

# ЗАДАЧА СТЕФАНА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ДВИЖУЩИХСЯ ОБЛАСТЕЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

*Д. В. Александров\*, А. А. Иванов*

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького  
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 15 октября 2008 г.

Теоретически исследован процесс затвердевания трехкомпонентных систем при наличии движущихся областей фазового перехода и нелинейного уравнения поверхности ликвидус. Развита математическая модель и построено приближенное аналитическое решение задачи Стефана при линейном температурном профиле в двухфазных зонах. Определены распределения температуры и концентраций примеси, найдены доли твердой фазы в областях фазового перехода и законы движения их границ. Показано, что все границы двигаются по законам прямой пропорциональности квадратному корню из времени, что является общим свойством автомодельных процессов. Обосновано, что концентрация примеси вещества, претерпевающего фазовый переход только в зоне котектики, возрастает в этой зоне и убывает в основной двухфазной зоне, где фазовый переход претерпевает другая составляющая. При этом максимум концентрации достигается на межфазной границе между основной двухфазной зоной и двухфазной зоной котектики. Найденные законы движения внешних границ всей области фазового перехода не зависят от количества рассматриваемых компонентов и справедливы для кристаллизации многокомпонентной системы.

PACS: 64.70.D-, 81.30.Fb

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Различные полярные экспедиции XIX века поставили вопрос об адекватном математическом описании процесса кристаллизации льда. Задача о фазовом переходе жидкость–твердое тело при описании замерзания воды впервые была рассмотрена в 1889 г. в пионерских работах Стефана [1, 2]. В этих работах была сформулирована математическая модель процесса теплопереноса с граничным условием четвертого рода баланса тепла на движущемся фронте затвердевания (часто именуемым условием Стефана) для описания полевых измерений температуры и толщины льда за более чем полувековую историю наблюдений. Одним из недостатков такого описания является то, что оно не учитывает зависимость температуры фазового перехода  $T_p$  от растворенных в жидкости примесей. Для соленой воды с концентрацией  $C$ , например, часто используют ли-

нейную аппроксимацию такой зависимости с помощью уравнения ликвидус с учетом того, что увеличение концентрации примеси понижает температуру фазового перехода,  $T = T_M + mC$  (здесь  $T_M$  — температура фазового перехода чистого вещества, а  $m < 0$  — наклон линии ликвидус, определяемый из фазовой диаграммы). Впоследствии подход Стефана стал использоваться в металлургии для моделирования процессов кристаллизации расплавов (см., например, [3–5]). Это объясняется схожестью физической картины затвердевания расплавов и замерзания воды. Предположение Стефана о существовании четко выраженной границы фазового перехода — фронта кристаллизации — выполняется далеко не всегда. Так, накопление примесей перед границей между твердой фазой и жидкостью, связанное с вытеснением растворенных веществ замерзающей фазой в жидкую матрицу расплава, приводит к возникновению концентрационного переохлаждения (впервые это явление было обнаружено в работе Иванцова [6]). По мере движения границы фазово-

\*E-mail: Dmitri.Alexandrov@usu.ru

го перехода в глубь расплава происходит увеличение градиента концентрации примеси перед фронтом  $z = h(t)$  и в некоторый момент времени  $t$  начинает выполняться равенство  $\partial T / \partial z = m \partial C / \partial z$  в точке  $z = h(t)$ . В последующие моменты времени левая часть равенства становится меньше правой, тогда фронтальное описание процесса, вообще говоря, будет уже неприменимо. Это вызвано тем обстоятельством, что появление переохлажденной области перед плоским фронтом затвердевания приводит как к возникновению неустойчивости последнего [7–9] и формированию дендритных структур [10], так и к появлению зародышей твердой фазы, претерпевающих рост на всевозможных стадиях: нуклеация, коагуляция, укрупнение, образование кластерных структур [11–14]. Если концентрационное переохлаждение (подробно механизм его появления излагается в монографии [12]) компенсируется за счет интенсивного выделения скрытой теплоты кристаллизации растущими элементами твердой фазы, то такая область двухфазного состояния вещества — двухфазная зона — может рассматриваться без учета механизмов нуклеации и роста частиц. Впервые математическая модель, описывающая такую ситуацию для бинарных систем, была предложена в работах Борисова [15–17] (см. также [18, 19]), а в работах [20–24] были получены аналитические решения этой модели, описывающие реальные процессы затвердевания слитков и застывания морской воды. Однако описание системы с помощью бинарной модели, концентрация примеси в которой моделирует все растворенные компоненты, является не всегда пригодным. Часто при кристаллизации многокомпонентных систем необходимо учитывать влияние не только основного компонента растворенных примесей, но и всех остальных (особенно, если среди них можно выделить доминирующий компонент). Такая ситуация характерна для огромного числа процессов, протекающих как в лабораторных, так и в естественных условиях. К их числу, например, относятся процессы роста кристаллов [25], литья металлов [26], затвердевания магмы [27–29]. Простейшим примером таких процессов является кристаллизация химически различных трехкомпонентных систем, в которых один компонент может рассматриваться в качестве примеси к бинарной системе. В недавно проведенных лабораторных экспериментах [30] по кристаллизации двух солей, растворенных в воде, была выявлена роль присутствия в системе малого количества одной из солей (для устранения конвекции в системе ее охлаждение проводилось со стороны нижней границы). На основе экспериментальных

данных этой работы, где наблюдалась кристаллизация с двумя областями фазового перехода (двухфазными зонами), развита математическая модель таких процессов при наличии произвольной зависимости температуры фазового перехода от концентраций растворенных компонентов и построено ее аналитическое решение.

