации от времени), реализуются два различных сценария сегрегационного процесса. В первом сценарии газ успевает отводиться от фронта кристаллизации посредством молекулярной диффузии. Во втором сценарии этого не происходит, и газ начинает скапливаться вблизи межфазной поверхности. Концентрация газа в окрестности этой поверхности при этом постепенно растет. Очевидно, что газовыделение, ведущее к образованию в затвердевающем материале пор, в данном случае фактически неизбежно.

В случае равновесной кристаллизации расплава, когда скорость роста кристалла обратно пропорциональна квадратному корню из времени, решение краевой задачи становится автомодельным (и, кроме того, точным, так как при его нахождении не используется никаких приближений: условие квазистационарности здесь выполняется автоматически). В данном случае на фронте кристаллизации мгновенно устанавливается определенная концентрация, которая остается постоянной в течении всего процесса; толщина диффузионного погранслоя при этом увеличивается. Для того, чтобы исключить газовыделение, в данном случае необходимо подобрать такие условия, при которых концентрация газа на фронте кристаллизации окажется меньше растворимости газа в расплаве.

Глава 4. Кавитация высоковязких газонасыщенных расплавов при их быстрой декомпрессии

4.1 Динамика роста газового пузырька в высоковязком расплаве

4.1.1 Постановка задачи

Рассмотрим высоковязкую газонасыщенную жидкость, которая в начальный момент времени подвергается быстрой декомпрессии. В качестве модельной жидкости будем рассматривать магматический (силикатный) расплав. Будем различать два типа декомпрессии: мгновенную, когда давление в жидкости падает от начального p_i до конечного p_f за бесконечно малый промежуток времени, и постепенную, когда скорость декомпрессии конечна. Очевидно, что в случае декомпрессии с конечной скоростью все параметры, характеризующие промежуточное состояние системы, являются функцией времени, а конечное давление может быть и не определено (к примеру, при изменяющихся внешних условиях). Поэтому под конечным давлением в данном случае будем подразумевать атмосферное p_A .

Отметим некоторые уникальные физико-химические свойства, присущие только магматическим расплавам. Это, прежде всего, большое содержание в магме растворенных летучих компонентов (преимущественно воды, концентрация которой может достигать более 7 % по массе), а также высокую вязкость магмы, которая варьируется в пределах от 10^2 до 10^{12} Па·с и с достаточно хорошей точностью описывается зависимостью аррениусовского типа:

$$\eta(T, C) = \eta^* \exp \{E_\eta(C)/(k_B T)\}, \quad (4.1)$$

с энергией активации E_η , являющейся функцией концентрации растворенного газа, которая имеет вид: $E_\eta(C) = E_\eta^*(1 - k_\eta C)$, где C — массовая концентрация растворенного газа; E_η^* — энергия активации для «сухого» расплава. Здесь η^* ; k_η — эмпирические коэффициенты; k_B — постоянная Больцмана; T — температура.

На рис. 4.1 представлена зависимость вязкости магмы от концентрации растворенного газа (воды) при различных температурах, построенная по формуле (4.1).

Значения эмпирических коэффициентов, используемые здесь и далее для выбранного силикатного магматического расплава, представлены в таблице 2.

Согласно закону Генри, при декомпрессии газ, растворенный в жидкости, оказывается в пересыщенном состоянии, в результате чего в ее объеме начинают зарождаться и расти газовые пузырьки. Для различных систем закон Генри может быть записан в следующем виде:

$$C_s(p) = (K_H p)^\alpha,$$

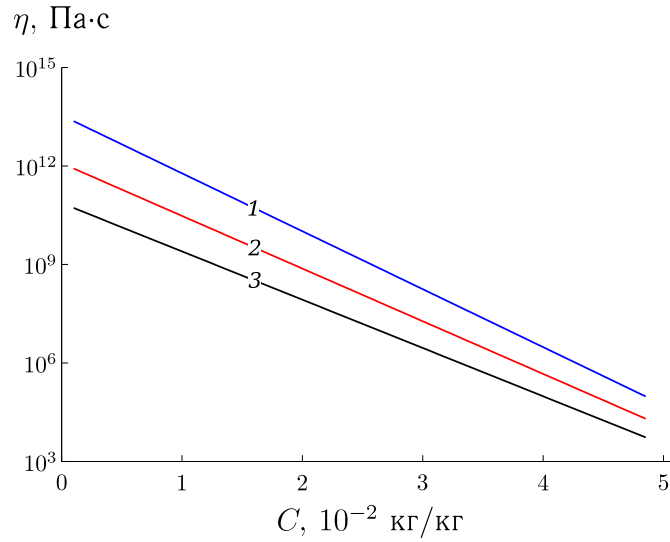


Рисунок 4.1 — Зависимость вязкости магматического расплава η от массовой концентрации растворенного газа C для различных температур: 1 — $T = 1000$ К; 2 — $T = 1100$ К; 3 — $T = 1200$ К.

где C_s — равновесная концентрация растворенного в жидкости газа; p — давление; K_H — константа Генри; α — показатель степени в законе Генри (к примеру, для воды, растворенной в магматическом расплаве, $\alpha = 1/2$).

Рассмотрим рост одиночного газового пузырька [19; 125]. В общем случае он происходит по следующему сценарию (процесс будем считать изотермическим). Изначально давление газа в пузырьке p_g равняется давлению в жидкости до декомпрессии p_i , потому как концентрация растворенного в жидкости газа в начальный момент времени равна равновесной концентрации газа при начальном давлении. Так как давление газа в пузырьке в процессе декомпрессии становится больше давления в жидкости, начинается его рост. Эту стадию роста пузырька будем называть динамической. По мере роста пузырька давление в нем постепенно падает. Это приводит к десорбции газа на межфазной поверхности. Масса пузырька при этом начинает увеличиваться. В свою очередь, понижение концентрации газа вблизи межфазной поверхности приводит к диффузии газа в жидкости. По прошествии определенного времени давление газа в пузырьке практически выравнивается с давлением окружающей его жидкости, и дальнейший рост пузырька происходит исключительно за счет диффузии. Эту стадию его роста будем называть диффузионной.

Здесь следует отметить одно обстоятельство. Для некоторых сред (в частности, для магматических расплавов, нефти и т. п.) формирование вокруг пузырька диффузионного погранслоя ведет к возникновению существенного градиента вязкости жидкости в радиальном направлении (ввиду сильной зависимости последней от концентрации растворенного газа), что необходимо учесть. Поэтому, для описания динамики роста газовых пузырьков здесь следует использовать следующий подход [19].

Для описания динамики роста одиночного пузырька запишем уравнение Навье—Стокса с учетом сферической симметрии задачи (расплав будем считать несжимаемым):

$$\rho_l \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{2v_r}{r^2} \right] + 2 \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial r}, \quad (4.2)$$

где t — время; r — радиальная координата; v_r — радиальная скорость расплава, обусловленная ростом пузырька; p — давление; ρ_l — плотность расплава; η — динамическая вязкость расплава, которая, как уже было отмечено выше, является функцией от r .

Зависимость скорости расплава v_r от радиальной координаты r найдем из уравнения неразрывности:

$$v_r(r) = \dot{R}R^2/r^2.$$

Подставляя данную зависимость в уравнение (4.2), получим:

$$\rho_l \left(\frac{\ddot{R}R^2}{r^2} + \frac{2\dot{R}^2R}{r^2} - \frac{2\dot{R}^2R^4}{r^5} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} - 4\frac{\dot{R}R^2}{r^3} \frac{\partial \eta}{\partial r}.$$

Чтобы избавиться от неизвестного градиента давления в правой части данного уравнения, проинтегрируем его от R до бесконечности:

$$\rho_l \left(\ddot{R}R + (3/2)\dot{R}^2 \right) = -(p_f - p(R)) - 4\dot{R}R^2 \int_R^\infty \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{dr}{r^3},$$

Преобразовав интеграл в правой части уравнения, получим:

$$\rho_l \left(\ddot{R}R + (3/2)\dot{R}^2 \right) = -(p_f - p(R)) + 4\eta(R) \frac{\dot{R}}{R} - 12\dot{R}R^2 \int_R^\infty \frac{\eta(r)}{r^4} dr.$$

Условие равенства сил, действующих на поверхность пузырька со стороны газа и со стороны жидкости, записывается следующим образом:

$$p_g - \left\{ p(R) - 2\eta(R) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)_R \right\} = \frac{2\sigma}{R},$$

где p_g — давление газа в пузырьке; σ — поверхностное натяжение. Используя найденную из последнего уравнения зависимость $p(R)$, получим:

$$\rho_l \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_g - p - \frac{2\sigma}{R} - 4\hat{\eta} \frac{\dot{R}}{R}; \quad \hat{\eta} = 3R^3 \int_R^\infty \frac{\eta(r)}{r^4} dr. \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) является аналогом уравнения Рэлея–Плессета, с единственной лишь разницей, что в нем вместо вязкости η фигурирует некоторая «эффективная» вязкость $\hat{\eta}$. Еще раз отметим, что данное уравнение учитывает возникающий в процессе роста пузырька градиент вязкости расплава в радиальном направлении из-за формирующегося вокруг пузырька градиента концентрации растворенного газа. Нетрудно показать, что в случае однородной вязкости расплава «эффективная» вязкость равна просто вязкости, и уравнение (4.3) становится классическим уравнением Рэлея–Плессета.

Подобное уравнение можно было бы получить и в рамках ячеистой модели, согласно которой каждому пузырьку присваивается некая сферическая (или более сложной конфигурации) область расплава, на границе которой выполняются условия симметрии; ячейки при этом полностью заполняют весь объем. В такой постановке полученное уравнение являлось бы аналогом

обобщенного уравнения Рэлея–Плессета, левая часть которого (инерционные члены) включает в себя некие поправочные коэффициенты, учитывающие конечное объемное газосодержание или неоднородность пузырьков в среде, что приводит к отличию среднего давления несущей жидкости от давления на бесконечности, или, другими словами, к уменьшению радиальной присоединенной массы, приходящейся на один «коллективный» пузырек по сравнению с одиночным пузырьком [103]. Однако, ввиду большой вязкости магматических расплавов (даже при больших начальных концентрациях растворенного газа) инерционными членами в данном уравнении в расчетах заведомо можно пренебречь, поэтому вывод уравнения для динамики роста пузырька в рамках ячеистой модели кажется здесь излишним. Приведем только значение «эффективной» вязкости (если рассматривать рост пузырька в рамках ячеистой модели со сферическими ячейками), которая фигурировала бы в данном уравнении:

$$\hat{\eta} = 3R^3 \int_R^S \frac{\eta(r)}{r^4} dr + \frac{R^3}{S^3} \eta(S),$$

где S — радиус ячейки, который увеличивается в процессе роста пузырька.

Концентрация растворенного в жидкости газа $C(t, r)$ вокруг пузырька в процессе его роста описывается уравнением диффузии, отражающим сферическую симметрию задачи:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_r \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (4.4)$$

где $v_r = \dot{R}R^2/r^2$ — зависимость скорости жидкости от r , которая находится из уравнения неразрывности; D — коэффициент диффузии газа в жидкости.

В начальный момент времени

$$C = C_i \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (4.5)$$

где $C_i = C_s(p_i)$ — начальная концентрация растворенного в жидкости газа, равная равновесной концентрации газа при начальном давлении.

На границе пузырька выполняется условие локального термодинамического равновесия:

$$C = C_s(p_g) \quad \text{при} \quad r = R. \quad (4.6)$$

Вторым граничным условием является условие на бесконечности, заключающееся в равенстве концентрации растворенного газа исходной на большом расстоянии от пузырька:

$$C \rightarrow C_i \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty. \quad (4.7)$$

Если рассматривать рост ансамбля пузырьков в рамках ячеистой модели со сферическими ячейками радиуса S , то в качестве второго граничного условия следует записать закон сохранения массы газа в ячейке (или аналогичное условие отсутствия диффузионного потока на границе ячейки):

$$\frac{4\pi}{3} R^3 \rho_g + 4\pi \int_R^S \rho_l C(r) r^2 dr = \frac{4\pi}{3} S^3 \rho_l C_i, \quad (4.8)$$

где ρ_g — плотность газа в пузырьке.

