

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина"

Институт естественных наук и математики

Кафедра теоретической и математической физики

На правах рукописи

Титова Екатерина Александровна

**Динамика межфазных границ в процессах
кристаллизации расплавов: теория и моделирование**

Специальность 01.04.14 —

Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Александров Дмитрий Валерьевич

Екатеринбург — 2020

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Математическое моделирование дендритного роста	11
1.2 Гиперболическое уравнение диффузии	20
1.3 Эллиптический параболоид и сфероид как формы растущего кристалла	23
1.4 Метод граничных интегралов	25
1.4.1 Стационарный дендритный рост	29
1.4.2 Метод граничных интегралов для гиперболической задачи массопереноса	31
1.5 Отборное соотношение	33
1.6 Выводы по главе 1	40
Глава 2. Исследование дендрита, растущего в форме эллиптического параболоида, методом граничных интегральных уравнений	41
2.1 Аналитические решения интегральных уравнений для параболических форм растущего дендрита	42
2.2 Температурное распределение	45
2.3 Распределение примеси при малых скоростях роста	48
2.4 Распределение примеси при больших скоростях роста	49
2.5 Конвективный тепломассоперенос при малых скоростях роста	51

2.6	Отборное соотношение для эллиптического параболоида	57
2.7	Выводы по главе 2	60
Глава 3. Форма поверхности дендрита в пределе высоких скоростей роста		62
3.1	Анализ интегральных вкладов из граничного интеграла в пределе больших чисел Пекле	62
3.2	Численное моделирование поверхности дендрита в пределе высоких скоростей роста	70
3.3	Выводы по главе 3	75
Глава 4. Нестационарная стадия дендритного роста		76
4.1	Аналитическое решение в случае постоянной кривизны	77
4.2	Нестационарная скорость роста дендрита для произвольной кривизны	81
4.3	Оценка времени нестационарной стадии роста	84
4.4	Оценка времени нестационарного периода роста для вторичных ветвей дендрита	89
4.5	Выводы по главе 4	93
Заключение		94
Список основных сокращений и условных обозначений		97
Список литературы		99

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Процессы кристаллизации возникают в различных областях: от металлургического производства до геологии и метеорологии. Любые процессы затвердевания приводят либо к возникновению упорядоченной структуры – кристаллов, либо к образованию однородного, неупорядоченного состояния, называемого стеклом.

Для образования стекла при затвердевании жидкого металла требуются высокие скорости охлаждения, редко достижимые на практике, поэтому обычно металлы затвердевают в поли- или монокристаллическом виде. Когда деталь изготавливается методом литья, структура, образующаяся сразу после затвердевания, определяет многие свойства готового изделия. Наличие дефектов влияет на механические свойства, а колебания в химическом составе приводят к различным коррозионным, усталостным, а также свойствам проводимости в разных частях изделия. В промышленности важной является задача получения металла в твердом состоянии, однородного по химическому составу и не содержащего большого количества механических дефектов, для того, чтобы готовое изделие обладало определенными, одинаковыми во всем объеме физическими свойствами. Эту задачу можно решить, если понять связь структуры образующейся твердой фазы с условиями кристаллизации, такими как степень переохлаждения или концентрации примесей в затвердевающей жидкости.

Форма образующейся микроструктуры будет зависеть как от температурных условий охлаждения, так и от химического состава. Теплопроводность и конвекция определяют локальное распределение температуры и, тем самым, скорость роста и морфологическую устойчивость.

Математическое описание процессов дендритной кристаллизации основывается на уравнениях тепло- и массопереноса, записываемых во всех присутствующих фазах, и граничных условиях к ним. Решение задач математического моделирования фазовых переходов осложняется присутствием подвижных границ, перемещающихся с заранее неизвестной скоростью.

В настоящей работе исследуется наиболее общее интегро-дифференциальное уравнение, полученное методом граничных интегралов и определяющее связь между формой поверхности растущего дендрита и движущей силой кристаллизации. Для описания температурного и концентрационного поля, порожденных распределением источников (подвижная поверхность фазового перехода выделяет скрытую теплоту и примесь в процессе затвердевания), можно подсчитать эффект от каждой элементарной части источника, задаваемый функцией Грина и взять интеграл по поверхности раздела фаз. Таким образом, метод граничного интеграла позволяет перейти от краевой задачи с подвижными границами к одному интегро-дифференциальному уравнению, в которое форма поверхности входит явным образом.

Решение граничного интегрального уравнения (или эквивалентной ему краевой задачи) позволяет получить зависимость внешних условий от безразмерного числа Пекле, в которое входят одновременно диаметр вершины и скорость роста. Чтобы получить эти параметры независимо, необходимо еще одно уравнение, задаваемое теорией микроскопической разрешимости. В двумерном случае роста параболического дендрита задача отбора скорости решена как численно так и аналитически. В то же время большая часть экспериментов демонстрирует трехмерную форму растущих дендритов. Усреднение двумерной поверхностной энергии в азимутальном направлении позволило получить отборное соотношение в трехмерном осесимметричном случае. Неосесимметричная

форма, характерная, например, для льда требует выполнения условия разрешимости в каждой азимутальной гармонике, что значительно усложняет задачу аналитического определения критерия отбора.