## 2. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРОЦЕССА

На рис. 1 показан вид фазовой диаграммы по данным работы [31] (для многокомпонентных систем фазовая диаграмма может иметь и более сложный вид [32, 33], включая, например, интерметаллические фазы, точки перитектики и эвтектики). Обозначим через  $B$  и  $C$  концентрации веществ, растворенных в растворителе  $A$  ( $A + B + C = 1$ ). Каждая вертикальная сторона фазовой диаграммы трехкомпонентной системы описывает фазовую диаграмму бинарной смеси ( $T_M$  — температура фазового перехода чистого вещества  $A$ , точка эвтектики  $E_{AB}$  бинарной системы имеет температуру  $T_E^{AB}$  и концентрацию примеси  $B_E^{AB}$ ). Кривые ликвидус, проходящие в каждой из трех вертикальных плоскостей, ограничивают три поверхности ликвидус, пересечение которых образует три кривых котектики. Эти кривые выходят из точек эвтектики бинарных систем (например, из точки  $E_{AB}$ ) и, пересекаясь, дают точку эвтектики тройной системы. Этой точке соответствуют температура  $T_E$  и концентрации ком-

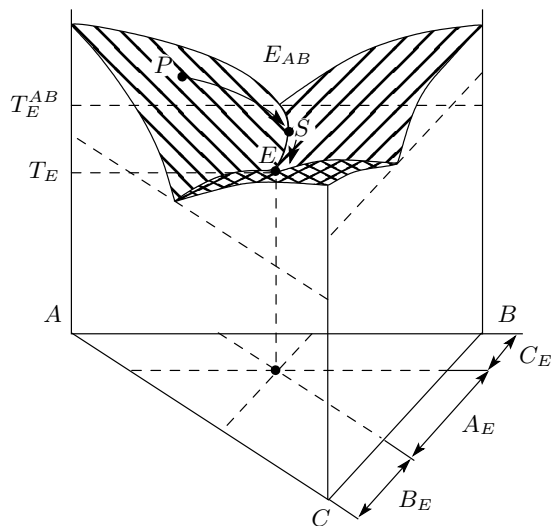


Рис. 1. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы. Каждый угол фазовой диаграммы соответствует чистому веществу  $A$ ,  $B$  или  $C$

понентов  $A_E, B_E$  и  $C_E$  (более подробное обсуждение фазовых диаграмм трехкомпонентных систем можно найти, например, в монографии [34]). Пусть в некоторый момент трехкомпонентная система находится в точке  $P$  фазовой диаграммы. Охлаждение системы приводит к фазовому переходу вещества  $A$  из жидкого состояния в твердое, при этом растворенные в нем примеси будут вытесняться растущей твердой фазой в жидкую часть системы. Это приводит к повышению концентраций обоих компонентов перед границей фазового перехода и, соответственно, к понижению температуры фазового превращения. Как следствие, система претерпевает движение по плоскости ликвидус фазовой диаграммы из точки  $P$  в направлении некоторой точки  $S$ , находящейся на кривой котектики. В это время затвердевающая система содержит одну упомянутую область фазового превращения вещества  $A$ , называемую основной двухфазной зоной. При достижении кривой котектики, в точке  $S$  фазовый переход начинает претерпевать компонент  $B$ . Дальнейший путь системы на фазовой диаграмме соответствует ее движению из точки  $S$  в точку  $E$  вдоль линии котектики, при этом в системе существуют уже две области фазового перехода — основная двухфазная зона (существующая на пути  $P - S - E$ ) и котектическая двухфазная зона, где из жидкого состояния в твердое переходят вещества  $A$  и  $B$  (существующая на пути  $S - E$ ). При достижении системой точки  $E$  формируется эвтектическое твердое тело, состоящее из компонент  $A, B$  и  $C$ .

Уравнение поверхности ликвидус, проходящей через точку  $T_M$  угла  $BAC$  фазовой диаграммы, зададим в виде известной функции температуры фазового перехода  $T_p$  в основной двухфазной зоне от концентраций  $B$  и  $C$ :

$$T = T_p = F(B, C). \tag{1}$$

Линию котектики, на которой лежит участок  $S - E$ , зададим в виде также известной зависимости температуры фазового перехода (но уже в котектической двухфазной зоне) от концентраций:

$$T = T_p^c = F_1^c(B) = F_2^c(C). \tag{2}$$

Здесь подразумевается, что  $B$  и  $C$  зависят от координат и времени. Для определения функций  $F, F_1^c$  и  $F_2^c$  необходимо знать значения температуры и концентраций компонентов  $B$  и  $C$  в нескольких точках фазовой диаграммы. Так, например, в случае использования линейных функций (см. работу [31])

$$\begin{aligned} T_p &= T_M + m_B B + m_C C, \\ T_p^c &= -m_B^c (B - B_E) + T_E = -m_C^c C + T_E^{AB} \end{aligned} \tag{3}$$

для определения коэффициентов наклона линий ликвидус достаточно знать три точки: ( $B = 0, C = 0, T = T_M$ , где  $T_M$  — температура плавления), ( $B = B_E^{AB}, C = 0, T = T_E^{AB}$ , где  $T_E^{AB}$  — температура эвтектики бинарной системы), ( $B = B_E, C = C_E, T = T_E$ , где  $T_E$  — температура эвтектики трехкомпонентной системы). Подставляя теперь эти значения в выражение (3), находим все четыре коэффициента наклона ликвидус:

$$\begin{aligned} m_B &= \frac{T_E^{AB} - T_M}{B_E^{AB}}, & m_C &= -m_C^c \left( 1 + \frac{m_B}{m_B^c} \right), \\ m_B^c &= \frac{T_E^{AB} - T_E}{B_E - B_E^{AB}}, & m_C^c &= \frac{T_E^{AB} - T_E}{C_E}. \end{aligned}$$

Очевидно, что для определения введенных функций в произвольном случае может потребоваться информация о значениях температуры и концентраций примеси в большем количестве точек.