В случае, когда толщина диффузионного погранслоя, формирующегося вокруг пузырька, много меньше расстояния от границы пузырька до границы ячейки, граничное условие (4.8) с хорошей точностью может быть заменено условием на бесконечности (4.7). Т. е. рост пузырька можно рассматривать в пренебрежении влияния других пузырьков, чем в данной работе и ограничимся.

Систему (4.4)–(4.7) следует дополнить уравнением состояния газа в пузырьке (газ будем считать идеальным)

$$p_g = \rho_g R_g T,$$

где $R_g = \mathcal{R}/\mu$ — приведенная газовая постоянная; $\mathcal{R}$ — универсальная газовая постоянная; μ — молярная масса газа.

Замыкает систему уравнение для скорости изменения массы газа m_g в пузырьке:

$$\frac{dm_g}{dt} = 4\pi R^2 D \rho_l \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R}. \quad (4.9)$$

Сформулированная краевая задача полностью описывает динамику роста газового пузырька в высоковязкой газонасыщенной жидкости в неравновесных нестационарных условиях.

Обезразмеривание

Далее при решении сформулированной задачи будем использовать следующие безразмерные переменные: $\tau = t/t_0$ — число Фурье; $\bar{r} = r/R_0$; $\bar{R} = R/R_0$; $\bar{m} = m/m_0$; $\bar{p} = (p - p_f)/\Delta p_i$; $\bar{C} = (C - C_f)/\Delta C_i$; $\gamma = \Delta p_i/p_i$ — величина относительной декомпрессии, где t_0 — характерное время процесса; R_0 — характерный размер; $m_0 = (4\pi/3)\rho_{gi}R_0^3$ — характерная масса; $\rho_{gi} = \rho_g(p_i)$ — плотность газа в пузырьке при давлении p_i ; $\Delta p_i = p_i - p_f$ — характерная величина декомпрессии; $\Delta C_i = C_i - C_f$ — характерное пересыщение; $C_f = C_s(p_f)$ — равновесная концентрация газа при давлении p_f .

В качестве характерного размера R_0 представляется разумным выбрать такой, при котором характерные времена диффузионных $t_0^D = R_0^2/D$ и динамических $t_0^\eta = \eta_i/\Delta p_i$ процессов равны: $t_0^D = t_0^\eta = t_0$. В результате, получим: $R_0 = \sqrt{\frac{D\eta_i}{\Delta p_i}}$. Здесь $\eta_i = \eta(C_i)$ — вязкость жидкости при начальной концентрации растворенного газа. Введенные таким образом характерные величины позволяют исключить вязкость жидкости как параметр в обезразмеренных уравнениях, описывающих рассматриваемый процесс, что существенно облегчает анализ задачи в целом.

Несмотря на то, что результаты расчетов будут представлены в безразмерном виде, и мы постарались по максимуму абстрагироваться от свойств конкретной жидкости, некоторые свойства, необходимые для расчетов и наглядного представления полученных результатов, все же придется отметить. Поэтому сразу обозначим, что все расчеты далее выполнены на примере конкретного магматического расплава, необходимые теплофизические и кинетические свойства которого взяты из работы [124].

4.1.2 Решение задачи и анализ полученных результатов

Начальная стадия процесса

На начальной стадии процесса, когда давление в пузырьке практически равно начальному, диффузией газа в жидкости можно пренебречь, и скорость роста пузырька определяется работой, совершаемой газом (масса пузырька при этом, очевидно, не меняется). В случае мгновенной декомпрессии уравнение (4.3) в пренебрежении инерционными членами может быть проинтегрировано, в результате чего получим:

$$\bar{R}(\tau) = \bar{R}_{cr}(1 + \delta e^{\tau/4}), \quad (4.10)$$

где $\delta = R_i/R_{cr} - 1$; $R_{cr} = 2\sigma/\Delta p_i$ — критический радиус (для величины декомпрессии Δp_i); R_i — начальный (надкритический) радиус пузырька, в выборе которого, вообще говоря, есть некий произвол (достаточно только, чтобы он был несколько больше критического); $\bar{R}_{cr} = R_{cr}/R_0$.

В пренебрежении массоотдачей не сложно оценить динамику изменения давления газа в пузырьке:

$$\bar{p}_g = 1 - \gamma^{-1}(1 - \bar{R}^{-3}).$$

Однако, как показывают расчеты, решение (4.10) справедливо только на относительно малых временах. Поэтому, для описания дальнейшего роста пузырька совместно с динамической требуется решить диффузионную задачу.

Приближенное квазистационарное решение

В некоторых работах решение диффузионной задачи существенно упрощают, полагая, что в процессе роста пузырька достаточно быстро устанавливается квазистационарное состояние, при котором концентрация растворенного в жидкости газа так медленно меняется со временем, что в уравнении диффузии (4.4) можно принять $\partial C/\partial t \simeq 0$ и, кроме того, пренебречь конвективным членом. В таком подходе полагается, что диффузионные процессы происходят гораздо быстрее динамических. Для анализа их относительной скорости вводят число Пекле $\mathbf{Pe} = \frac{R^2 \Delta p_g}{D\eta} = \bar{R}^2 \bar{p}_g$, которое является функцией времени и характеризует текущее состояние системы. Квазистационарному состоянию соответствуют значения $\mathbf{Pe} \ll 1$. Таким образом, уравнение (4.4) сводится к уравнению Лапласа, решение которого с граничными условиями (4.6), (4.7) имеет вид:

$$\bar{C}(\tau, \bar{r}) = 1 - \{1 - \bar{C}_s(\bar{p}_g)\} \bar{R}/\bar{r}.$$

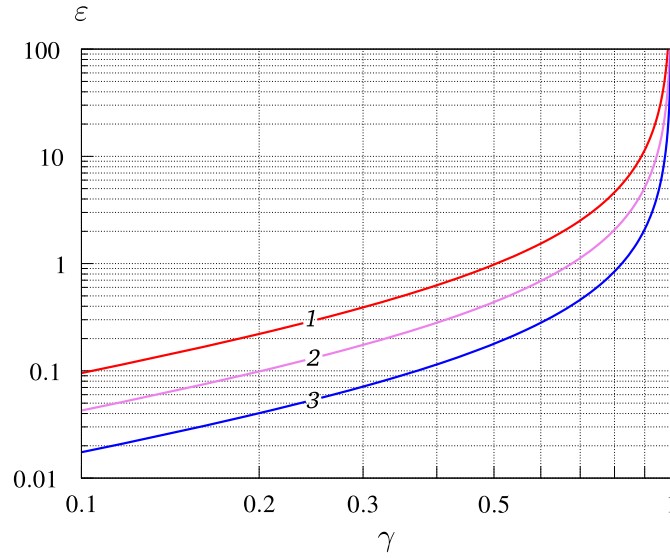


Рисунок 4.2 — Зависимость пересыщения среды ε от величины относительной декомпрессии γ :
 $p_i = 100$ атм (1); 500 атм (2); 3000 атм (3).

Тогда выражение для скорости изменения массы газа в пузырьке

$$\frac{1}{3(1-\gamma)} \frac{d\bar{m}_g}{d\tau} = \varepsilon \bar{R}^2 \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{r}} \right)_{\bar{r}=\bar{R}},$$

где $\bar{m}_g = (\gamma \bar{p}_g + 1 - \gamma) \bar{R}^3$, запишется в виде:

$$\frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \left\{ \left(\frac{\gamma \bar{p}_g}{1-\gamma} + 1 \right) \bar{R}^3 \right\} = \varepsilon \bar{R} (1 - \bar{C}_s(\bar{p}_g)).$$

На поздней стадии процесса, когда между пузырьком и окружающей его жидкостью устанавливается динамическое равновесие ($\bar{p}_g \simeq 0$; $\bar{C}_s(\bar{p}_g) \simeq \bar{C}_s(0) = 0$), зависимости концентрационного поля и радиуса пузырька от времени могут быть получены аналитически:

$$\bar{C}(\tau, \bar{r}) = 1 - \bar{R}/\bar{r}; \quad \bar{R}(\tau) = \sqrt{\bar{R}_*^2 + 2\varepsilon(\tau - \tau^*)}, \quad (4.11)$$

где $\varepsilon = (\rho_l/\rho_{gf})\Delta C_i$ — безразмерный критерий, характеризующий степень метастабильности среды — пересыщение, т. е. движущую силу фазового перехода; $\rho_{gf} = \rho_g(p_f)$ — плотность газа при давлении p_f ; τ^* — характерное (безразмерное) время установления динамического равновесия, которое, если не рассматривать динамическую стадию процесса, не определено и по сути является константой интегрирования; $\bar{R}_*$ — характерный (безразмерный) радиус пузырька к моменту времени τ^* . Для наглядности зависимость пересыщения среды ε от величины относительной декомпрессии γ , рассчитанная при различных начальных давлениях, представлена на рис. 4.2.

Однако, решение (4.11) справедливо далеко не всегда. Во-первых, оно описывает лишь диффузионную стадию процесса, тогда как время установления динамического равновесия для высоковязких сред может быть существенным. Во-вторых, даже если принять, что это время пренебрежимо мало, то, как показывают численные расчеты и полученное ниже аналитическое решение, если на начальной стадии процесса различие между точным и квазистационарным решениями еще не столь велико, то по прошествии определенного времени оно становится существенным. И это различие тем больше, чем больше пересыщение среды ε . Поэтому, использование квазистационарного решения даже при умеренных пересыщениях (при $\varepsilon \gtrsim 1$) неправомерно.

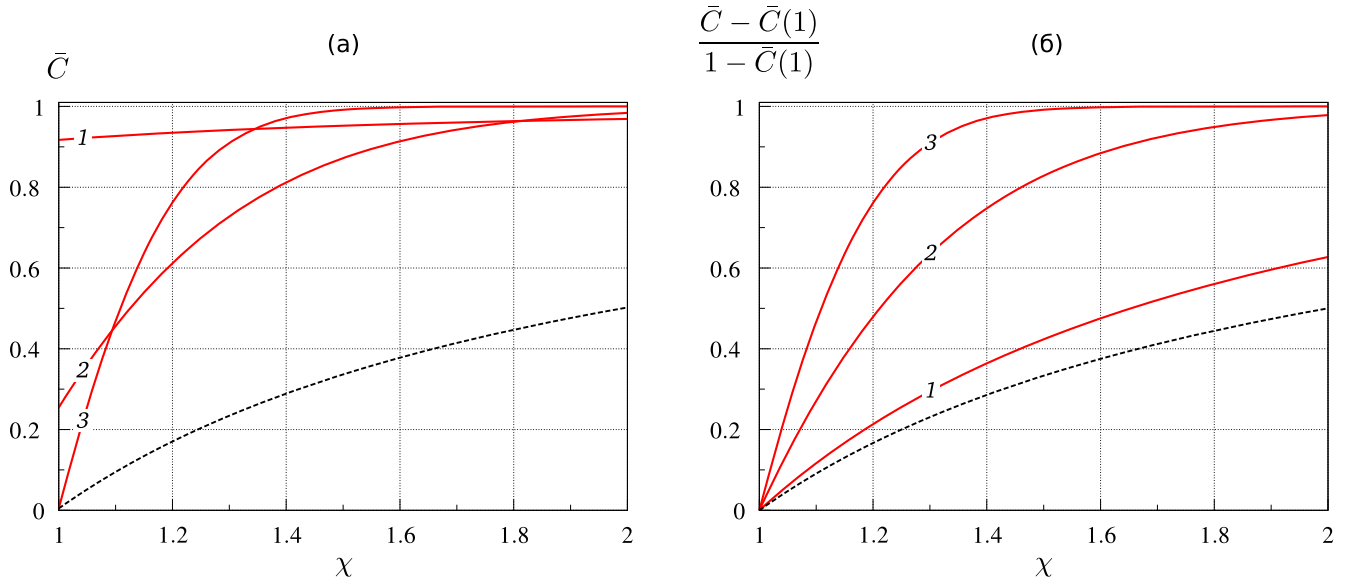


Рисунок 4.3 — Зависимость концентрации газа вокруг пузырька $\bar{C}$ (а) и приведенной концентрации $\frac{\bar{C} - \bar{C}(1)}{1 - \bar{C}(1)}$ (б) от радиальной координаты $\chi = \bar{r}/\bar{R}$ в различные моменты времени: $\tau = 20$ (1); 50 (2); 1000 (3); штриховая линия — квазистационарное решение (4.11).