Целью данной работы является аналитическое описание нелинейной динамики кристаллизационных процессов, в том числе при высоких скоростях роста.

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

1. Построить теоретическую модель кристаллизации дендритных кристаллов, как для первичных дендритов (в окрестности вершины), так и для вторичных боковых ветвей.
2. Теоретически определить время нестационарной стадии роста, сравнить нестационарный период с общим временем затвердевания всего образца при разных внешних параметрах.
3. Вычислить тепловой и концентрационный интегральные вклады в общее интегро-дифференциальное уравнение движения границы раздела фаз, в случае, когда поверхность дендрита задается эллиптическим параболоидом. Получить предельный переход к известному ранее беспримесному решению Хорвея-Кана.
4. Получить распределения температуры и примеси в окрестности вершины дендрита, растущего в форме эллиптического параболоида для малых и больших скоростей роста.
5. Вывести отборное соотношение, определяющее скорость роста и диаметр вершины для дендрита в форме эллиптического параболоида.
6. Исследовать форму поверхности дендрита в двумерном и трехмерном случаях в пределе больших скоростей кристаллизации.

Научная новизна:

1. Разработана теоретическая модель, позволяющая оценивать время нестационарной стадии дендритного роста для затвердевания однокомпонентного расплава.
2. Определена длительность нестационарного периода роста вторичных ветвей дендрита.
3. Получен критерий отбора для дендрита, растущего в форме эллиптического параболоида. Показано, что скорость роста и средний диаметр вершины для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида, заметно отличаются от соответствующих характеристик дендрита, имеющего форму параболоида вращения.
4. Аналитически выведено уравнение для двух и трехмерной формы поверхности дендрита в пределе больших скоростей роста, показано влияние анизотропии поверхностной энергии.
5. Построена трехмерная изотропная поверхность дендрита в пределе больших скоростей роста, с учетом малых интегральных вкладов.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты уточняют представления о физической природе дендритной кристаллизации, в том числе о росте дендритов в форме эллиптического параболоида и высокоскоростной кристаллизации. Результаты применимы в различных разделах науки, от физики материалов и металлургии до геофизики. **Теоретическая значимость.** В работе показано обобщение метода граничных интегралов для моделирования быстрых фазовых переходов, когда диффузия примеси описывается гиперболическим уравнением.

Методология и методы исследования. В работе используются методы математического моделирования дендритного роста на основе уравнений

тепло и массопереноса с подвижными границами, а также метод граничных интегральных уравнений, построенных при помощи функции Грина.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Распределения тепла и концентрации примеси для дендрита, растущего в форме эллиптического параболоида, определяются методом граничных интегральных уравнений для различных скоростей роста дендрита.
2. Способ построения отборного соотношения для дендрита, растущего в форме эллиптического параболоида, позволяет получить зависимости скорости роста и двух радиусов вершины от переохлаждения по отдельности.
3. Форма поверхности дендрита в пределе больших скоростей роста асимптотически стремится к сфере с наложенной асимметрией поверхностной энергии.
4. Решение физико-математической модели начальной нестационарной стадии роста дендритов описывает время достижения постоянной скорости роста.

Достоверность полученных результатов обеспечивается сравнением теоретически рассчитанных параметров с экспериментальными данными, с результатами компьютерного моделирования методом фазового поля и с расчетными данными других научных групп. Подходы, используемые в работе, широко применимы, неоднократно обсуждались на конференциях с ведущими специалистами и не противоречат современным общепринятым физическим и математическим теориям. Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из теоретически построенных моделей, их анализа и сравнения с экспериментальными данными и не противоречат современным научным

представлениям. Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на:

Всероссийская конференция с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС) (Ижевск, Россия, 2016, 2019);

XXV Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (ММЕН) (Пермь, Россия, 2016, 2019);

Международная конференция «Структурно-фазовые превращения в материалах: теория, компьютерное моделирование, эксперимент» (СФПМ-2017) (Екатеринбург, Россия);

6-th European Conference on Crystal Growth (ECCG6) (Варна, Болгария, 2018);

V Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ) (Екатеринбург, Россия, 2018, 2019).