### 3. ЗАДАЧА СТЕФАНА И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Рассмотрим процесс направленной кристаллизации трехкомпонентной системы от охлаждаемой границы  $z = 0$  (рис. 2). Поддерживаемая на ней температура  $T_0$ , меньшая температуры  $T_E$  эвтектики

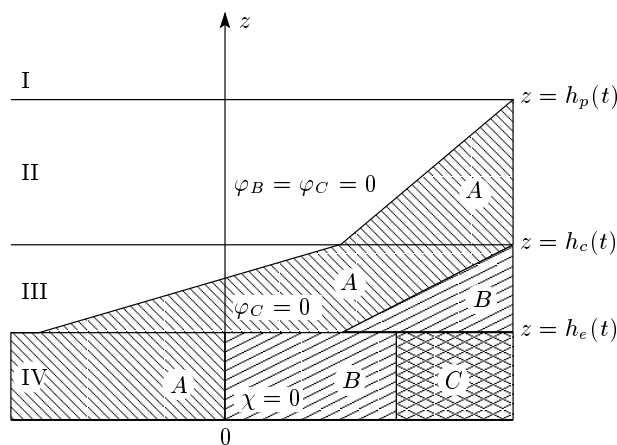


Рис. 2. Схематическая диаграмма процесса кристаллизации трехкомпонентной системы вдоль пространственной оси  $z$ : I — жидкость, II — основная двухфазная зона, III — котектическая двухфазная зона, IV — твердая фаза,  $h_p, h_c$  и  $h_e$  — межфазные границы. Заштрихованные области соответствуют количеству твердой фазы компонентов  $A, B$  и  $C$

тройной системы, обеспечивает формирование четырех областей [30]: чисто твердой и жидкой фаз, коктетической и основной двухфазных зон, последние из которых ответственны за фазовое превращение компонентов  $A$  и  $B$ . Эти четыре области разделены тремя подвижными границами  $h_p(t)$ ,  $h_c(t)$  и  $h_e(t)$  (рис. 2).

В соответствии с данными эксперимента температурное поле в двухфазных зонах и твердой фазе является практически линейной функцией пространственной координаты  $z$  [30]. В задачах такого типа это встречается довольно часто (см., например, [35, 36]) и объясняется тем, что время релаксации температурного поля на несколько порядков меньше времени релаксации диффузионных полей и времени движения межфазных границ. Поэтому температурное поле в основной двухфазной зоне при  $h_c(t) < z < h_p(t)$  будем считать линейной функцией:

$$T(z, t) = T_1(t) + T_2(t)z, \quad (4)$$

где  $T_1$  и  $T_2$ , определяемые решением задачи, в общем случае зависят от времени.

Концентрационное поле в основной двухфазной зоне будем описывать уравнениями Шейла [37]

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \varphi_A)B) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} ((1 - \varphi_A)C) = 0, \quad (5)$$

являющимися хорошим приближением многих экспериментов (см., например, работы [5, 38, 39]) вследствие того, что в таких ситуациях движение примеси практически не зависит от диффузионного потока  $a$ , в основном, определяется ее вытеснением растущей твердой фазой (здесь  $\varphi_A(z, t)$  обозначает долю твердой фазы компонента  $A$  в основной двухфазной зоне). В таких процессах, встречающихся в металлургии [5, 30, 38] и геофизике [24, 40], часто возникает довольно протяженная область двухфазного состояния вещества с долей твердой фазы близкой к единице и узкий слой полностью кристаллизованной твердой фазы вследствие образования областей с высоким содержанием примеси, которые не претерпевают фазового перехода в силу более низкой температуры последнего.

Интегрирование уравнений (5) определяет концентрационные распределения в основной двухфазной зоне как неявные функции пространственной координаты и времени:

$$B(z, t) = \frac{B_{pb}}{1 - \varphi_A}, \quad C(z, t) = \frac{C_{pb}}{1 - \varphi_A}, \quad (6)$$

из которых следует, что в любой точке рассматриваемой двухфазной зоны  $C/B = C_{pb}/B_{pb}$  (постоянные

$B_{pb}$  и  $C_{pb}$  представляют собой значения  $B$  и  $C$  на границе  $z = h_p(t)$ , где  $\varphi_A = 0$ ).

Подстановка распределений (4) и (6) в уравнение (1), задающее поверхность ликвидус, определяет распределение доли твердой фазы  $\varphi_A$ , которая легко выражается в виде обратной функции  $z = z(\varphi_A, t)$ :

$$T_1 + T_2 z = F\left(\frac{B_{pb}}{1 - \varphi_A}, \frac{C_{pb}}{1 - \varphi_A}\right) \equiv G(\varphi_A). \quad (7)$$

Заметим, что здесь опущена зависимость от постоянных  $B_{pb}$  и  $C_{pb}$ .

С учетом того, что диффузионные распределения в жидкой фазе при  $z > h_p$  представляют собой практически постоянные значения [30] (а это характерно не только для данного эксперимента, см. также [24, 40]), запишем граничные условия при  $z = h_p(t)$  в виде [24]

$$\begin{aligned} (B_{pb} - B_\infty) \frac{dh_p}{dt} &= -D_B \frac{\partial B}{\partial z}, \\ (C_{pb} - C_\infty) \frac{dh_p}{dt} &= -D_C \frac{\partial C}{\partial z}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $B_\infty$  и  $C_\infty$  представляют собой значения  $B$  и  $C$  в жидкой фазе вдали от границы  $h_p$ , а  $D_B$  и  $D_C$  — коэффициенты диффузии веществ  $B$  и  $C$ . Учитывая теперь пропорциональность  $C$  и  $B$ , после деления соотношений (8) друг на друга получаем соотношение между граничными значениями концентраций:

$$C_{pb} = \frac{D_B B_{pb} C_\infty}{B_{pb}(D - 1) + B_\infty}, \quad D = \frac{D_B}{D_C}. \quad (9)$$

Выражение (9) упрощается и имеет вид уже полученного выше правила для отношения  $B/C$  в случае совпадающих коэффициентов диффузии ( $C_{pb}/B_{pb} = C_\infty/B_\infty$ ).