Это наглядно иллюстрирует рис. 4.3, на котором представлены расчетные зависимости концентрации газа вокруг пузырька $\bar{C}$ и «приведенной» концентрации $\frac{\bar{C} - \bar{C}(1)}{1 - \bar{C}(1)}$ от радиальной координаты, отнесенной к радиусу пузырька, $\chi = \bar{r}/\bar{R}$ в различные моменты времени. Последняя, введенная на первый взгляд «искусственно», характеризует динамику изменения концентрационного поля, как если бы концентрация газа вблизи межфазной поверхности мгновенно устанавливалась равной равновесной концентрации при конечном давлении (что означало бы мгновенное выравнивание давления газа в пузырьке с окружающей его жидкостью). Расчеты проводились для $\varepsilon = 2$; $\gamma = 0.87$ (что соответствует начальному давлению $p_i = 1700$ атм и конечному давлению $p_f = 220$ атм). Вязкость жидкости полагалась постоянной и не зависящей от концентрации растворенного газа. Квазистационарное решение (4.11), также представленное на рисунках, достаточно убедительно подтверждает вышесказанное.

Точное решение, справедливое в широком диапазоне пересыщений, в котором наиболее корректно учтена сильная нестационарность рассматриваемого процесса, но только для диффузионной стадии роста пузырька и в случае мгновенной декомпрессии, было получено в работе [19]. Следуя идеям, развитым в данной работе, сделаем попытку описать рассматриваемый процесс на всех его стадиях, включая динамическую, в том числе и при больших отклонениях от равновесия.

Аналитическое решение

Перейдем к переменным τ и $\chi = r/R$, тем самым сведя краевую задачу (4.4)–(4.7) к задаче с неподвижными границами. В данных переменных задача примет следующий вид.

Уравнение диффузии:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} + \frac{\dot{\bar{R}}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{\chi^2} - \chi \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \chi} = \frac{1}{\bar{R}^2} \frac{1}{\chi^2} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\chi^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial \chi} \right). \quad (4.12)$$

Здесь $\dot{\bar{R}} = \frac{d\bar{R}}{d\tau} = \frac{dR}{dt} \sqrt{\frac{\eta_i}{D\Delta p_i}}$.

Начальное и граничные условия:

$$(\bar{C})_{\tau=0} = 1;$$

$$(\bar{C})_{\chi=1} = \bar{C}_s(\bar{p}_g); \quad (4.13)$$

$$(\bar{C})_{\chi \rightarrow \infty} = 1. \quad (4.14)$$

Уравнение, отвечающее за скорость изменения массы газа в пузырьке (уравнение материального баланса):

$$\frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \left\{ \left(\frac{\gamma \bar{p}_g}{1 - \gamma} + 1 \right) \bar{R}^3 \right\} = \varepsilon \bar{R} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \chi} \right)_{\chi=1}. \quad (4.15)$$

Найдем квазистационарное решение уравнения диффузии (4.12), с учетом граничных условий (4.13), (4.14):

$$\bar{C}(\tau, \chi) = 1 - (1 - \bar{C}_s(\bar{p}_g)) \cdot \frac{\int_1^\infty \zeta^{-2} \exp \left(-(\zeta^2/2 + 1/\zeta) \bar{R} \dot{\bar{R}} \right) d\zeta}{\int_1^\infty \zeta^{-2} \exp \left(-(\zeta^2/2 + 1/\zeta) \bar{R} \dot{\bar{R}} \right) d\zeta}. \quad (4.16)$$

Численные расчеты показывают, что время установления квазистационарного состояния (но только в переменных τ и χ) мало в масштабе характерного времени всего процесса. Поэтому решение (4.16) с хорошей точностью описывает реальную динамику концентрационного поля, формирующегося вокруг пузырька в процессе его роста. Используя найденный профиль концентрации, из уравнения материального баланса (4.15) получим интегро-дифференциальное уравнение на $\bar{R}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \left\{ \left(\frac{\gamma \bar{p}_g}{1 - \gamma} + 1 \right) \bar{R}^3 \right\} = \\ = \varepsilon \bar{R} (1 - \bar{C}_s(\bar{p}_g)) \cdot \left\{ \int_1^\infty \zeta^{-2} \exp \left(-(\zeta^2/2 + 1/\zeta - 3/2) \bar{R} \dot{\bar{R}} \right) d\zeta \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Дополняет его модифицированное уравнение Рэлея–Плессета, которое (в пренебрежении инерционными членами и лапласовским давлением) в безразмерных переменных имеет вид:

$$\bar{p}_g(\tau) = \bar{p} + 4 \hat{\eta} \frac{\dot{\bar{R}}}{\bar{R}}; \quad \hat{\eta} = 3 \int_1^\infty \frac{\bar{\eta}(\chi)}{\chi^4} d\chi, \quad (4.18)$$

где $\bar{\eta} = \eta/\eta_i = \exp \{ \kappa (1 - \bar{C}) \}$; $\kappa = E_\eta^* k_\eta \Delta C_i / (k_B T)$. Если не учитывать возникающую в процессе роста пузырька неоднородность вязкости жидкости, обусловленной формированием

диффузионного погранслоя, то в уравнении (4.18) следует положить $\hat{\eta} = 1$. Отметим, что инерционные члены в уравнении Рэлея–Плессета при необходимости (если рассматривать не очень вязкие жидкости) могут быть учтены.

Тем самым, сформулированная краевая задача сводится к решению интегро-дифференциального уравнения (4.17) (совместно с уравнениями (4.16), (4.18)), что существенно упрощает задачу.

В случае больших и малых пересыщений уравнение (4.17) сводится к простым дифференциальным уравнениям, так как интеграл, фигурирующий в правой его части, имеет простые асимптотические разложения:

— при $\varepsilon \ll 1$ (что отвечает малым значениям функции $\bar{R}\dot{\bar{R}}$):

$$\int_1^{\infty} \zeta^{-2} \exp\left(-(\zeta^2/2 + 1/\zeta - 3/2) \bar{R}\dot{\bar{R}}\right) d\zeta \approx 1;$$

— при $\varepsilon \gg 1$ (что отвечает большим значениям функции $\bar{R}\dot{\bar{R}}$):

$$\int_1^{\infty} \zeta^{-2} \exp\left(-(\zeta^2/2 + 1/\zeta - 3/2) \bar{R}\dot{\bar{R}}\right) d\zeta \approx \sqrt{\frac{\pi}{6}} (\bar{R}\dot{\bar{R}})^{-1/2} - \frac{4}{9} (\bar{R}\dot{\bar{R}})^{-1}.$$

Отметим, что полученное решение справедливо как в случае мгновенной декомпрессии, так и в случае декомпрессии с конечной скоростью.

На рис. 4.4, а представлены зависимости радиуса пузырька и давления газа в пузырьке от времени в случае мгновенной декомпрессии. Расчеты проводились для $\varepsilon = 2$; $\gamma = 0.87$. Вязкость жидкости полагалась постоянной и не зависящей от концентрации растворенного газа ($\hat{\eta} = 1$).

Кривая 1 на рисунке иллюстрирует аналитическое решение (4.17) для скорости роста пузырька, полученное в рамках представленной модели. Ей соответствует кривая 5, показывающая динамику изменения давления газа в пузырьке, полностью соответствующую изложенным выше представлениям. Отметим, что полученное аналитическое решение в точности совпадает с численным (решением краевой задачи), и показать какое-либо их различие на рисунке не представляется возможным. Поэтому решение (4.17) можно смело трактовать как точное. Начальная стадия процесса, описываемая соотношением (4.10), полученном при условии отсутствия массообмена, отображена кривой 2. Как и предполагалось, данное решение справедливо лишь на малых временах. Кривая 3 иллюстрирует решение, полученное в рамках приближения диффузионного роста (см. ниже формулу (4.20)), т. е. при условии мгновенного установления динамического равновесия между пузырьком и окружающей его жидкостью. Фактически, данное решение является асимптотическим, т. к. время релаксации давления в пузырьке на больших временах становится пренебрежимо малым, и различие между точным решением и решением, полученным в рамках равновесного приближения, нивелируется. Однако на начальной и переходной стадиях процесса динамика изменения давления, очевидно, должна быть учтена. Также на рисунке приведено решение, полученное в рамках квазистационарного приближения (кривая 4). Как видно, даже при сравнительно небольших значениях ε оно существенно расходится с точным.

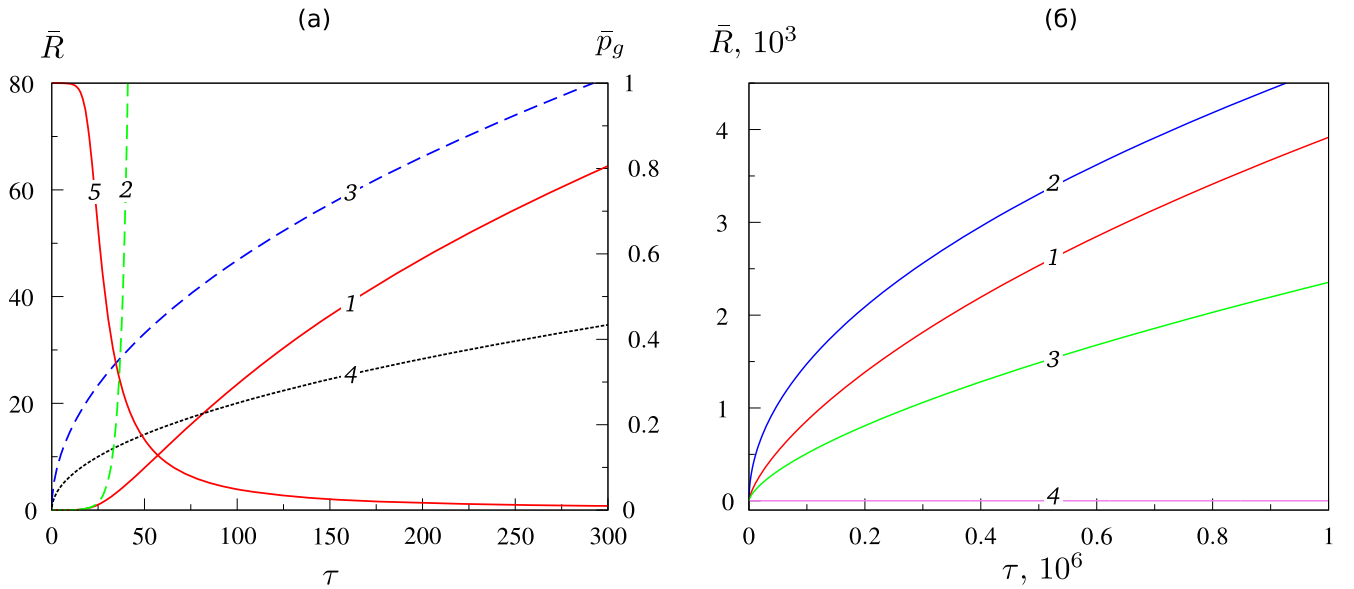


Рисунок 4.4 — (а) Зависимости радиуса пузырька $\bar{R}$ (1 — точное решение (4.17); 2 — экспоненциальное решение (4.10); 3 — решение (4.20), полученное в рамках равновесного приближения; 4 — квазистационарное решение (4.11)) и давления газа в пузырьке $\bar{p}_g$ (5) от времени τ . (б) Зависимость радиуса пузырька $\bar{R}$ от времени τ , если вязкость в уравнении (4.18) считать: 1 — точно по формуле $\hat{\eta} = 3 \int_1^\infty \frac{\bar{\eta}(\chi)}{\chi^4} d\chi$; 2 — равной начальной вязкости жидкости: $\hat{\eta} = 1$; 3 — равной вязкости жидкости на межфазной границе: $\hat{\eta} = \bar{\eta}(1)$; 4 — равной конечной вязкости жидкости: $\hat{\eta} = \bar{\eta}(\bar{p}_f)$.