Личный вклад. Диссертация автора является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором, а также в соавторстве. Автор диссертации принимал активное личное участие в постановке задач и выборе методов исследования. Аналитическое вычисление интегральных вкладов в общее граничное интегральное уравнение для фиксированной поверхности эллиптического параболоида и получение на их основе распределений температуры и концентрации примеси выполнено автором. Численные расчеты по определению формы параболической поверхности из метода граничных интегралов сделаны Галенко П. К. Исследование формы поверхности дендрита в пределе больших чисел Пекле проведено автором. Аналитическая зависимость

скорости роста дендрита от времени, в случае постоянной кривизны получено автором, анализ времени нестационарной стадии роста для случая произвольной кривизны выполнен совместно с Галенко П. К. и научным руководителем - Александровым Д. В. Обсуждение результатов для опубликования в печати проводилось совместно с соавторами.

Работа и научные публикации выполнены при поддержке проекта РФФИ 16-11-10095.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, определённых ВАК и Аттестационным советом УрФУ, имеется 1 свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 107 страниц, включая 20 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 83 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Математическое моделирование дендритного роста

По мере увеличения переохлаждения или пересыщения дислокационный механизм роста граней сменяется механизмом образования двумерных зародышей, которые в следствие неоднородности концентрации примеси и температуры окружающего кристалл расплава будут в первую очередь образовываться на ребрах и вершинах, что приводит к формированию дендритного кристалла (рисунок 1.1). Скорость роста дендрита определяется переохлаждением у его вершины и направленностью градиента переохлаждения. Если основной ствол дендрита ориентирован параллельно направлению теплового потока, такой дендрит растет быстрее и подавляет рост конкурентных дендритов. Дендритному росту способствует анизотропная форма кристалла (характерная для органических веществ), высокое значение скрытой теплоты кристаллизации, малая энергия зародышеобразования, низкая теплопроводность, вязкость жидкого расплава и наличие в нем примесей. Поверхность растущего кристалла формируется в результате взаимодействия между процессами тепло- и массопереноса, а также кинетическими явлениями на поверхности раздела фаз. В процессе кристаллизации происходит выделение скрытой теплоты плавления с поверхности фазового перехода. Если жидкость в зоне перед фронтом кристаллизации переохлаждена, то возникает отрицательный градиент температуры. Вершина выступа, случайно возникшего на плоской поверхности фазового перехода, будет находится в области большего переохлаждения, по сравнению с соседними участками, следовательно, образовавшийся выступ будет стремиться