Учитывая, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial z} &= \frac{B_{pb}}{(1 - \varphi_A)^2} \frac{\partial \varphi_A}{\partial z}, \\ \frac{\partial C}{\partial z} &= \frac{C_{pb}}{(1 - \varphi_A)^2} \frac{\partial \varphi_A}{\partial z}, \end{aligned} \quad (10)$$

из выражений (7) и (8) находим зависимость между градиентом температуры и скоростью движения границы между основной двухфазной зоной и жидкостью:

$$T_2(t) = \frac{B_\infty - B_{pb}}{D_B B_{pb}} \left( \frac{dG}{d\varphi_A} \right)_{\varphi_A=0} \frac{dh_p}{dt}. \quad (11)$$

С учетом того, что температура  $T_{pb}$  на границе  $z = h_p(t)$  со временем практически не изменяет-

ся [30], решение уравнения теплопроводности в жидкости при  $z > h_p(t)$  представим в виде

$$T_l(z, t) = T_\infty + (T_{pb} - T_\infty) \frac{\operatorname{erfc} \left( \frac{z/\sqrt{4\kappa t}}{h_p/\sqrt{4\kappa t}} \right)}{\operatorname{erfc} \left( \frac{h_p/\sqrt{4\kappa t}}{h_p/\sqrt{4\kappa t}} \right)}, \quad (12)$$

где  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности жидкости.

Приравнивая теперь температурные градиенты, определяемые распределениями (4) и (12) при  $z = h_p(t)$ , получаем соотношение между  $B_{pb}$  и  $h_p$  ( $T_{pb} = G(0)$ ):

$$\begin{aligned} \frac{(T_\infty - G(0))D_B B_{pb}}{\sqrt{\pi\kappa t}} &= \\ &= \operatorname{erfc} \left( \frac{h_p}{\sqrt{4\kappa t}} \right) \exp \left( \frac{h_p^2}{4\kappa t} \right) \left( \frac{dG}{d\varphi_A} \right)_{\varphi_A=0} \frac{dh_p}{dt}. \end{aligned} \quad (13)$$

Это уравнение не содержит других неизвестных в силу того, что  $G(0)$  и  $dG/d\varphi_A$  при  $\varphi_A = 0$  зависят только от граничного значения концентрации примеси  $B_{pb}$  согласно выражениям (7) и (9).

Уравнения массопереноса в двухфазной зоне котектики  $h_e(t) < z < h_c(t)$  [31] также запишем в форме Шейла

$$\frac{\partial}{\partial t} (\chi B) + \frac{\partial \varphi_B}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} (\chi C) = 0, \quad (14)$$

где доля жидкой фазы  $\chi(z, t) = 1 - \varphi_A(z, t) - \varphi_B(z, t)$ . Интегрирование уравнений (14) дает концентрационные распределения в зоне котектики:

$$B(z, t) = \frac{B_{cb}(1 - \varphi_{Ac}^- - \varphi_{Bc}^-) + \varphi_{Bc}^- - \varphi_B}{1 - \varphi_A - \varphi_B}, \quad (15)$$

$$C(z, t) = \frac{C_{cb}(1 - \varphi_{Ac}^- - \varphi_{Bc}^-)}{1 - \varphi_A - \varphi_B}, \quad (16)$$

где  $B_{cb}$  и  $C_{cb}$  — значения  $B$  и  $C$  на границе  $z = h_c$ , а  $\varphi_{Ac}^-$  и  $\varphi_{Bc}^-$  — значения долей  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , вычисляемые на левой стороне этой границы.

Приравнивая отношения концентраций на границе  $z = h_p$  и принимая во внимание выражение (9), находим граничное значение  $C_{cb}$ , зависящее только от  $B_{cb}$  и  $B_{pb}$ :

$$C_{cb} = \frac{DB_{cb}C_\infty}{B_{pb}(D - 1) + B_\infty}. \quad (17)$$

Будем считать, что температурное поле в зоне котектики описывается распределением (7) с неизменными коэффициентами  $T_1$  и  $T_2$  (см. [30]), что, как и

ранее, объясняется быстрой релаксацией температуры. Приравнивая выражения (1) и (7) при  $z = h_c(t)$ , с учетом формулы (17) имеем

$$F(B_{cb}, C_{cb}) \equiv f(B_{cb}, B_{pb}) = T_1 + T_2 h_c(t).$$

Учитывая теперь, что  $T_1 = T_{pb} - T_2 h_p(t) = G(0) - T_2 h_p(t)$  (это следует из подстановки уравнения (7) в граничную точку  $z = h_p$ ), из последнего соотношения определяем координату границы раздела двухфазных зон:

$$h_c(t) = h_p(t) + \frac{f(B_{cb}, B_{pb}) - G(0)}{T_2(t)}. \quad (18)$$

Далее, приравнивая температуру к температуре котектики (2) на границе  $z = h_c(t)$  с учетом формулы (17), получаем два уравнения:

$$\begin{aligned} f(B_{cb}, B_{pb}) &= T_1^c(B_{cb}), \\ f(B_{cb}, B_{pb}) &= T_2^c(C_{cb}) = T_2^c(B_{cb}, B_{pb}). \end{aligned} \quad (19)$$

Первое из этих уравнений определяет зависимость  $B_{cb} = B_{cb}(B_{pb})$ , а второе определяет функцию  $T_2^c$  для выполнения последнего равенства в формуле (2).