На рис. 4.4, 6 представлена зависимость радиуса пузырька от времени (кривая 1) в случае, если вязкость жидкости считать точно по формуле (4.1). Для сравнения на рисунке представлены также приближенные зависимости, когда вязкость $\hat{\eta}$, фигурирующая в уравнении (4.18), полагалась равной вязкости жидкости при начальном давлении (начальной вязкости жидкости): $\hat{\eta} = 1$ (кривая 2); вязкости жидкости вблизи межфазной поверхности: $\hat{\eta} = \bar{\eta}(1)$ (кривая 3); вязкости жидкости при конечном давлении: $\hat{\eta} = \bar{\eta}(\bar{p}_f)$ (кривая 4). Как видно из рисунка, наиболее близко к точному решению лежит кривая 2. Однако, следует отметить, различие между всеми этими решениями исчезает по прошествии длительного времени, когда между пузырьком и окружающей его жидкостью устанавливается динамическое равновесие, и скорость его роста определяется исключительно диффузией (вязкость жидкости при этом определяет время выхода на эту стадию).

Диффузионная стадия процесса. Квазистационарное решение.

Как было сказано выше (и что может быть получено из простого анализа уравнения (4.18)), по мере роста пузырька давление в нем постепенно падает и по прошествии некоторого времени (определяемого главным образом вязкостью жидкости) стремится к внешнему давлению в жидкости: $\bar{p}_g \rightarrow \bar{p}$ (равновесная стадия роста). На этой стадии рост пузырька в случае мгновен-

ной декомпрессии (когда внешнее давление в начальный момент времени становится равным конечному: $\bar{p} = 0$) определяется исключительно диффузией (в отличие от декомпрессии с конечной скоростью, когда определяющим фактором является также скорость декомпрессии) и уравнение (4.17) сводится к следующему:

$$\bar{R}\dot{\bar{R}} \int_1^{\infty} \zeta^{-2} \exp \left(- \left(\zeta^2/2 + 1/\zeta - 3/2 \right) \bar{R}\dot{\bar{R}} \right) d\zeta = \varepsilon.$$

Численный анализ показывает, что временная функция $\bar{R}\dot{\bar{R}}$ достаточно быстро достигает определенного значения $\bar{R}\dot{\bar{R}} = \beta = \text{const}$, которое зависит только от степени начального пересыщения ε . В данном случае концентрация растворенного в жидкости газа становится функцией только одной переменной χ , а решение краевой задачи — автомодельным:

$$\bar{C}(\chi) = \frac{\int_1^{\chi} \zeta^{-2} \exp \{ -\beta (\zeta^2/2 + 1/\zeta) \} d\zeta}{\int_1^{\infty} \zeta^{-2} \exp \{ -\beta (\zeta^2/2 + 1/\zeta) \} d\zeta}; \quad (4.19)$$

$$\bar{R}(\tau) = \sqrt{\bar{R}_*^2 + 2\beta (\tau - \tau^*)}. \quad (4.20)$$

Константа β при этом находится из следующего интегрального уравнения:

$$\beta \int_1^{\infty} \zeta^{-2} \exp \{ -\beta (\zeta^2/2 + 1/\zeta - 3/2) \} d\zeta = \varepsilon. \quad (4.21)$$

Следует отметить, что полученное решение является точным (если принять во внимание тот факт, что оно асимптотическое и справедливо на временах, много больших характерного времени установления динамического равновесия), и при его выводе не привлекается анализ числа Пекле.

В случае больших и малых пересыщений существуют наглядные приближения:

— при $\varepsilon \ll 1$:

$$\bar{C}(\chi) \approx 1 - \chi^{-1}; \quad \beta \approx \varepsilon. \quad (4.22)$$

В данном случае полученное решение в точности совпадает с квазистационарным решением (4.11) и иллюстрирует область применения последнего.

— при $\varepsilon \gg 1$:

$$\bar{C}(\chi) \approx \text{erf}\{ (3\varepsilon/\sqrt{\pi}) (\chi - 1) \}; \quad \beta \approx (6/\pi) (\varepsilon + 4/9)^2. \quad (4.23)$$

Видно, что решение (4.23) кардинально отличается от (4.22), что еще раз подчеркивает неправомерность использования квазистационарного решения (4.11) в широком диапазоне пересыщений.

На рис. 4.5 представлена зависимость коэффициента β/ε от ε , характеризующая разницу между точным (4.21) и квазистационарными решениями (4.11). Из рисунка видно, что даже при

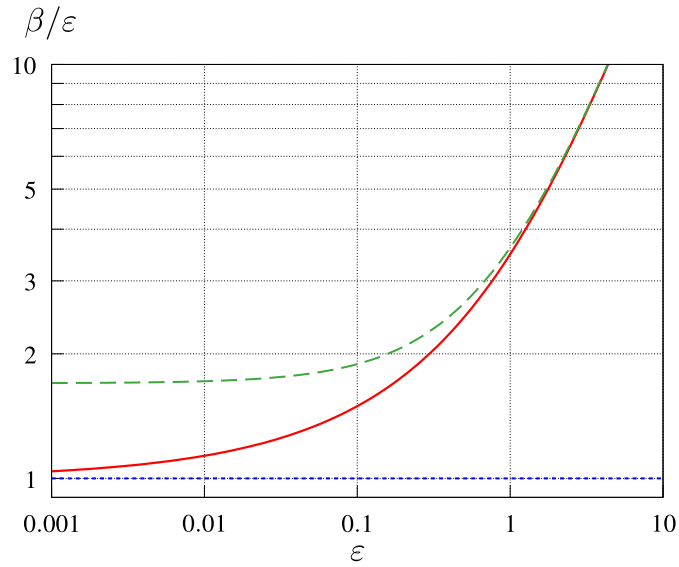


Рисунок 4.5 — Зависимость коэффициента β/ε от ε : сплошная линия — точное решение (4.21); штриховая линия — асимптотическое решение (4.23); пунктирная линия — асимптотическое решение (4.22) (или квазистационарное решение (4.11)).

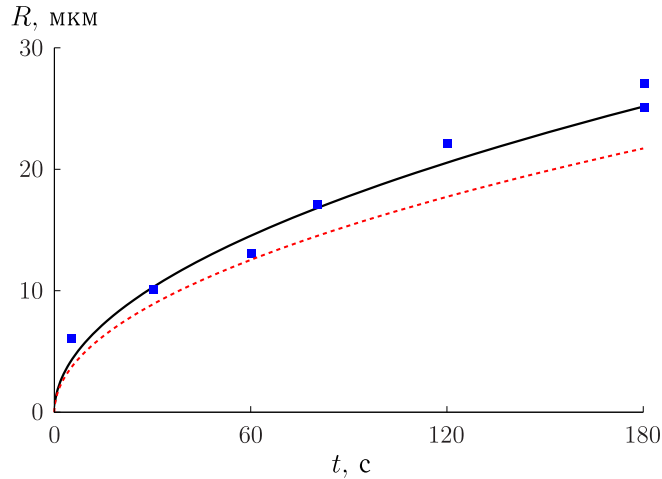


Рисунок 4.6 — Зависимость радиуса пузырька от времени, $\Delta p_i = 30$ МПа; $p_i = 150$ МПа: сплошная линия — автомодельное решение (4.20); пунктирная линия — квазистационарное решение (4.11); точки — эксперимент [116].

$\varepsilon = 1$ эта разница достаточно велика, в то время как асимптотическое решение (4.23) (полученное для $\varepsilon \gg 1$) уже при $\varepsilon \gtrsim 1$ практически совпадает с точным.

Сравнение результатов расчетов по предложенной модели с экспериментальными данными [116] приведено на рис. 4.6. Из рисунка видно, что даже для малых начальных пересыщений (в экспериментах $\Delta p_i = 30$ МПа; $p_i = 150$ МПа, что соответствует $\varepsilon = 0.057$) результаты численного моделирования, а также полученное автомодельное решение, лучше описывают экспериментальные данные, чем квазистационарное решение (4.11). В работе [116] расхождение результатов расчета (по квазистационарной модели) с экспериментом интерпретировалось как следствие заниженного коэффициента диффузии (значение которого приведено выше, и который используется в большинстве работ других авторов). Однако причиной этому, очевидно, является неприменимость зависимости (4.11) в широком диапазоне пересыщений.

Достаточно полезно привести оценку динамики изменения давления газа в пузырьке на поздней стадии его роста. Подставляя (4.20) в (4.18), получим $\bar{p}_g \approx 2\tau^{-1}$. Из данного соотношения может быть найдено характерное время установления динамического равновесия τ^* , которое логично определить как время, за которое давление газа в пузырьке падает в n раз по отношению к начальному: $\bar{p}_g(\tau^*) = 1/n$. Число n при этом должно быть достаточно велико. В результате имеем: $\tau^* \approx 2n$. Надо отметить, что полученная оценка хорошо согласуется с численными расчетами.

В заключении вернемся к анализу числа Пекле **Pe** (точнее его зависимости от времени), который показывает диапазон применимости тех или иных решений. Если перепад давления между газом в пузырьке и окружающей его жидкостью выразить из уравнения (4.18), то не трудно получить (для пузырьков, размер которых значительно превосходит критический): **Pe** $\simeq 4\bar{R}\dot{R}$. Из данного соотношения видно, что если на начальных временах значения числа Пекле малы, и использование квазистационарного решения (4.11) вполне допустимо (напомним, что квазистационарному состоянию соответствуют значения **Pe** $\ll 1$), то на больших временах, когда **Pe** $\rightarrow 4\beta$, все определяется степенью метастабильности ε (так, числам **Pe** $\ll 1$ соответствуют значения $\varepsilon \ll 1$).

4.2 Кинетика суммарного превращения

Перейдем к описанию кинетики суммарного превращения аналогично тому, как это было сделано для объемной кристаллизации переохлажденного расплава в параграфе 2.2. Частоту нуклеации J зародышей кавитации определим согласно классической кинетической теории фазовых превращений:

$$J = B \exp\left(-\frac{W_{cr}}{k_B T}\right) + \sum_n B_n \exp\left(-\frac{W_{cr} \psi(\varphi_n)}{k_B T}\right), \quad (4.24)$$

где $W_{cr} = 16\pi\sigma^3/(3\Delta p^2)$ — работа образования критического зародыша в гомогенном процессе; $\Delta p = p_g - p$ — разность между давлением газа в пузырьке p_g и давлением окружающей среды p на границе пузырька, которая с помощью закона Генри может быть выражена через степень пересыщения, т. е. через разность текущей концентрации газа и равновесной концентрации газа при текущем давлении; $\psi(\varphi_n) = (1/4)(1 - \cos \varphi_n)^2(2 + \cos \varphi_n)$; φ_n — равновесный угол смачивания поверхности n -й гетерогенной частицы; B и B_n — кинетические коэффициенты для гомогенной и гетерогенной нуклеации соответственно.