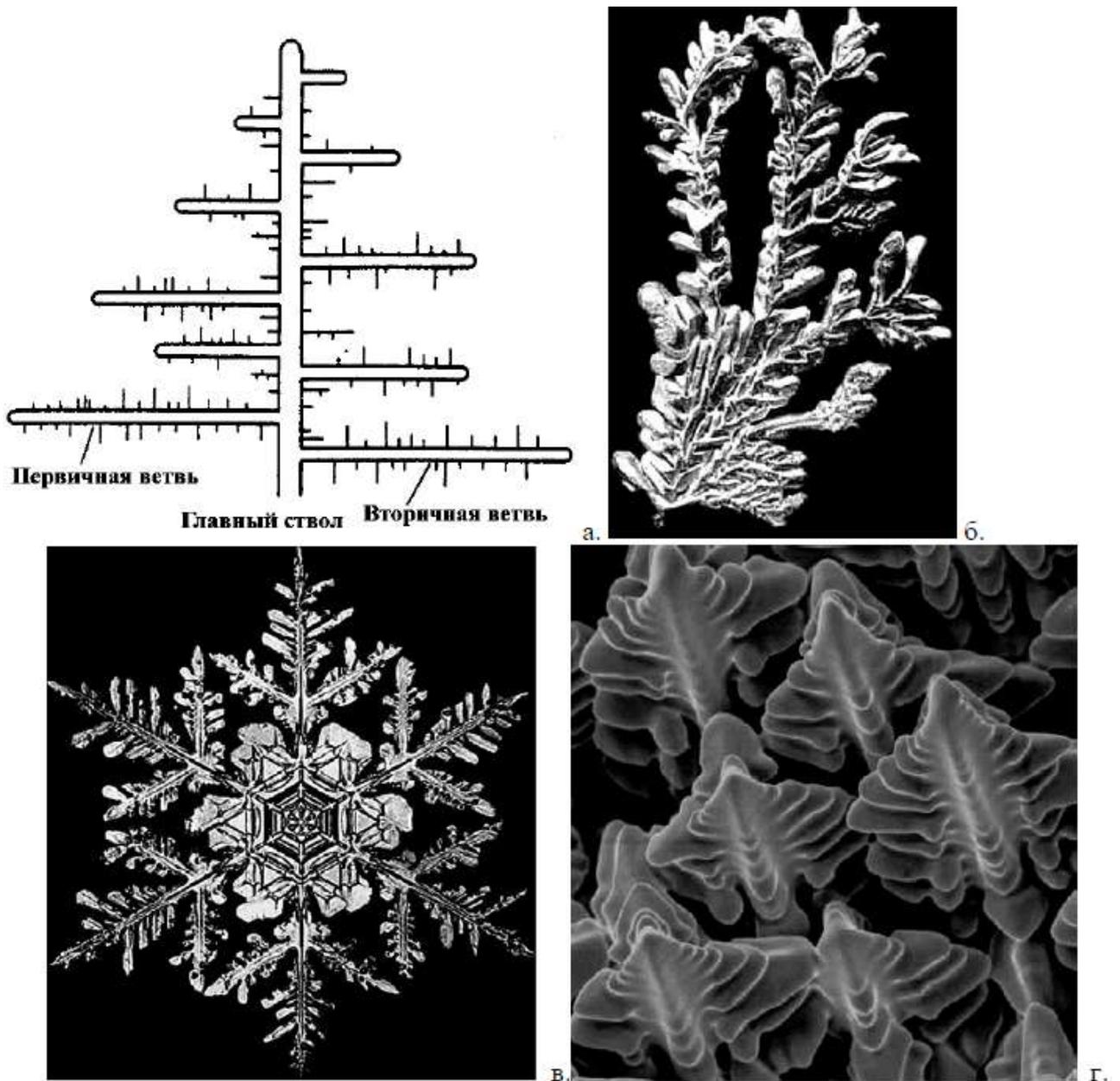


Рисунок 1.1 — Дендритные кристаллы. а. Схема строения, б. Дендрит золота, в. Снежинка, г. Дендриты в сплавах. [1]

продвинуться дальше, вглубь расплава. По мере развития этого процесса выступ превращается в иглу. Аналогичным образом на игле формируются ветви, которые, в свою очередь, служат основой для следующих ветвей. В растворах добавляется воздействие градиента концентрации примеси, появляющегося из-за разности химического состава твердой и жидкой фаз. Получающаяся ветвистая структура называется дендритом. Таким образом, для моделирования

процессов дендритного роста необходимо описать температурное и концентрационное поле в исследуемой области, при этом динамика кристаллизации будет определяться переохлаждением (и, в случае наличия примесей, концентрационным пересыщением), которое мы зададим в виде $\Delta T = T_i - T_\infty$, где T - температура, нижние индексы i - поверхность фазового перехода, ∞ - удаление на бесконечное расстояние от растущего кристалла. Пересыщение примесью задается аналогичным образом $\Delta C = C_i - C_\infty$, где C - концентрация примеси. Распределение тепла в обеих фазах задается уравнением теплопроводности (диффузией в твердой фазе обычно пренебрегают, поскольку ее скорость на несколько порядков меньше скорости диффузии в жидкости [2]),

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \Delta T. \quad (1.1)$$

В жидком расплаве появляется распределение примеси [3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_C \Delta C. \quad (1.2)$$

Здесь t - время, D_T - коэффициент температуропроводности, D_C - коэффициент диффузии. Граничные условия на бесконечности имеют вид

$$T = T_\infty, \quad C = C_\infty. \quad (1.3)$$

Считая скорость роста V постоянной, что часто наблюдается экспериментально, в подвижной системе отсчета, закрепленной на растущем дендрите, можно записать производные по времени в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} = V \frac{\partial T}{\partial z}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (1.4)$$

Таким образом, подобная модель позволяет описывать изолированный дендрит, который не взаимодействует со стенками или с другими дендритами. Также необходимо задать граничные условия на поверхности растущего дендрита, поэтому в данной модели необходимо знать заранее форму поверхности. Чаше

всего используется приближение Иванцова, и в трехмерной постановке растущий дендрит считается параболоидом вращения, форма которого при росте не меняется. В двумерном случае форма дендрита задается параболическим цилиндром, эти две наиболее часто встречающиеся модели формы показаны на рис. 1.2. Также известны решения для практически важного случая эллипти-