Подставляя теперь  $z = h_c(t)$  в распределение температуры в основной двухфазной зоне и учитывая выражение (18), найдем уравнение, определяющее граничное значение доли твердой фазы  $\varphi_A = \varphi_{Ac}^+$  справа от границы между двухфазными зонами:

$$f(B_{cb}, B_{pb}) \equiv f_1(B_{pb}) = G(\varphi_{Ac}^+). \quad (20)$$

Отсюда видно, что  $\varphi_{Ac}^+$  зависит только от граничного значения  $B_{pb}$ .

Распределения долей  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  в зоне котектики легко находятся в виде обратных функций из равенства выражений (2) и (4) во всех точках этой области:

$$\begin{aligned} T_1 + zT_2 &= F_1^c(\varphi_A, \varphi_B), \\ T_1 + zT_2 &= F_2^c(\varphi_A, \varphi_B), \end{aligned} \quad (21)$$

где при записи правых частей учтены выражения (15) и (16), а также опущена зависимость от всех постоянных.

Температурное поле в твердой фазе при  $0 < z < h_e(t)$ , как и ранее, представим выражением (4):

$$T(z, t) = T_1 + T_2 z = T_0 + \frac{T_E - T_0}{h_e(t)} z, \quad T_1 + h_e T_2 = T_E,$$

откуда следует, что

$$h_e(t) = \frac{T_E - T_1}{T_2} = h_p(t) + \frac{T_E - G(0)}{T_2}. \quad (22)$$

Учитывая теперь равенство  $T_E - T_0 = T_2 h_e$ , найдем координату движения границы между твердой фазой и зоной котектики:

$$h_e(t) = \frac{T_E - T_0}{G(0) - T_0} h_p(t). \quad (23)$$

Далее, приравнявая выражения (22) и (23) и учитывая температурный градиент (11), получаем дифференциальное уравнение для определения границы  $h_p(t)$ . Интегрируя это уравнение, будем иметь

$$h_p(t) = \sqrt{\beta_p^2 t + h_p^2(0)}, \quad (24)$$

$$\beta_p = \sqrt{\frac{2(G(0) - T_0) D_B B_{pb}}{(B_\infty - B_{pb})(dG/d\varphi_A)_{\varphi_A=0}}}.$$

Учитывая теперь, что в начальный момент времени  $h_p = 0$ , из уравнений (18), (23) и (24) получаем координаты движущихся границ:

$$h_e(t) = \beta_e \sqrt{t}, \quad h_c(t) = \beta_c \sqrt{t}, \quad h_p(t) = \beta_p \sqrt{t}, \quad (25)$$

где

$$\beta_e = \beta_p \frac{T_E - T_0}{G(0) - T_0},$$

$$\beta_c = \beta_p + \frac{2(f(B_{cb}, B_{pb}) - G(0)) D_B B_{pb}}{(B_\infty - B_{pb}) \beta_p (dG/d\varphi_A)_{\varphi_A=0}}.$$

Выражения (25) показывают, что законы движения всех межфазных границ обладают характерной особенностью — пропорциональностью квадратному корню из времени, что является общим свойством автомодельных процессов.

Комбинируя теперь выражения (13) и (25), получаем трансцендентное уравнение для определения постоянной  $B_{pb}$ , через которую выражаются все остальные неизвестные в соответствии с найденным выше решением. После несложных преобразований будем иметь

$$\frac{2(T_\infty - G(0)) D_B B_{pb}}{(B_\infty - B_{pb}) \sqrt{\pi \kappa} \beta_p} =$$

$$= \operatorname{erfc} \left( \frac{\beta_p}{\sqrt{4\kappa}} \right) \exp \left( \frac{\beta_p^2}{4\kappa} \right) \left( \frac{dG}{d\varphi_A} \right)_{\varphi_A=0}. \quad (26)$$

Граничные значения  $\varphi_{Ac}^-$  и  $\varphi_{Bc}^-$  определяются из пограничных условий при  $z = h_c(t)$  (обсуждение см. в работе [31]):

$$\frac{dh_c}{dt} [B(\varphi_A)_-^+ + (B - 1)(\varphi_B)_-^+] = D_B \left( \chi \frac{\partial B}{\partial z} \right)_-^+,$$

$$\frac{dh_c}{dt} C [\varphi_A + \varphi_B]_-^+ = D_C \left( \chi \frac{\partial C}{\partial z} \right)_-^+,$$

где  $(\dots)_-^+$  обозначает скачок соответствующей величины при переходе через границу;  $\chi = 1 - \varphi_{Ac}^+$  справа от границы  $z = h_c(t)$ ,  $\chi = 1 - \varphi_{Ac}^- - \varphi_{Bc}^-$  слева от этой границы. Вычисляя теперь производные в правых частях этих равенств с помощью выражений (7), (10) и (2), (4), учитывая соотношения (11) и (25), находим искомые пограничные значения долей твердой фазы:

$$\varphi_{Ac}^- = x - \varphi_{Bc}^-, \quad \varphi_{Bc}^- = \frac{1}{x_1} \left( B_{pb} x_2 - \frac{1-x}{(dF_1^c/dB)_{B_{cb}}} - B_{cb}(\varphi_{Ac}^+ - x)x_1 \right), \quad (27)$$

где

$$x = \frac{1 + (DC_{cb} x_1 \varphi_{Ac}^+ - C_{pb} x_2)(dF_2^c/dC)_{C_{cb}}}{1 + DC_{cb} x_1 (dF_2^c/dC)_{C_{cb}}},$$

$$x_1 = \frac{\beta_c B_{pb}}{\beta_p (B_\infty - B_{pb})(dG/d\varphi_A)_{\varphi_A=0}},$$

$$x_2 = (1 - \varphi_{Ac}^+)^{-1} \left( \frac{dG}{d\varphi_A} \right)_{\varphi_{Ac}^+}^{-1},$$

а нижние индексы у производных указывают точки их вычисления.