Частота нуклеации складывается из гомогенной (первый член) и гетерогенной (второй член) составляющих (суммирование в (4.24) ведется по всем гетерогенным частицам в единице объема расплава). Нетрудно показать, что начиная с определенного пересыщения вклад гомогенной составляющей в кинетику суммарного зарождения становится преобладающим (как показывают оценки, это происходит при $\Delta p_i \gtrsim 110$ МПа). Это не означает, что гетерогенной составляющей при больших пересыщениях нет, просто ее вклад становится пренебрежимо мал. Вообще говоря, описание гетерогенной нуклеации затруднено, ввиду большого числа случай-

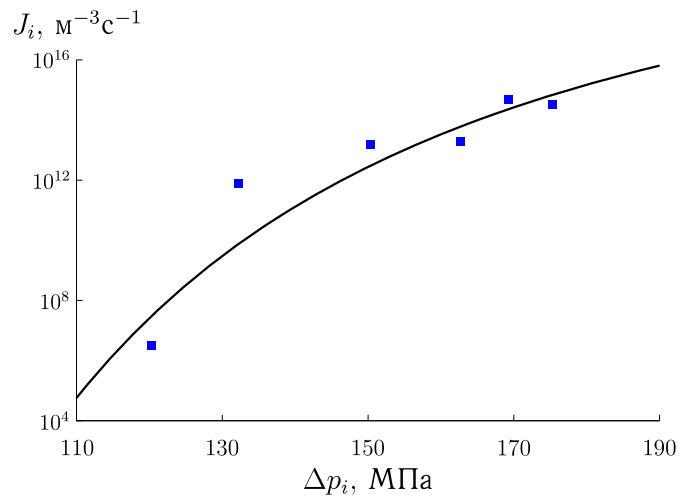


Рисунок 4.7 — Зависимость частоты нуклеации J от величины начальной декомпрессии Δp_i : сплошная линия — расчет по зависимости (4.24); точки — эксперимент [127].

ных и сложно определяемых параметров. Поэтому в работе ограничимся описанием гомогенной нуклеации, рассматривая большие начальные пересыщения.

Величину поверхностного натяжения σ и значение кинетического коэффициента B в расчетах определим согласно экспериментальным данным [127], построив методом наименьших квадратов (на котором здесь не будем заострять внимания) соответствующую интерполяционную зависимость (см. рис. 4.7): $\sigma = 0.076 \text{ Дж/м}^2$; $B = 2.41 \cdot 10^{21} (\text{м}^3 \cdot \text{с})^{-1}$. Отметим, что полученное значение σ хорошо совпадает с литературными. Некоторое их различие как в большую, так и в меньшую сторону не столь значительно и не критично для расчетов, хотя, надо отметить, зависимость частоты нуклеации от σ весьма существенна. По-другому дело обстоит с кинетическим коэффициентом B . В различных теоретических работах он находится по-разному и может различаться на порядки. Поэтому выбор той или иной модели, из которой его можно было бы найти, вообще говоря, затруднителен. Отметим только, что применительно к магматическим расплавам с их уникальными и не похожими на другие жидкости свойствами на данный момент не существует такой модели, которая бы с приемлемой точностью описывала экспериментальные данные по частоте нуклеации. Поэтому в настоящей работе значение кинетического коэффициента B определяется из эксперимента.

Далее используем подход, основанный на выделении в объеме материнской фазы в процессе фазового перехода «запрещенной» области, нуклеация новых центров зародышеобразования в которой подавлена, аналогично тому, как это было сделано в параграфе 2.2.

Как уже было сказано выше, в процессе роста пузырьков вокруг них формируется диффузионный пограничный слой. Поэтому вероятность зарождения новых пузырьков вблизи уже существующих будет существенно меньше, чем вдали от них, что связано с экспоненциально сильной зависимостью частоты нуклеации от пересыщения. Можно считать, что вокруг пузырьков формируется некая «запрещенная» область, зарождения новых пузырьков в которой не происходит. Схематически это изображено на рис. 4.8. Для того, чтобы корректно учесть этот факт в кинетических уравнениях, описывающих суммарный процесс фазового превращения, заменим реальную зависимость частоты нуклеации вокруг пузырьков $J(r)$ ступенчатой, считая, что в «за-

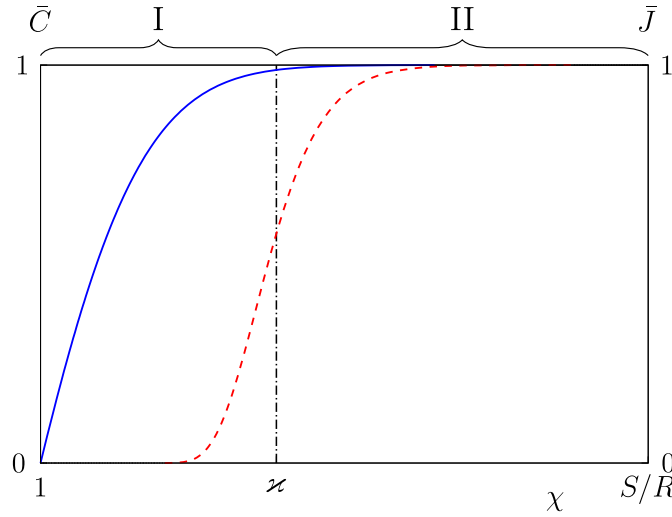


Рисунок 4.8 — Схематическое изображение зависимостей концентрации растворенного газа $\bar{C}$ (сплошная линия) и частоты нуклеации $\bar{J}$ (пунктирная линия) вокруг пузырька от радиальной координаты χ ; I — «запрещенная область»; II — область нуклеации.

прещенной» области частота нуклеации равна нулю, а вне этой области частота нуклеации равна частоте при начальном пересыщении. Размер «ступеньки» — толщину диффузионного пограничного слоя r_D определим из условия равенства характерных времен t_1 и t_2 ожидания появления нового зародыша в ячейке при ступенчатой и реальной зависимостях $J(r)$ соответственно (следует отметить, что введенная таким образом замена реальной зависимости $J(r)$ на ступенчатую является точной):

$$t_1 = t_2;$$

$$t_1 = \{J_i(4\pi/3)(S^3 - r_D^3)\}^{-1}; \quad t_2 = \left\{ \int_R^S J(r) 4\pi r^2 dr \right\}^{-1},$$

где J_i — частота нуклеации при начальном пересыщении. Следовательно,

$$r_D = \left\{ R^3 + 3 \int_R^S \{1 - \bar{J}(r)\} r^2 dr \right\}^{1/3},$$

где $\bar{J} = J/J_i$ — безразмерная частота нуклеации. Отметим, что по мере удаления от пузырька $\bar{J}$ очень быстро стремится к единице, что связано с сильной зависимостью концентрации растворенного газа от радиальной координаты (или, проще говоря, малой толщиной диффузионного погранслоя), особенно для больших пересыщений. Поэтому верхний предел интегрирования в последнем уравнении может быть заменен на бесконечность. Кроме того, на протяжении всей стадии нуклеации в кинетических уравнениях с достаточно хорошей точностью может быть использован механизм роста одиночного пузырька (4.19).

Другой, более простой, однако менее точный (годящийся скорее для первичных оценок) способ определения толщины диффузионного погранслоя r_D , был предложен в работе [109] и заключается в следующем. Частота нуклеации на границе диффузионного слоя должна быть в n раз меньше частоты нуклеации вдали от пузырька (которая равна частоте нуклеации при

начальном пересыщении): $\bar{J}(r_D) = 1/n$. Выбор n при этом достаточно произволен. Требуется только, чтобы n было большим.

С учетом вышеизложенного, суммарный объем «запрещенной» области φ_D в единице объема расплава от ансамбля пузырьков, зародившихся к моменту времени t , определяется следующим интегральным уравнением

$$\varphi_D(t) = \int_0^t J_i \{1 - \varphi_D(t')\} V_D(t - t') dt', \quad (4.25)$$

где $V_D = (4\pi/3)(r_D^3 - R^3)$ — объем «запрещенной» области вокруг пузырька, зародившегося в момент времени t' .

Тогда зависимость объемной концентрации газовой фазы φ от времени t будет описываться соотношением

$$\varphi(t) = \frac{\tilde{\varphi}(t)}{1 + \tilde{\varphi}(t)}; \quad \tilde{\varphi}(t) = \int_0^t J_i \{1 - \varphi_D(t')\} V(t - t') dt', \quad (4.26)$$

где $\tilde{\varphi}$ — объем газовой фазы на единицу объема расплава; $V = (4\pi/3)R^3$ — объем пузырька, зародившегося в момент времени t' .

Число пузырьков N , образующихся за время t в единице объема, определяется выражением

$$N(t) = \frac{1}{1 + \tilde{\varphi}(t)} \int_0^t J_i \{1 - \varphi_D(t')\} dt'. \quad (4.27)$$

Отметим, что в соотношениях (4.26), (4.27) учитывается изменение объема среды в процессе роста объемной концентрации газовой фазы (изначально единичный объем увеличивается на $\tilde{\varphi}$, что и отражено в данных уравнениях).

В момент времени t^* , когда «запрещенная» область полностью перекроет весь объем расплава, нуклеация новых центров зародышеобразования прекращается. Последующая же дегазация происходит за счет роста изначально образовавшихся центров и заканчивается тогда, когда вся избыточная масса газа, образовавшаяся в расплаве вследствие декомпрессии, выделится в газовую фазу.

В общем виде представленную систему уравнений (4.25)–(4.27) можно решить только численно. Однако в случае, когда рост пузырьков большую часть времени происходит в равновесном режиме (4.20) (что предполагает малую длительность экспоненциальной стадии роста по сравнению с характерным временем всего процесса), задача существенно упрощается. Так как в данном случае профиль концентрации не зависит явно от времени, получим

$$r_D(t) = \varkappa R(t), \quad \varkappa = \left\{ 1 + 3 \int_1^\infty \{1 - \bar{J}(\chi)\} \chi^2 d\chi \right\}^{1/3}, \quad (4.28)$$

т. е. толщина диффузионного погранслоя пропорциональна размеру пузырька, при этом коэффициент пропорциональности $\varkappa$ не зависит от времени (кроме того, $\varkappa$ также не зависит от

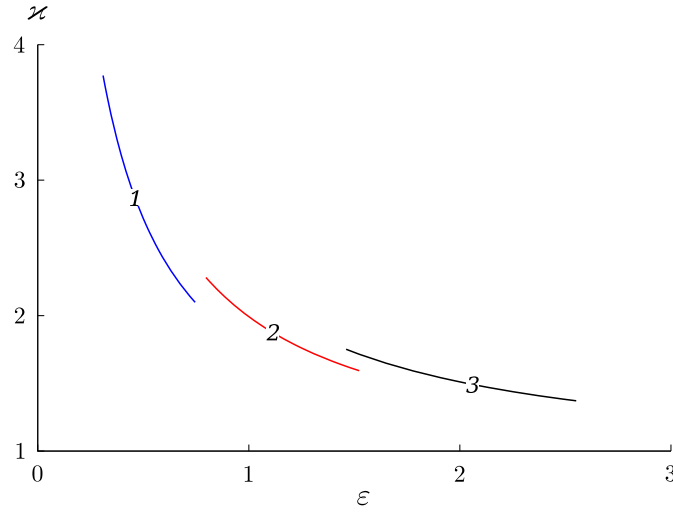


Рисунок 4.9 — Зависимость параметра $\varkappa$ от степени начального пересыщения ε для различных конечных давлений: 1 — $p_f = 50$ МПа; 2 — $p_f = 30$ МПа; 3 — $p_f = 20$ МПа.

кинетического коэффициента B , который, как было сказано выше, в различных работах определяется по-разному, и в выборе которого есть некая неопределенность), а зависит от свойств магматического расплава и, главным образом, от величины начального пересыщения. Данная зависимость проиллюстрирована на рис. 4.9. Из рисунка видно, что $\varkappa$ в достаточно широком диапазоне пересыщений меняется не столь значительно. Отметим, что зависимость $\bar{J}(\chi)$ в уравнении (4.28) находится через зависимость пересыщения от радиальной координаты, которая в свою очередь определяется из соотношения (4.19).