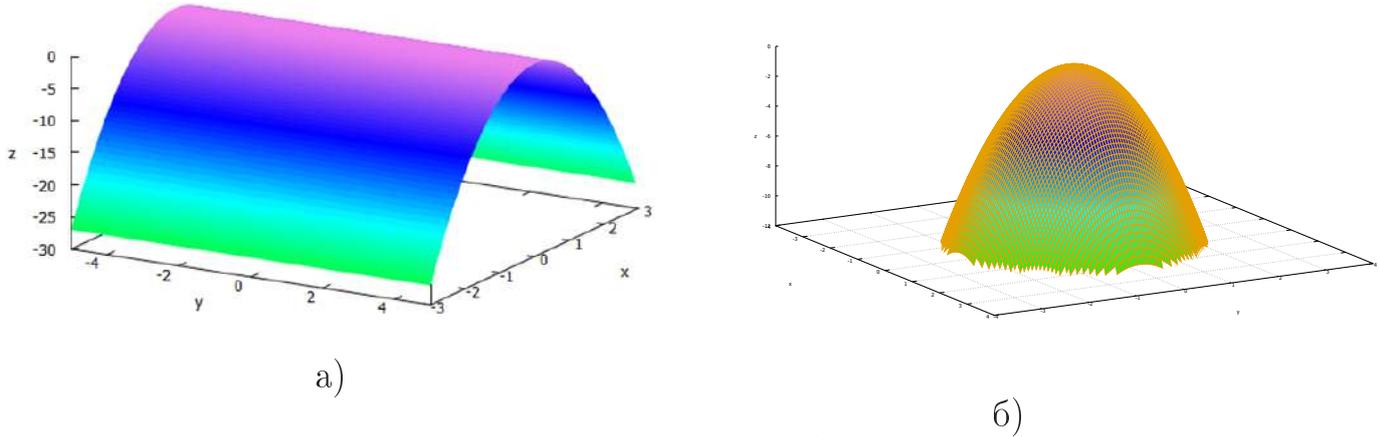


Рисунок 1.2 — Модели формы дендритов, а) параболический цилиндр $\zeta(x) = ax^2 + bx + c$; б) параболоид вращения $\zeta(x, y) = a(x^2 + y^2) + b(x + y) + c$. ческого параболоида и для сфероида [4; 5]. Условия баланса тепла и массы на поверхности фазового перехода имеют вид [6]

$$Q(V \cdot \mathbf{n}) = D_T c_p (\nabla T_s - \nabla T_l) \cdot \mathbf{n}, \quad (1 - k_0) C V \cdot \mathbf{n} = -D_C \nabla C \cdot \mathbf{n}, \quad (1.5)$$

где в первом уравнении, слева - скорость производства теплоты на границе, а справа - скорости потоков в двухфазной среде. Здесь Q - скрытая теплота плавления, c_p - теплоемкость, $V \cdot \mathbf{n} = V_n$ - нормальная скорость роста, индекс l - относится к жидкости, s - к твердой фазе, k_0 - химический коэффициент сегрегации, равный отношению концентраций в твердой и в жидкой фазах на границе фазового перехода, \mathbf{n} - единичный вектор нормали к поверхности дендрита. Еще одно граничное условие получается из термодинамического условия равновесия жидкой и твердой фаз, это соотношение Гиббса-Томсона, описывающее сдвиг температуры на поверхности относительно равновесной, за счет

кривизны и кинетических эффектов:

$$T_i = T_0 - mC_i - \frac{Q}{c_p}d(\theta)K - \beta(\theta)V_n, \quad T_i = T_l = T_s, \quad (1.6)$$

где T_0 - температура кристаллизации чистого расплава, θ - угол между нормалью к поверхности и предпочтительным направлением роста, m - равновесный коэффициент наклона линии ликвидуса, β - анизотропный коэффициент кинетики роста, d - анизотропная капиллярная длина и K - средняя кривизна поверхности, равная

$$K = \begin{cases} -\frac{\partial^2 \zeta / \partial x^2}{[1 + (\partial \zeta / \partial x)^2]^{3/2}}, & 2D, \\ -\nabla \cdot \left[\frac{\nabla \zeta}{\sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2}} \right], & 3D, \end{cases} \quad (1.7)$$

где $\zeta = \zeta(x, y, t)$ - поверхность растущего дендрита. Если дендрит растет с постоянной скоростью (что часто наблюдается на практике), то из экспериментального соотношения $\rho^2 V = const$ получаем, что кривизна вписанной окружности должна быть постоянной, а значит, дендрит сохраняет форму своей поверхности. При этом из термодинамического граничного условия (1.6) видно, что вблизи вершины, на поверхности раздела фаз, температура будет постоянной, но сдвинутой относительно температуры затвердевания плоского фронта беспримесного расплава. Стационарно растущий параболический дендрит должен иметь постоянную кривизну поверхности, но подстановка функции ζ в уравнение (1.7), приводит к тому, что кривизна зависит от координаты x . Поэтому реальный дендрит не может иметь форму параболического цилиндра или параболоида; эти поверхности рассматриваются в качестве приближения и вместо кривизны, рассчитанной по формуле (1.7), мы берем постоянное ее значение на вершине дендрита.

Капиллярная длина вводится для описания эффектов поверхностной энергии, с которой она связана следующим соотношением [7]:

$$d(\theta) = \left(\gamma(\theta) + \frac{d^2\gamma(\theta)}{d\theta^2} \right) \frac{c_p T_0}{Q^2},$$

где γ - поверхностное натяжение, то есть удельная работа по увеличению поверхности при ее растяжении в изотермических условиях.