Граничные значения долей  $\varphi_{Ac}^+$  и  $\varphi_{Be}^+$  справа от границы между твердой фазой и зоной котектики определяются уравнениями (21) при  $z = h_e(t)$  (специально отметим, что произведение любой из границ на  $T_2$  не зависит от времени в соответствии с выражениями (11) и (25)), а граничные значения долей  $\varphi_{Be}^-$  и  $\varphi_{Ce}^-$  ( $\varphi_{Ac}^- = 1 - \varphi_{Be}^- - \varphi_{Ce}^-$ ) слева от этой границы находятся из пограничных условий баланса массы [30]:

$$\frac{dh_e}{dt} [B_E(\varphi_A)_-^+ + (B_E - 1)(\varphi_B)_-^+ + B_E(\varphi_C)_-^+] =$$

$$= D_B \left( \chi \frac{\partial B}{\partial z} \right)_-^+,$$

$$\frac{dh_e}{dt} [C_E(\varphi_A)_-^+ + C_E(\varphi_B)_-^+ + (C_E - 1)(\varphi_C)_-^+] =$$

$$= D_C \left( \chi \frac{\partial C}{\partial z} \right)_-^+,$$

где  $\chi = 1 - \varphi_{Ac}^+ - \varphi_{Be}^+$  справа от границы  $z = h_e(t)$ ,  $\chi = 0$  слева от нее.

Вычисляя градиенты в правых частях этих выражений с помощью соотношений (2) и (4) и учитывая выражения (11) и (25), запишем результат в виде

$$\varphi_{Be}^- = \varphi_{Be}^+ + (1 - \varphi_{Ac}^+ - \varphi_{Be}^+) \times$$

$$\times \left[ B_E + \frac{q}{(dT_1^c/dB)_{B_E}} \right], \quad (28)$$

$$\varphi_{C_e}^- = (1 - \varphi_{A_e}^+ - \varphi_{B_e}^+) \times \left[ C_E + \frac{q}{D(dT_2^c/dC)_{C_E}} \right], \quad (29)$$

где

$$q = \frac{(B_\infty - B_{pb})\beta_p}{B_{pb}\beta_e} \left( \frac{dG}{d\varphi_A} \right)_{\varphi_A=0}.$$

Таким образом, решение задачи Стефана, описывающей затвердевание трехкомпонентных систем при наличии двух движущихся областей фазового перехода, полностью определяется выражениями (1), (2), (4), (6), (9), (11), (12), (15)–(17), (19)–(21) и (24)–(29). Специально отметим, что использованный в работе линейный профиль температуры в твердой фазе и двухфазных зонах, как уже было упомянуто, довольно часто реализуется в лабораторных и полевых наблюдениях, характерен для рассматриваемых процессов и имеет простое физическое объяснение. Второе теоретическое упрощение — использование уравнений Шейла, объясненное выше, — в принципе, может не использоваться. Так, в работе [41] был рассмотрен способ интегрирования диффузионных уравнений (с учетом опущенного в уравнениях Шейла диффузионного потока), приводящий к более громоздким выражениям, но по сути не влияющий на полученные результаты. Это связано с тем обстоятельством, что для рассматриваемых систем доминирующим фактором является вытеснение примеси растущей твердой фазой, а ее диффузионный отвод происходит намного медленнее. При необходимости учет диффузионного потока может быть проведен по аналогии с работой [41].

Как уже отмечалось выше, линейные функции ликвидус (3) не всегда удовлетворительно описывают данные эксперимента. Для многих процессов, встречающихся в металлургии и геофизике, наблюдается отклонение от таких линейных зависимостей (см., например, [30, 42]). Простейшим учетом этих отклонений является приближение квадратичными уравнениями ликвидус. Так, например, для рассматриваемых тройных систем вместо уравнений (3) можно использовать следующие зависимости:

$$T_p = F(B, C) = T_M + m_B B + m_C C + n_B B^2 + n_C C^2 + n_{BC} BC = G(\varphi_A), \quad (30)$$

$$T_p^c = F_1^c(B) = -m_B^c (B - B_E) + T_E + n_B^c (B - B_E)^2, \quad (31)$$

$$T_p^c = F_2^c(C) = -m_C^c C + T_E^{AB} + n_C^c C^2, \quad (32)$$

где  $n_B$ ,  $n_C$ ,  $n_{BC}$ ,  $n_B^c$  и  $n_C^c$  — квадратичные коэффициенты поверхности ликвидус (при записи последнего равенства (30) учтены соотношения (6)). В этой ситуации распределения долей твердой фазы  $\varphi_A(z, t)$  и  $\varphi_B(z, t)$  в основной и котектической двухфазных зонах являются решениями квадратных уравнений, получаемых при подстановке явных зависимостей  $G(\varphi_A)$ ,  $F_1^c(B)$  и  $F_2^c(C)$  в уравнения (7) и (21), а пограничное значение  $\varphi_{A_c}^+$  определяется из квадратного уравнения (20). Для определения трех коэффициентов, входящих в выражения (30)–(32), как и в линейном случае имеем три точки — точку плавления, точку эвтектики бинарной системы и точку эвтектики тройной системы. Остальные коэффициенты должны определяться из дополнительных измерений.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рис. 3–5 показаны распределения доли твердой фазы, концентрации примеси и динамика межфазных границ для солевого раствора  $H_2O-KNO_3-NaNO_3$ , теплофизические характеристики которого приведены в табл. 1 работы [31]. Данный раствор использовался в качестве рабочего вещества при изучении динамики затвердевания трехкомпонентных систем в работе [30] (эксперимент 7,  $C_\infty = 15.2$  вес. %  $NaNO_3$ ,  $B_\infty = 3.5$  вес. %  $KNO_3$ ). Расчеты, проведенные на основе развиваемой теории, учитывают отклонение от линейной фазовой диаграммы с помощью основного по