Подставляя (4.28) в уравнения (4.25)–(4.27) и вводя безразмерную переменную $\theta = t/t_0$, где $t_0 = ((4\pi/3)(\varkappa^3 - 1)J_i(2\beta D)^{3/2})^{-2/5}$, получим:

$$\varphi_D(\theta) = \int_0^\theta \{1 - \varphi_D(\theta')\} (\theta - \theta')^{3/2} d\theta'; \quad (4.29)$$

$$\varphi(\theta) = \frac{\tilde{\varphi}(\theta)}{1 + \tilde{\varphi}(\theta)}; \quad \tilde{\varphi}(\theta) = (\varkappa^3 - 1)^{-1} \varphi_D(\theta); \quad (4.30)$$

$$N(\theta) = \frac{J_i t_0}{1 + \tilde{\varphi}(\theta)} \int_0^\theta \{1 - \varphi_D(\theta')\} d\theta'. \quad (4.31)$$

Уравнение (4.29) можно представить в виде уравнения Вольтерра 2-го рода:

$$\varphi_D(\theta) = (2/5) \theta^{5/2} - \int_0^\theta \varphi_D(\theta') (\theta - \theta')^{3/2} d\theta',$$

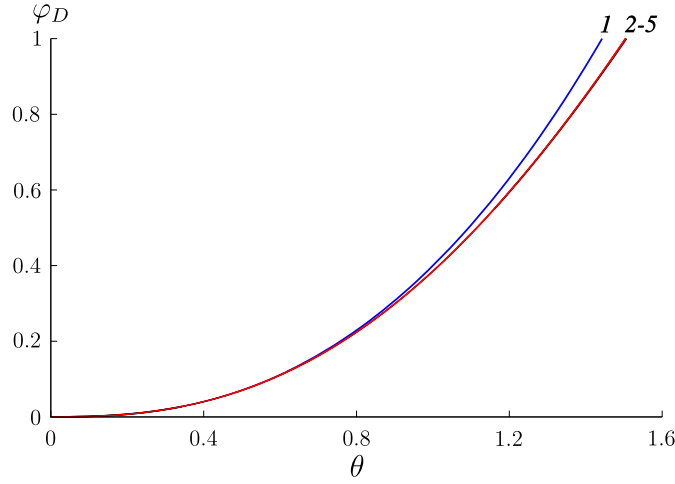


Рисунок 4.10 — Зависимости функций φ_{D1-5} от θ (i -я линия соответствует i -ой функции).

решение которого может быть получено методом последовательных приближений:

$$\varphi_{D0}(\theta) = 0;$$

$$\varphi_{D1}(\theta) = (2/5) \theta^{5/2} - \int_0^\theta \varphi_{D0}(\theta') (\theta - \theta')^{3/2} d\theta';$$

...

$$\varphi_{Dn}(\theta) = (2/5) \theta^{5/2} - \int_0^\theta \varphi_{Dn-1}(\theta') (\theta - \theta')^{3/2} d\theta';$$

...

Из рис. 4.10 видно, что уже второй итерации $\varphi_{D2}(\theta)$ достаточно, чтобы обеспечить хорошую точность при определении функции $\varphi_D(\theta)$. Таким образом,

$$\varphi_D(\theta) \approx (2/5) \theta^{5/2} - (3\pi/640) \theta^5. \quad (4.32)$$

Из последнего соотношения нетрудно найти время нуклеации t^* . Как было сказано выше, нуклеация новых центров заканчивается, когда «запрещенная» область полностью перекроет весь объем расплава ($\varphi_D(t^*) = 1$). Следовательно,

$$\theta^* \approx 1.5; \quad t^* = \theta^* t_0.$$

Объем газовой фазы (см. (4.30)) к моменту окончания нуклеации $\varphi(\theta^*) = \varkappa^{-3}$. Видно, что в случае больших значений параметра $\varkappa$ он еще достаточно мал. Это означает малую длительность стадии нуклеации по сравнению с последующим фазовым переходом, что существенно упрощает описание фазового перехода в целом. В данном случае, найдя по предложенной модели конечное число образующихся пузырьков, дальнейший их рост можно описать в рамках ячеистой модели, полагая, что их начальный радиус (по окончании нуклеации) одинаков, т. е. функция распределения пузырьков по размерам к моменту окончания всего процесса дегазации, очевидно, будет иметь узкую ширину. Однако и в случае, когда параметр $\varkappa$ близок к единице,

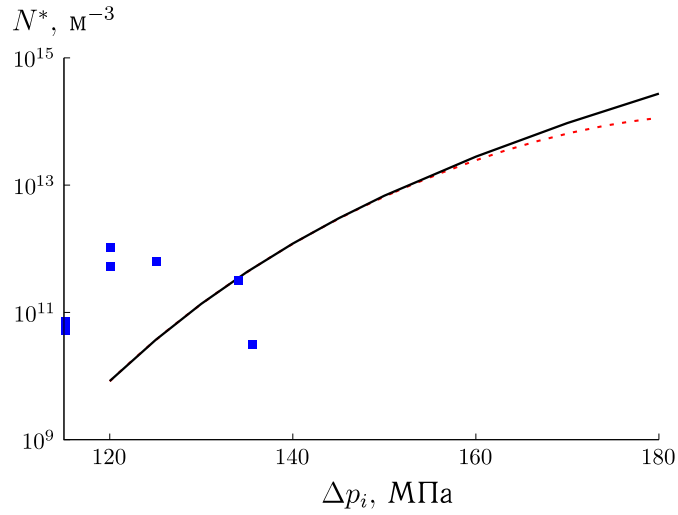


Рисунок 4.11 — Зависимость конечного числа пузырьков N^* от величины начальной декомпрессии Δp_i : сплошная линия — численное решение по представленной модели; пунктирная линия — аналитическое решение (4.33); точки — эксперимент [116].

доля избыточной массы газа, выделившейся в газовую фазу к моменту окончания нуклеации, будет еще мала, хотя объемная доля газовой фазы будет уже значительной.

Подставляя (4.32) в (4.31), получим конечное число образующихся в процессе пузырьков $N^* = N(\theta^*)$:

$$N^* = \frac{J_i t_0}{1 + \tilde{\varphi}(\theta^*)} \left(\theta^* - (4/35) \theta^{*7/2} + (\pi/1280) \theta^{*6} \right) \approx 0.4 \left(\frac{\varkappa^3 - 1}{\varkappa^5} \frac{J_i}{D_{eff}} \right)^{3/5}. \quad (4.33)$$

Следует отметить, что в зависимости (4.33) первый член есть произведение частоты зарождения при начальном пересыщении J_i на полное время нуклеации t^* . Остальные же члены понижают это значение приблизительно на 30 % и обусловлены изменением в процессе дегазации объема, где возможна нуклеация новых зародышей.

Полученная зависимость (4.33) применима для достаточно широкого диапазона величин начального пересыщения (начальной декомпрессии), за исключением экстремально больших ее значений и очень больших начальных вязкостей магматического расплава, когда время нуклеации становится соизмеримым со временем выхода на диффузионную стадию роста пузырьков. В данном случае систему интегральных уравнений (4.25)–(4.27) следует решать численно.

На рис. 4.11 представлена зависимость конечного числа образующихся в процессе пузырьков N^* от величины начальной декомпрессии Δp_i , рассчитанная численно и по формуле (4.33). Из рисунка видно, что различие между численным и аналитическим решениями не столь велико и проявляется, как и ожидалось, только при больших Δp_i , так что формула (4.33) в каком-то смысле универсальна. Из рисунка также видно, что для умеренных пересыщений теория удовлетворительно согласуется с экспериментом [116]. Некоторое их различие, по всей видимости, обусловлено наличием в эксперименте гетерогенной нуклеации (авторы работы [116] отмечают, что их образцы содержат микролиты, которые являются гетерогенными центрами нуклеации для пузырьков), вклад которой в суммарную кинетику дегазации при умеренных пересыщениях становится соизмеримым с гомогенной (или преобладающим, если рассматривать малые пересыщения), а также погрешностью самого эксперимента (разброс экспериментальных данных

достаточно большой). К сожалению, отсутствие в литературе необходимых экспериментальных данных для больших начальных пересыщений, когда заведомо преобладает гомогенная нуклеация, не позволило провести полного сравнения с экспериментом. В заключение отметим, что хотя в рассмотренном диапазоне пересыщений частота нуклеации и увеличивается на порядки, зависимость конечного числа пузырьков имеет более пологий характер, что может быть объяснено простым анализом зависимости (4.33).

Таким образом, предложенная модель позволяет найти не только время нуклеации (что само по себе является нетривиальной задачей, и в классических работах никак не решается), но и конечное число образующихся зародышей с учетом изменения степени метастабильности материнской фазы в процессе зарождения и роста центров новой фазы.

Предложенная в работе модель была успешно применена при описании кавитации магматического расплава в волнах разгрузки на начальной стадии взрывного вулканического извержения [86].

4.3 Выводы по главе 4

Исследован механизм роста одиночного газового пузырька в высоковязкой газонасыщенной жидкости при ее быстрой декомпрессии. Предложена математическая модель данного процесса, представляющая собой нестационарную диффузионную задачу, решаемую совместно с динамической. Динамика роста пузырька описывается модифицированным уравнением Рэлея–Плессета, учитывающим неоднородность вязкости жидкости, обусловленной формированием вокруг пузырька диффузионного погранслоя. Найдено аналитическое решение задачи, хорошо согласующееся с численным в широком диапазоне пересыщений на всех стадиях процесса, включая неравновесную, учет которой крайне необходим, если рассматривать высоковязкие среды. Найдены зависимости профиля концентрации растворенного в жидкости газа, давления газа в пузырьке, скорости изменения массы газа в пузырьке (скорости дегазации), а также скорости роста пузырька от времени. Показано, что по прошествии определенного времени давление газа в пузырьке стремится к давлению окружающей жидкости (диффузионная стадия процесса). Концентрация растворенного в жидкости газа при этом становится функцией только одной переменной, а решение краевой задачи — автомодельным. Отмечено, что данное решение является точным. Показано, что решение, полученное ранее другими авторами в приближении квазистационарности процесса, отвечает малым значениям числа Пекле и справедливо лишь при малых начальных пересыщениях.

Представлена кинетическая модель нуклеации и роста зародышей кавитации в газонасыщенном магматическом расплаве при его быстрой декомпрессии. Модель корректно учитывает изменение степени метастабильности среды путем подстановки в кинетические уравнения, описывающие процесс суммарного превращения (дегазации), реального распределения концентрации растворенного в жидкости газа, формирующегося вокруг растущих в результате диффузии пузырьков. В модели точно определена толщина возникающих вокруг пузырьков диффузионных

погранслоев (суммарной запрещенной области), нуклеация новых пузырьков в которых подавлена. Найдены простые аналитические зависимости для числа образующихся центров кавитации, времени нуклеации, скорости роста объемной концентрации газовой фазы в зависимости от величины начальной декомпрессии. Сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными показало их хорошее соответствие.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Предложена неравновесная кинетическая модель роста сферического кристалла в переохлажденном расплаве, корректно учитывающая эффект прогрева расплава вблизи межфазной поверхности, а также эффект усадки вещества при затвердевании. Найдено новое аналитическое решение задачи для скорости роста кристалла, справедливое в широком диапазоне переохлаждений.
2. Представлена кинетическая модель объемной кристаллизации переохлажденного расплава, отличительной особенностью которой является выделение в объеме «запрещенных» областей, нуклеация новых зародышей в которых подавлена. Суммарная динамика трансформации этих областей позволяет найти как время нуклеации, так и зависимость доли кристаллической фазы от времени, скорость образования и число центров кристаллизации.
3. Разработана кинетическая модель кавитации расплава в процессе его объемной кристаллизации, вызванной усадкой вещества при затвердевании. Детально исследована эволюция кавитирующего расплава; найдены зависимости объемной концентрации кристаллической и газовой фаз от времени; показана существенная зависимость размера кристаллических зерен и кавитационных включений в затвердевшем материале от скорости охлаждения расплава.
4. Решена задача о сегрегации растворенного в расплаве газа в процессе его кристаллизации с учетом усадки вещества при затвердевании для трех геометрий фронта кристаллизации: плоской, цилиндрической и сферической. Найдено новое аналитическое решение задачи, справедливое для произвольного закона роста кристалла. В общем случае показано, что в зависимости от того, по какому механизму кристаллизуется расплав, реализуются два различных сценария сегрегационного процесса. В первом сценарии газ успевает отводиться от фронта кристаллизации, во втором — скапливается вблизи межфазной поверхности. Представлен критерий отсутствия газовыделения.
5. Исследован механизм роста одиночного газового пузырька в высоковязком газонасыщенном расплаве при его быстрой декомпрессии. Найдено новое аналитическое решение задачи для скорости роста пузырька, хорошо описывающее данный процесс в широком диапазоне пересыщений и на всех его стадиях, включая неравновесную, учет которой крайне необходим, если рассматривать высоковязкие среды. Показано, что по прошествии определенного времени процесс становится автомодельным.
6. Представлена кинетическая модель нуклеации и роста газовых пузырьков в высоковязком газонасыщенном расплаве при его быстрой декомпрессии. Модель корректно учитывает изменение пересыщения среды путем подстановки в кинетические уравнения, описывающие процесс дегазации, реального распределения концентрации растворенного в жидкости газа, формирующегося вокруг растущих в результате диффузии пузырьков. Найдено новое аналитическое решение для времени нуклеации, зависимости числа образующихся пузырьков и скорости дегазации от величины начальной декомпрессии.