Обычно предполагается, что поверхностная энергия и анизотропный кинетический коэффициент — это гладкие функции от ориентации поверхности, что при моделировании учитывается следующим образом [8]:

$$\begin{aligned} d(\theta) &= d_0 \{1 - \alpha_d \cos [n(\theta - \theta_d)]\}, \\ \beta(\theta) &= \beta_0 T_Q \{1 - \alpha_\beta \cos [n(\theta - \theta_\beta)]\}, \end{aligned} \tag{1.8}$$

где d_0, β_0 - константы, $\alpha_d \ll 1$ и $\alpha_\beta \ll 1$ - малые анизотропные параметры, n - порядок симметрии, θ_d и θ_β - углы между направлением роста и предпочтительным направлениям роста, которые соответствуют минимумам $d(\theta)$, $\beta(\theta)$. Для реально существующих кристаллов параметр n может принимать значения $n = 2, n = 3, n = 4, n = 6$ и $n = 10$ [9].

Для решения задач тепло- и массопереноса удобно перейти в безразмерные параболоидальные координаты, отражающие симметрию растущего кристалла:

$$\begin{cases} x = \rho(\xi - \eta)/2 \\ y = \rho\sqrt{\xi\eta} \sin \varphi \\ z = \rho\sqrt{\xi\eta} \cos \varphi, \end{cases} \tag{1.9}$$

где ρ - диаметр соприкасающейся с параболоидом в вершине сферы. Двумерная задача представляет собой сечение трехмерной плоскостью $z = 0$, при этом третья криволинейная координата φ в соотношении (1.9) должна быть постоянна. Эти координаты связаны с подвижной поверхностью, следовательно, в

них распределения температуры и примеси будут стационарными, но добавится конвективный член, связанный с движением расплава относительно кристалла со скоростью $-V$. Поверхность дендрита задается соотношением $\eta = 1$. Градиент произвольной функции в криволинейных ортогональных координатах имеет вид:

$$\text{grad } f(\xi, \eta, \varphi) = \frac{1}{H_\xi} \frac{\partial f}{\partial \xi} \vec{e}_\xi + \frac{1}{H_\eta} \frac{\partial f}{\partial \eta} \vec{e}_\eta + \frac{1}{H_\varphi} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi,$$

где H_ξ , H_η и H_φ - коэффициенты Ламэ. Их значения в параболоидальных координатах описываются следующим образом:

$$H_\xi = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)^2} = \frac{\rho}{2} \sqrt{\frac{\xi + \eta}{\xi}},$$

$$H_\eta = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \eta}\right)^2} = \frac{\rho}{2} \sqrt{\frac{\xi + \eta}{\eta}},$$

$$H_\varphi = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right)^2} = \sqrt{\xi\eta}.$$

Оператор Лапласа в параболических координатах также выражается через коэффициенты Ламэ:

$$\Delta T = \frac{1}{H_\xi H_\eta H_\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{H_\eta H_\varphi}{H_\xi} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{H_\xi H_\varphi}{H_\eta} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{H_\xi H_\eta}{H_\varphi} \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) \right].$$

Поскольку криволинейные координаты ξ , η , φ связаны с растущим дендритом, то это подвижная система, в которой временные производные температуры и концентрации примеси можно переписать через постоянную скорость роста. В новых координатах краевые задачи теплопроводности и диффузии (1.1), (1.2)

примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{4D_T}{\rho(\xi + \eta)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\xi + \eta}{4\xi\eta} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right] &= -\frac{2\eta}{\xi + \eta} \frac{\partial T}{\partial \eta} V_n, \\ \frac{4D_C}{\rho(\xi + \eta)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial C}{\partial \eta} \right) + \frac{\xi + \eta}{4\xi\eta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] &= -\frac{2\eta}{\xi + \eta} \frac{\partial C}{\partial \eta} V_n, \quad (1.10) \\ \frac{dT}{d\eta} \Big|_{\eta=1} &= -\frac{Q}{c_p} \frac{\rho V}{2D_T}, \quad \frac{dC}{d\eta} \Big|_{\eta=1} = -(1 - k_0) C_i \frac{\rho V}{2D_T}. \end{aligned}$$

Будем считать, что температура и концентрация — это функции только от пространственной переменной η . От переменной φ температура и концентрация не будут зависеть в силу симметрии поверхности растущего дендрита, а зависимость от ξ выпадает, поскольку эта переменная отвечает за изменение формы, в то время как экспериментально установлено, что для не слишком высоких переохлаждений после короткой начальной нестационарной стадии дендрит растет с практически постоянной скоростью, а значит, сохраняет свою форму в области, близкой к вершине. Полученные решения можно записать в виде [10; 11]:

$$\begin{aligned} \frac{T - T_i}{T_i - T_\infty} &= \int_1^\eta \frac{\exp(-P_T y)}{y} dy \left(\int_1^\infty \frac{\exp(-P_T y)}{y} dy \right)^{-1}, \\ \frac{C - C_i}{C_i - C_\infty} &= \int_1^\eta \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy \left(\int_1^\infty \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy \right)^{-1}, \quad (1.11) \\ T_i &= T_\infty + \frac{Q}{c_p} P_T \exp(P_T) \int_1^\infty \frac{\exp(-P_T y)}{y} dy, \\ C_i &= \frac{C_\infty}{1 - (1 - k_0) P_C \exp(P_C) \int_1^\infty \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy}, \end{aligned}$$