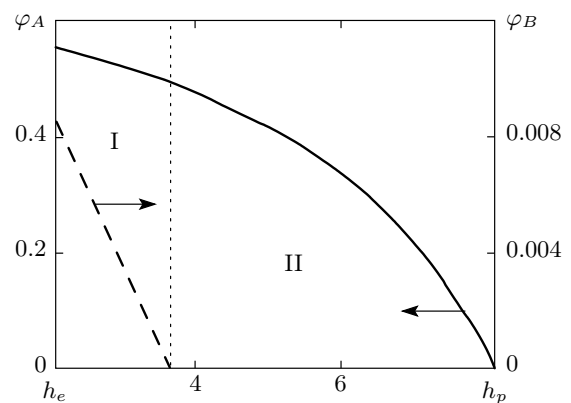


Рис. 3. Распределение доли твердой фазы в двухфазных зонах в момент времени  $t = 10^5$  с. Вертикальная линия показывает положение границы раздела двухфазных зон. Области I и II представляют собой соответственно котектическую и основную двухфазные зоны

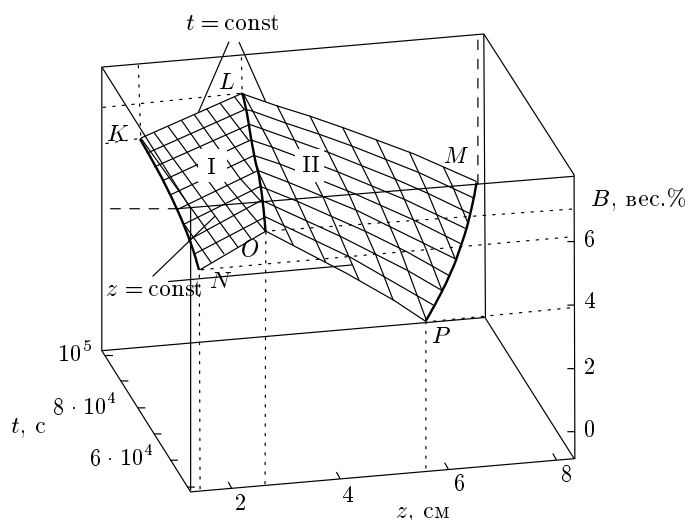


Рис. 4. Зависимость концентрации компонента  $B$ , соответствующего  $KNO_3$ , от координаты и времени в котектической (I) и основной (II) двухфазных зонах. Точки  $N, O, P$  и  $K, L, M$  принадлежат плоскостям  $t = 5 \cdot 10^4$  с и  $t = 10^5$  с

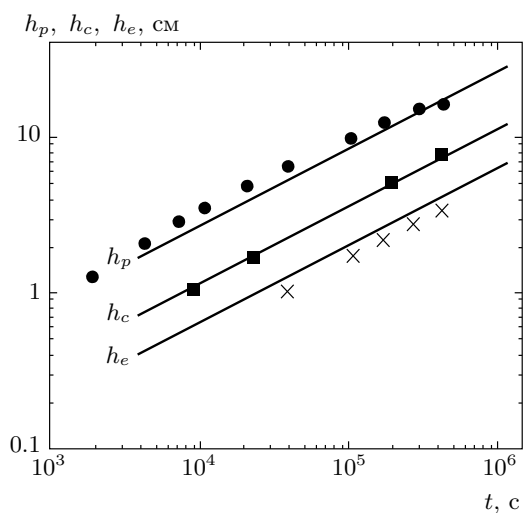


Рис. 5. Зависимости координат межфазных границ от времени (символами показаны экспериментальные данные работы [30])

порядку малости слагаемого в соотношении (30), пропорционального  $C^2$  (при этом  $n_B = 0, n_{BC} = 0, n_C^c = 0, n_C = -0.68$  град./ $(\text{вес.}\%)^2$  определялся из экспериментально известной температуры фазового перехода  $T_{pb} = -6.3^\circ\text{C}$  на границе  $z = h_p(t)$  [30]). На рис. 3 видно, что доля твердой фазы убывает с ростом пространственной координаты как в котектической, так и в основной