Приложение А

Таблицы

Таблица 1 — Теплофизические и кинетические свойства некоторых веществ, используемые в расчетах в главах 2, 3.

Вещество	Al	Cu	Ni
c_l , Дж/(кг · К)	1095	500	770
d_m , 10^{-10} , м	2.6	2.3	2.3
K , м/(с · К)	0.309	0.194	0.142
L , 10^3 Дж/кг	390	213	300
N_m , 10^{28} м $^{-3}$	5.29	7.61	8.11
T_{mel} , К	933	1357	1728
U , 10^{-20} , Дж/молек	4.15	6.6	9.15
β , 10^{-11} Па $^{-1}$	1.92	1.45	1.98
λ_l , Вт/(м · К)	88	180	72
ν_l , 10^{-6} м 2 /с	0.144	0.596	0.063
ρ_s/ρ_l , кг/м 3	2500/2370	8500/8030	8159/7905
σ_{lg} , Дж/м 2	0.8	1.12	1.6
σ_{ls} , Дж/м 2	0.093	0.18	0.255

Таблица 2 — Теплофизические и кинетические свойства магматического расплава, используемые в расчетах в главе 4.

ρ_l , кг/м 3	D , м 2 /с	K_H , Па $^{-1}$	E_η^* , Дж/молек	k_η	η^* , Па·с	T_{mel} , К	σ , Дж/м 2	B , (м 3 · с) $^{-1}$
2300	$2 \cdot 10^{-11}$	$1.88 \cdot 10^{-11}$	$5.06 \cdot 10^{-19}$	11	$10^{-2.5}$	973	0.076	$2.41 \cdot 10^{21}$

Список литературы

1. Куни Ф. М., Щекин А. К., Гринин А. П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН. 2001. Т. 171, № 4. С. 345–385.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М. - Л.: ГИТТЛ, 1950.
3. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. Т. 1, № 3. С. 355–359.
4. Johnson W., Mehl R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // Trans. Metall. Soc. AIME. 1939. Vol. 135. P. 416–458.
5. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7, no. 12. P. 1103–1112.
6. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei // J. Chem. Phys. 1940. Vol. 8, no. 2. P. 212–224.
7. Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9, no. 2. P. 177–184.
8. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
9. Frenkel Y. Kinetic theory of liquids. New York, NY : Dover, 1955.
10. Зельдович Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. / под ред. Ю. Б. Харитон. М.: Наука, 1984.
11. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
12. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
13. Debenedetti P. Metastable Liquids: Concepts and Principles. Physical chemistry : science and engineering. Princeton University Press, 1996.
14. Kashchiev D. Nucleation: basic theory with applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
15. Slezov V. V. Kinetics of First-Order Phase Transitions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
16. Turnbull D., Fisher J. C. Rate of nucleation in condensed systems // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17, no. 1. P. 71–73.
17. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.

18. Chernov A. A., Pil'nik A. A. Melt cavitation at its volumetric crystallization // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. Vol. 55, no. 1–3. P. 294–301.
19. Chernov A. A., Kedrinsky V. K., Pil'nik A. A. Kinetics of gas bubble nucleation and growth in magmatic melt at its rapid decompression // *Phys. Fluids*. 2014. Vol. 26, no. 11. P. 116602 (19 pages).
20. Chernov A. A., Pil'nik A. A., Islamov D. R. Initial stage of nucleation-mediated crystallization of a supercooled melt // *J. Cryst. Growth*. 2016. Vol. 450. P. 45–49.
21. Chernov A. A., Pil'nik A. A. Kinetics of bulk crystallisation of supercooled melt // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 754, no. 4. P. 042004.
22. Лежнин С. И., Чернов А. А. О росте новой фазы в веществе, находящемся в метастабильном состоянии // *ПМТФ*. 2007. Т. 48, № 2. С. 75–81.
23. Chernov A. A. Theory of volumetric crystallization of the undercooled melt // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2009. Vol. 52, no. 13–14. P. 3290–3296.
24. Kuchma A. E., Kuni F. M., Shchekin A. K. Nucleation stage with nonsteady growth of supercritical gas bubbles in a strongly supersaturated liquid solution and the effect of excluded volume // *Phys. Rev. E*. 2009. Dec. Vol. 80. P. 061125.
25. Kuchma A. E., Shchekin A. K., M. Yu. Bulgakov. The theory of degassing and swelling of a supersaturated-by-gas solution // *Physica A*. 2017. Vol. 468. P. 228–237.
26. Dynamics of ensemble of gas bubbles with account of the Laplace pressure on the nucleation stage at degassing in a gas-liquid mixture / A. E. Kuchma, A. K. Shchekin, D. S. Martyukova et al. // *Fluid Phase Equilib.* 2018. Vol. 455. P. 63–69.
27. Герман Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. М.:Металлургия, 1986.
28. Черепанов А. Н., Попов В. Н., Солоненко О. П. Динамика кристаллизации модифицированной тугоплавкими нанопорошками металлической капли при соударении с подложкой // *Теплофизика и аэромеханика*. 2010. Т. 17, № 3. С. 409–417.
29. Черепанов А. Н., Попов В. Н., Солоненко О. П. Численный анализ динамики растекания и кристаллизации модифицированной металлической капли на подложке // *Теплофизика и аэромеханика*. 2008. Т. 15, № 3. С. 513–519.
30. Cavaliere P., Perrone A., Silvello A. Crystallization evolution of cold-sprayed pure Ni coatings // *J. Therm. Spray Technol.* 2016. Vol. 25, no. 6. P. 1158–1167.
31. Epitaxial growth during the rapid solidification of plasma-sprayed molten TiO₂ splat / S.-W. Yao, T. Liu, C.-J. Li et al. // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 134. P. 66–80.

32. Файзуллин М. З., Виноградов А. В., Коверда В. П. Стеклование и кристаллизация низкотемпературных аморфных конденсатов водно-пропановой смеси // ДАН. 2012. Т. 442, № 3. С. 345–347.
33. Nonstationary nucleation (explosive crystallization) in layers of amorphous ice prepared by low-temperature condensation of supersonic molecular beams / M. Faizullin, A. Vinogradov, A. Tomin et al. // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2017. Vol. 108. P. 1292–1296.
34. Черепанов А. Н., Попов В. Н., Солоненко О. П. Объемная кристаллизация капли никеля, содержащей тугоплавкие наночастицы, при соударении с подложкой // ПМТФ. 2006. Т. 47, № 1. С. 29–34.
35. Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying / H. Zhang, X. Y. Wang, L. L. Zheng et al. // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2001. Vol. 44, no. 24. P. 4579–4592.
36. Corrosion behavior in a 3.5 wt% NaCl solution of amorphous coatings prepared through plasma-spray and cold-spray coating processes / S. J. Choi, H. S. Lee, J. W. Jang et al. // *Metals and Materials Int.* 2014. Vol. 20, no. 6. P. 1053–1057.
37. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed alumina-based coatings / G. D. Girolamo, A. Brentari, C. Blasi et al. // *Ceramics Int.* 2014. Vol. 40, no. 8. P. 12861–12867.
38. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Механические и физические свойства // ФММ. 1999. Т. 88, № 1. С. 50–73.
39. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // ФММ. 2000. Т. 89, № 1. С. 91–112.
40. Fedorchenko A. I., Chernov A. A. Simulation of the microstructure of a thin metal layer quenched from a liquid state // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2003. Vol. 46, no. 5. P. 921–929.
41. Zheng Z., Luo J., Li Q. Mechanism of competitive grain growth in 8YSZ splats deposited by plasma spraying // *J. Therm. Spray Technol.* 2015. Vol. 24, no. 5. P. 885–891.
42. Chernov A. A., Pil'nik A. A., Islamov D. R. Bulk crystallization of supercooled metal films // *ECS Trans.* 2017. Vol. 75, no. 30. P. 33–37.
43. Kratschmer T., Aneziris C. G. Amorphous zones in flame sprayed alumina–titania–zirconia compounds // *Ceramics Int.* 2011. Vol. 37, no. 1. P. 181–188.
44. Fedorchenko A. On the glass transition of the one-component metallic melts // *J. Cryst. Growth*. 2017. Vol. 475. P. 362–367.
45. Черепанов А. Н. О стационарной кинетической модели дендритной двухфазной зоны // ПМТФ. 1979. № 6. С. 72–77.

46. Чернов А. А., Пильник А. А. Механизм роста кристаллического зародыша в переохлажденном расплаве при больших отклонениях от равновесия // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102, № 8. С. 591–595.
47. Шагапов В. Ш., Юмагулова Ю. А. Автомодельная задача о росте гидратной частицы в водном растворе газа // ТОХТ. 2016. Т. 50, № 3. С. 278–280.
48. A review of dendritic growth during solidification: Mathematical modeling and numerical simulations / M. A. Jaafar, D. R. Rousse, S. Gibout et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 74. P. 1064–1079.
49. Madejski J. Solidification of droplets on a cold surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1976. Vol. 19, no. 9. P. 1009–1013.
50. Madejski J. Droplets on impact with a solid surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1983. Vol. 26, no. 7. P. 1095–1098.
51. Жуков М. Ф., Солоненко О. П., Федорченко А. И. Стеклование и кристаллизация низкотемпературных аморфных конденсатов водно-пропановой смеси // ДАН СССР. 1990. Т. 314, № 2. С. 369–374.
52. Deformation and solidification of a droplet on a cold substrate / T. Watanabe, I. Kuribayashi, T. Honda et al. // Chem. Eng. Sci. 1992. Vol. 47, no. 12. P. 3059–3065.
53. Zhang H. Theoretical analysis of spreading and solidification of molten droplet during thermal spray deposition // Int. J. Heat Mass Transfer. 1999. Vol. 42, no. 14. P. 2499–2508.
54. Sun J., Gong J., Li G. A lattice Boltzmann model for solidification of water droplet on cold flat plate // Int. J. Refrigeration. 2015. Vol. 59. P. 53–64.
55. Станкус С. В. Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1991.
56. Porosity and effective mechanical properties of plasma-sprayed Ni-based alloy coatings / X. Zhang, B. Xu, F. Xuan et al. // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255, no. 8. P. 4362–4371.
57. Microstructural and porosity variations in the plasma-sprayed Ni-alloy coatings prepared at different spraying powers / X. Zhang, B. Xu, F. Xuan et al. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 473, no. 1–2. P. 145–151.
58. Study of solidification behavior and splat morphology of vacuum plasma sprayed Ti alloy by computational modeling and experimental results / H. Salimijazi, M. Raessi, J. Mostaghimi et al. // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201, no. 18. P. 7924–7931.
59. Bengtsson P., Johannesson T. Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings // J. Therm. Spray Technol. 1995. Vol. 4, no. 3. P. 245–251.