где P_T и P_C — тепловое и концентрационное числа Пекле, которые определяются как

$$P_T = \frac{\rho V}{2D_T}, \quad P_C = \frac{\rho V}{2D_C}. \quad (1.12)$$

Решив температурную и концентрационную задачи можно записать общее переохлаждение системы

$$\Delta T = T_0 - mC_\infty - T_\infty = \Delta T_T + \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_k,$$

где термическое переохлаждение определяется как

$$\Delta T_T = T_i - T_\infty = \frac{Q}{c_p} P_T \exp(P_T) \int_1^\infty \frac{\exp(-P_T y)}{y} dy.$$

Концентрационное переохлаждение имеет вид:

$$\Delta T_C = \frac{mC_\infty(1 - k_0)P_C \exp(P_C) \int_1^\infty \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy}{1 - (1 - k_0)P_C \exp(P_C) \int_1^\infty \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy}.$$

Вклад кривизны поверхности в переохлаждение, определяемый уравнением Гиббса-Томсона:

$$\Delta T_R = \frac{2d_0 Q}{c_p \rho}$$

и вклад кинетики присоединения атомов к поверхности можно записать как

$$\Delta T_k = \frac{V}{\mu_k}.$$

Видно, что полученные решения представляют собой зависимость безразмерных чисел Пекле P_T , P_C от параметров системы, таких как переохлаждение и пересыщение. Но в критерий Пекле входит произведение скорости роста вершины дендрита и ее диаметра, в то время как для изучения процессов дендритной кристаллизации нужны оба этих параметра по-отдельности [12]. Подчеркнем еще раз принятые в модели предположения: скорость роста дендрита постоянна, коэффициенты теплопроводности одинаковы в твердой и жидкой фазах, диффузия в твердой фазе не идет, форма растущего дендрита представляет собой малые отклонения от параболоида вращения, скорость роста много меньше скорости диффузии.

1.2 Гиперболическое уравнение диффузии

Если процесс кристаллизации протекает при незначительных отклонениях от термодинамического равновесия, то можно использовать гипотезу локального равновесия, когда локальные соотношения в неравновесной системе совпадают с соответствующими соотношениями в равновесной системе [13]. Это приближение применимо при скоростях роста много меньших характерной скорости диффузии в жидкой фазе $V_D = \sqrt{D_C/\tau_D}$, имеющей порядок 1-20 м/с. В случае высокоскоростной кристаллизации, когда скорость роста имеет такой же порядок как и скорость диффузии, процесс протекает в локально-неравновесных условиях, при этом распределение примеси может быть описано гиперболическим уравнением:

$$\tau_D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_C \Delta C. \quad (1.13)$$

Здесь τ_D – время релаксации к локальному равновесию. Данная форма уравнения описывает локально неравновесную термодинамику и учитывает эффект захвата примеси, возникающий при скоростях роста сопоставимых по порядку величины со скоростью диффузии. Граничное условие на бесконечности задается как и в параболической постановке формулой (1.3). В новой, гиперболической постановке концентрационной задачи изменится вид граничного условия баланса массы на поверхности дендрита [14]

$$D_C \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = C(1 - k_v)V_n + \tau_D \frac{\partial}{\partial t}(C(1 - k_v)V_n), \quad (1.14)$$

а также появится зависимость от скорости коэффициента сегрегации k_v [15]

$$k_v = \begin{cases} \frac{(1 - v^2/V_D^2)k_0 + v/V_{DI}}{(1 - v^2/V_D^2)[1 - (1 - k_0)C_i] + v/V_{DI}}, & v < V_D, \\ 1, & v \geq V_D, \end{cases} \quad (1.15)$$

и наклона линии ликвидуса m_v

$$m_v(v) = \begin{cases} \frac{m}{k_0 - 1} (1 - k_v + \ln(k_v/k_0) + (1 - k_v^2)v/V_D), & v < V_D, \\ \frac{-m \ln k_0}{k_0 - 1}, & v \geq V_D. \end{cases} \quad (1.16)$$

Вторая производная по времени в гиперболическом уравнении определяет волновые свойства диффузионного процесса и дает конечную скорость распространения концентрационных возмущений, в то время как классическое уравнение диффузии параболического типа — бесконечную скорость. Решение гиперболической задачи распределения примеси в 2D имеет вид

$$C(\eta) = \begin{cases} C_\infty + (C_i - C_\infty) \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\eta P_C})}{\operatorname{erfc}(\sqrt{P_C})}, & V < V_D, \\ C_\infty, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (1.17)$$

где erfc - функция ошибок,

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \equiv 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^\infty \exp(-\xi^2) d\xi,$$