двухфазных зонах вследствие происходящего фазового перехода из жидкого состояния в твердое (больше твердого образуется вблизи левой границы зон). Концентрация примеси основного компонента в любой момент времени является убывающей функцией пространственной координаты в обеих зонах вследствие механизма вытеснения примеси (это, в частности, следует из распределений (6) и (16)). Концентрация примеси компонента  $B$ , показанная на рис. 4 в динамике, возрастает в зоне котектики и убывает в основной двухфазной зоне. При этом максимум достигается на межзонной границе  $z = h_c(t)$ . Это, например, можно объяснить, анализируя фазовую диаграмму так: в основной (котектической) зоне  $B$  убывает (возрастает) вследствие отрицательных коэффициентов линейного ликвидуса  $m_B$  и  $m_B^c$ , определенных соотношениями (30) и (31). Физически такое поведение объясняется тем, что в котектической двухфазной зоне компонент  $B$  претерпевает фазовый переход, что и приводит к понижению его концентрации в жидкой матрице системы вблизи эвтектического фронта кристаллизации. На рис. 5, иллюстрирующем движение межфазных границ в соответствии с выражениями (25), видно, что почти половина всей области фазового перехода представляет собой котектическую двухфазную зону даже при небольшом количестве компонента  $B$  в системе. При затвердевании многокомпонентных растворов и расплавов вся область фазового перехода будет состоять из нескольких областей фазового перехода их компонентов. При этом, как показывают выражения (24) и (25), внешние границы  $h_p(t)$  и  $h_e(t)$  общей области фазового перехода не зависят от параметров зоны котектики, а определяются лишь операционными параметрами системы ( $T_0, T_\infty, B_\infty, C_\infty$ ) и видом фазовой диаграммы. Это означает, что законы движения внешних границ, определяемых выражениями (25), будут справедливы для многокомпонентных систем. Отметим также, что добавление примеси в систему приводит к уменьшению температуры фазового перехода  $G(0)$  на границе между двухфазной зоной и жидкостью и в соответствии с выражениями (24) и (25) — к более медленному движению обеих границ всей области фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-01-00298, 07-03-96069 Урал, 07-01-96091 Урал) и гранта Президента РФ (МД-4563.2008.2).



## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stefan, Akademie der Wissenschaften **98**(2a), 473 (1889).
2. J. Stefan, Akademie der Wissenschaften **98**(2a), 965 (1889).
3. B. Chalmers, *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, New York (1964).
4. R. L. Parker, *Crystal Growth Mechanisms: Energetics, Kinetics, and Transport*, Solid State Physics, Vol. 25, Academic Press, New York and London (1970).
5. M. C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill Book Company, New York (1974).
6. Г. П. Иванцов, ДАН СССР **81**, 179 (1951).
7. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, J. Appl. Phys. **35**, 444 (1964).
8. D. J. Wollkind and L. A. Segel, Phyl. Trans. Roy. Soc., Ser. A **268**, 351 (1970).
9. D. V. Alexandrov, in *Coupled Instabilities in Metal Structures*, ed. by M. Pignataro, J. Rondal, V. Gioncu, Imprimeria Mirton, Timisoara (2006), p. 537.
10. P. K. Galenko and V. A. Zhuravlev, *Physics of Dendrites*, World Scientific, Singapore (1994).
11. А. В. Алябьева, В. В. Мансуров, ИФЖ **3**, 314 (1994).
12. Yu. A. Vuyevich, D. V. Alexandrov, and V. V. Mansurov, *Macrokineics of Crystallization*, Begell House Inc., New York (2001).
13. Д. Л. Асеев, Д. В. Александров, ДАН **408**, 609 (2006).
14. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
15. В. Т. Борисов, ДАН СССР **6**, 74 (1961).
16. В. Т. Борисов, Ю. Е. Матвеев, ФММ **13**, 456 (1962).
17. В. Т. Борисов, *Теория двухфазной зоны*, Металлургия, Москва (1987).
18. R. N. Hills, D. E. Loper, and P. H. Roberts, Q. J. Mech. Appl. Math. **36**, 505 (1983).
19. A. C. Fowler, IMA J. Appl. Math. **35**, 159 (1985).
20. Д. В. Александров, ДАН **375**, 172 (2000).
21. D. V. Alexandrov and D. L. Aseev, J. Fluid Mech. **527**, 57 (2005).
22. Д. В. Александров, А. П. Малыгин, ДАН **411**, 390 (2006).
23. D. V. Alexandrov, A. P. Malygin, and I. V. Alexandrova, Ann. Glaciol. **44**, 118 (2006).
24. Д. В. Александров, И. Г. Низовцева, ДАН **419**, 262 (2008).
25. D. T. J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1–3, North-Holland, Amsterdam (1993).
26. W. Kurze and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf (1992).
27. C.-F. Chen and J. S. Turner, J. Geophys. Res. **85**, 2573 (1980).
28. A. R. McBirney, J. Volcanol. Geotherm. Res. **7**, 357 (1980).
29. H. E. Huppert and R. S. J. Sparks, Annu. Rev. Earth Planet. Sci. **12**, 11 (1984).
30. A. Aitta, H. E. Huppert, and M. G. Worster, J. Fluid Mech. **432**, 201 (2001).
31. D. M. Anderson, J. Fluid Mech. **483**, 165 (2003).
32. W. J. Boettinger, U. R. Kattner, S. R. Coriell et al., in *Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Process VII*, ed. by M. Cross and J. Campbell, Warredale, PA (1995), p. 649.
33. M. J. M. Krane, F. P. Incropera, and D. R. Gaskell, Int. J. Heat Mass Trans. **40**, 3827 (1997).
34. R. E. Smallman, *Modern Physical Metallurgy*, Butterworths, London (1985).
35. H. E. Huppert and M. G. Worster, Nature **314**, 703 (1985).
36. J. S. Wettlaufer, M. G. Worster, and H. E. Huppert, J. Geophys. Res. **105**(C1), 1123 (2000).
37. E. Scheil, Z. Metall. **34**, 70 (1942).
38. W. J. Boettinger, U. R. Kattner, and D. K. Banerjee, in *Modeling of Casting, Welding, and Advanced Solidification Processes VIII*, ed. by B. G. Thomas and C. Beckermann, Warredale, PA (1998), p. 159.
39. R. C. Kerr, A. W. Woods, M. G. Worster, and H. E. Huppert, J. Fluid Mech. **216**, 323 (1990).
40. S. Martin and P. Kauffman, J. Fluid Mech. **64**, 507 (1974).
41. Д. В. Александров, ДАН **422**, 322 (2008).
42. M. Hort, J. Petrology **39**, 1063 (1998).