60. Kuroda S., Clyne T. The quenching stress in thermally sprayed coatings // *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 200, no. 1. P. 49–66.
61. Chen L., Yang G.-J. Epitaxial growth and cracking of highly tough 7YSZ splats by thermal spray technology // *J. Adv. Ceram.* 2018. Vol. 7, no. 1. P. 17–29.
62. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С. Выделение газа, формирование и захват газовых пузырьков на фронте кристаллизации из расплава // *Кристаллография*. 1977. Т. 22, № 2. С. 348–353.
63. Geguzin Y., Dzuba A. Crystallization of a gas-saturated melt // *J. Cryst. Growth*. 1981. Vol. 52. P. 337–344.
64. Bianchi M. V., Viskanta R. Gas segregation during solidification processes // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1997. Vol. 40, no. 9. P. 2035–2043.
65. Fedorchenko A. I., Chernov A. A. Exact solution of the problem of gas segregation in the process of crystallization // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2003. Vol. 46, no. 5. P. 915–919.
66. Butler M. F. Freeze Concentration of Solutes at the Ice/Solution Interface Studied by Optical Interferometry // *Crystal Growth & Design*. 2002. Vol. 2, no. 6. P. 541–548.
67. Yoshimura K., Inada T., Koyama S. Growth of Spherical and Cylindrical Oxygen Bubbles at an Ice-Water Interface // *Crystal Growth & Design*. 2008. Vol. 8, no. 7. P. 2108–2115.
68. Wei P., Hsiao S. Pore shape development from a bubble captured by a solidification front // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. Vol. 55, no. 25–26. P. 8129–8138.
69. Poon G. G., Peters B. A Stochastic Model for Nucleation in the Boundary Layer during Solvent Freeze-Concentration // *Crystal Growth & Design*. 2013. Vol. 13, no. 11. P. 4642–4647.
70. Wei P., Hsiao S. Effects of solute concentration in liquid on pore shape in solid // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2016. Vol. 103. P. 920–930.
71. Wei P., Hsiao S. Effects of mass transfer coefficient on pore shape in solid // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2016. Vol. 103. P. 931–939.
72. Wei P. S., Hsiao S. Y. Effects of supersaturation on pore shape in solid // *J. Cryst. Growth*. 2017. Vol. 460. P. 126–133.
73. Попов В. Н., Черепанов А. Н. О динамике поведения зародыша газового пузырька в гетерофазных средах // *ПМТФ*. 1986. № 4. С. 68–76.
74. Chernov A. A., Pil'nik A. A. Gas segregation during crystallization process // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2018. Vol. 119. P. 963–969.
75. Chernov A. A., Pil'nik A. A. Analytical solution of the problem of dissolved gas segregation in melt by the plain crystallization front // *J. Cryst. Growth*. 2018. Vol. 483. P. 291–296.

76. Pil'nik A., Chernov A. Exact solution of the problem of dissolved gas segregation by the plane crystallization front // J. Phys. Conf. Ser. 2017. Vol. 899, no. 3. P. 032019.
77. The Encyclopedia of Volcanoes / Ed. by H. Sigurdsson. 2 edition. Amsterdam: Academic Press, 2015.
78. Woods A. W. The dynamics of explosive volcanic eruptions // Rev. Geophys. 1995. Vol. 33, no. 4. P. 495–530.
79. Sparks R. S. J. Forecasting volcanic eruptions // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. Vol. 210, no. 1. P. 1–15.
80. Klug C., Cashman K. V. Vesiculation of May 18, 1980, Mount St. Helens magma // Geology. 1994. Vol. 22, no. 5. P. 468–472.
81. Externally triggered renewed bubble nucleation in basaltic magma: The 12 October 2008 eruption at Halema'uma'u Overlook vent, Kīlauea, Hawai'i, USA / R. J. Carey, M. Manga, W. Degruyter et al. // J. Geoph. Res.: Solid Earth. 2012. Vol. 117, no. B11. P. 1–10. B11202.
82. The fragmentation threshold of pyroclastic rocks / O. Spieler, B. Kennedy, U. Kueppers et al. // Earth Planet. Sci. Lett. 2004. Vol. 226, no. 1. P. 139–148.
83. Melnik O., Sparks R. S. J. Nonlinear dynamics of lava dome extrusion // Nature. 1999. Vol. 402. P. 37–41.
84. Зарождение и развитие кавитации в магме при динамической разгрузке / М. Н. Давыдов, В. К. Кедринский, А. А. Чернов [и др.] // ПМТФ. 2005. Т. 46, № 2. С. 71–80.
85. Начальная стадия взрывного извержения вулканов: динамика состояния магмы в волнах разгрузки / В. К. Кедринский, М. Н. Давыдов, А. А. Чернов [и др.] // ДАН. 2006. Т. 407, № 2. С. 190–193.
86. Раскрытие системы трещин — к механизму цикличности бокового извержения вулкана Св. Елены в 1980 г. / В. К. Кедринский, М. Н. Давыдов, А. А. Пильник [и др.] // ПМТФ. 2016. Т. 57, № 4. С. 3–15.
87. Dobran F. Nonequilibrium flow in volcanic conduits and application to the eruptions of Mt. St. Helens on May 18, 1980, and Vesuvius in AD 79 // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1992. Vol. 49, no. 3. P. 285–311.
88. Papale P., Neri A., Macedonio G. The role of magma composition and water content in explosive eruptions: 1. Conduit ascent dynamics // J. Volcanol. Geotherm. Res. 1998. Vol. 87, no. 1. P. 75–93.
89. Experimental simulations of explosive degassing of magma / H. M. Mader, Y. Zhang, J. C. Phillips et al. // Nature. 1994. Vol. 372. P. 85–88.

90. Mechanisms of bubble coalescence in silicic magmas / J. M. Castro, A. Burgisser, C. I. Schipper et al. // *Bull. Volcanol.* 2012. Vol. 74, no. 10. P. 2339–2352.
91. Alidibirov M., Dingwell D. B. Magma fragmentation by rapid decompression // *Nature.* 1996. Vol. 380. P. 146–148.
92. Fragmentation of magma during Plinian volcanic eruptions / J. E. Gardner, R. M. E. Thomas, C. Jaupart et al. // *Bull. Volcanol.* 1996. Vol. 58, no. 2. P. 144–162.
93. Proussevitch A. A., Sahagian D. L., Kutolin V. A. Stability of foams in silicate melts // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1993. Vol. 59, no. 1. P. 161–178.
94. Coupled effect of magma degassing and rheology on silicic volcanism / S. Okumura, M. Nakamura, K. Uesugi et al. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. Vol. 362. P. 163–170.
95. Gonnermann H. M., Manga M. The Fluid Mechanics Inside a Volcano // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2007. Vol. 39, no. 1. P. 321–356.
96. Huppert H. E., Woods A. W. The role of volatiles in magma chamber dynamics // *Nature.* 2002. Vol. 420. P. 493–495.
97. Lord Rayleigh O.M. F.R.S. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity // *Philosophical Magazine Series 6.* 1917. Vol. 34, no. 200. P. 94–98.
98. Epstein P. S., Plesset M. S. On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions // *J. Chem. Phys.* 1950. Vol. 18, no. 11. P. 1505–1509.
99. Plesset M. S., Prosperetti A. Bubble Dynamics and Cavitation // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 1977. Vol. 9, no. 1. P. 145–185.
100. Scriven L. E. On the dynamics of phase growth // *Chem. Eng. Sci.* 1959. Vol. 10, no. 1. P. 1–13.
101. Lamb H. *Hydrodynamics.* 6 edition. Cambridge University Press, 1993.
102. Levich V. G. *Physicochemical hydrodynamics.* Prentice-hall Englewood Cliffs, NJ, 1962. Vol. 69.
103. Nigmatulin R. I. *Dynamics of Multiphase Media.* Hemisphere Publ, 1991.
104. Rosner D. E., Epstein M. Effects of interface kinetics, capillarity and solute diffusion on bubble growth rates in highly supersaturated liquids // *Chem. Eng. Sci.* 1972. Vol. 27, no. 1. P. 69–88.
105. Szekely J., Fang S.-D. Non-equilibrium effects in the growth of spherical gas bubbles due to solute diffusion—II: The combined effects of viscosity, liquid inertia, surface tension and surface kinetics // *Chem. Eng. Sci.* 1973. Vol. 28, no. 12. P. 2127–2140.
106. Arefmanesh A., Advani S. G., Michaelides E. E. An accurate numerical solution for mass diffusion-induced bubble growth in viscous liquids containing limited dissolved gas // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1992. Vol. 35, no. 7. P. 1711–1722.

107. Grinin A. P., Kuni F. M., G. Yu. Gor. Theory of nonstationary diffusion growth of gas bubble in the supersaturated solution of gas in liquid // *Colloid J.* 2009. Vol. 71, no. 1. P. 46–54.
108. The history effect in bubble growth and dissolution. Part 1. Theory / P. Peñas López, M. A. Parrales, J. Rodríguez-Rodríguez et al. // *J. Fluid Mech.* 2016. Vol. 800. P. 180–212.
109. Чернов А. А., Кедринский В. К., Давыдов М. Н. Спонтанное зарождение пузырьков в газонасыщенном расплаве при его мгновенной декомпрессии // *ПМТФ.* 2004. Т. 45, № 2. С. 162–168.
110. Sparks R. S. J. The dynamics of bubble formation and growth in magmas: A review and analysis // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1978. Vol. 3, no. 1. P. 1–37.
111. N. Sh. Bagdassarov, Dingwell D. B. A rheological investigation of vesicular rhyolite // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1992. Vol. 50, no. 3. P. 307–322.
112. Mangan M., Sisson T. Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma: decompression experiments and implications for explosive volcanism // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. Vol. 183, no. 3–4. P. 441–455.
113. Massol H., Koyaguchi T. The effect of magma flow on nucleation of gas bubbles in a volcanic conduit // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2005. Vol. 143, no. 1–3. P. 69–88.
114. Mourtada-Bonnefoi C. C., Laporte D. Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt: an experimental study of the effect of ascent rate // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. Vol. 218, no. 3–4. P. 521–537.
115. Toramaru A. On the second nucleation of bubbles in magmas under sudden decompression // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. Vol. 404. P. 190–199.
116. Navon O., Chekhmir A., Lyakhovsky V. Bubble growth in highly viscous melts: theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. Vol. 160, no. 3–4. P. 763–776.
117. Lensky N. G., Lyakhovsky V., Navon O. Expansion dynamics of volatile-supersaturated liquids and bulk viscosity of bubbly magmas // *J. Fluid Mech.* 2002. Vol. 460. P. 39–56.
118. Lensky N. G., Navon O., Lyakhovsky V. Bubble growth during decompression of magma: experimental and theoretical investigation // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2004. Vol. 129, no. 1–3. P. 7–22.
119. Liu Y., Zhang Y. Bubble growth in rhyolitic melt // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. Vol. 181, no. 1–2. P. 251–264.
120. The evolution of bubble size distributions in volcanic eruptions / J. D. Blower, J. P. Keating, H. M. Mader et al. // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2002. Vol. 120, no. 1–2. P. 1–23.

121. Martel C., Iacono-Marziano G. Timescales of bubble coalescence, outgassing, and foam collapse in decompressed rhyolitic melts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. Vol. 412. P. 173–185.
122. Prousevitch A. A., Sahagian D. L., Anderson A. T. Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: Isothermal case // *J. Geoph. Res.: Solid Earth.* 1993. Vol. 98, no. B12. P. 22283–22307.
123. Proussevitch A. A., Sahagian D. L. Dynamics of coupled diffusive and decompressive bubble growth in magmatic systems // *J. Geoph. Res.: Solid Earth.* 1996. Vol. 101, no. B8. P. 17447–17455.
124. Proussevitch A. A., Sahagian D. L. Dynamics and energetics of bubble growth in magmas: Analytical formulation and numerical modeling // *J. Geoph. Res.: Solid Earth.* 1998. Vol. 103, no. B8. P. 18223–18251.
125. Gas nucleus growth in high-viscosity liquid under strongly non-equilibrium conditions / A. A. Chernov, A. A. Pil'nik, M. N. Davydov et al. // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2018. Vol. 123. P. 1101–1108.
126. Chernov A. A. Nonequilibrium mechanism of spherical crystal growth in overcooled melts, regarding substance shrinkage // *J. Eng. Thermophys.* 2009. Vol. 18, no. 3. P. 238–240.
127. Toramaru A. Numerical study of nucleation and growth of bubbles in viscous magmas // *J. Geoph. Res.: Solid Earth.* 1995. Vol. 100, no. B2. P. 1913–1931.