а C_i концентрация примеси на поверхности раздела фаз

$$C_i = \frac{C_\infty}{1 - (1 - k_v) \sqrt{\pi P_C} \exp(P_C) \operatorname{erfc}(\sqrt{P_C})}. \quad (1.18)$$

Распределение примеси в 3D случае

$$C(\eta) = \begin{cases} C_i + (C_\infty - C_i) \frac{\int_1^\eta \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy}{\int_1^\infty \frac{\exp(-P_C y)}{y} dy}, & V < V_D, \\ C_\infty, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (1.19)$$

где концентрация на поверхности фазового перехода имеет вид

$$C_i = \frac{C_\infty}{1 - (1 - k_v) P_C \exp(P_C) \int_{P_C}^\infty \frac{\exp(-y)}{y} dy}. \quad (1.20)$$

Видно, что для скоростей роста меньших, чем скорость диффузии, распределение примеси будет совпадать с параболическим, с учетом новых коэффициентов, зависящих от скорости. Основной результат этой теории — предсказание резкого перехода к бездиффузионному затвердеванию с полным захватом примеси при конечной скорости распространения фронта затвердевания $V \geq V_D$.

При достижении скоростью роста больших значений, процессы тепло и массопереноса становятся термодинамически неравновесными. В работе [16] соотношение Гиббса-Томсона (1.6), полученное в квазистационарном приближении, было модифицировано на основе гиперболической модели фазового поля для описания высокоскоростных процессов кристаллизации. Авторам удалось получить соотношение между ускорением поверхности, ее скоростью, кривизной и движущей силой, которое и представляет собой обобщенное условие Гиббса-Томсона:

$$\tau_\varphi \frac{\partial V_n / \partial t}{[1 - V_n^2 / (V_\varphi^B)^2]^{3/2}} + \frac{V_n}{\sqrt{1 - V_n^2 / (V_\varphi^B)^2}} = \frac{\nu_\varphi \Delta G}{\gamma} + \frac{\nu_\varphi K}{\sqrt{1 - V_n^2 / (V_\varphi^B)^2}}, \quad (1.21)$$

где τ_φ это характерное время релаксации фазового поля φ , $V_\varphi^B = (\nu_\varphi / \tau_\varphi)^{1/2}$ - максимальная скорость распространения возмущений фазового поля, ν_φ - параметр, определяющий диффузию фазового поля, γ - поверхностная энергия, $a_n = dV_n / dt$ - нормальное ускорение поверхности раздела фаз. Уравнение переходит в известное локально-равновесное соотношение Гиббса-Томсона (1.6) в случае не слишком больших скоростей роста, когда $V_n / V_\varphi^B \rightarrow 0$, и стационарной дендритной кристаллизации, когда $a_n = 0$.

В настоящее время локально-неравновесный подход, включающий вторую производную по времени в уравнения динамики, широко используется для понимания механизма физических процессов, связанных с различными аспектами высокоскоростного затвердевания бинарных расплавов.

1.3 Эллиптический параболоид и сфероид как формы растущего кристалла

В работе [4] впервые были получены решения уравнений теплопроводности для дендритов в форме эллиптического параболоида, в предположении постоянной скорости роста, отсутствия эффекта Гиббса-Томсона и кинетического вклада в поверхностную температуру. Тогда для эллиптического параболоида с аспектным соотношением $\mathcal{A} = (1 + B/\omega)^{-1/2}$, определяемого безразмерным уравнением

$$\frac{x^2}{\omega} + \frac{y^2}{\omega + B} = \omega - 2z, \quad (1.22)$$

распределение безразмерной температуры $U = (T - T_\infty)c_p/Q$ задается формулой

$$U(\omega) = U_i \frac{G(\omega)}{G(P_T)}, \quad (1.23)$$

$$G(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-y)dy}{\sqrt{y(y+B)}}.$$

Здесь каждое фиксированное значение ω определяет соответствующую изотермическую поверхность и температура на границе раздела фаз равна

$$U_i = P_T \sqrt{1 + B/P_T} \exp(P_T) G(P_T). \quad (1.24)$$

Поскольку случай параболоида вращения (у которого в сечении горизонтальной плоскостью получается окружность) соответствует $B = 0$ в уравнении (1.22), то и решение Иванцова в трехмерном случае получается из формулы (1.24) при $B = 0$. Случай параболического цилиндра соответствует $B \rightarrow \infty$.

Для сфероида, задаваемого уравнением

$$\frac{x^2}{\tilde{a} + \omega} + \frac{y^2 + z^2}{a + \omega} = 4\tau, \quad (1.25)$$

с аспектным соотношением $\mathcal{A} = \sqrt{\frac{\tilde{a} + \omega}{a + \omega}}$ авторами работы [4] получено два разных решения, в зависимости от того, будет сфероид сплюснутым или вытянутым, в предположении, что скорость роста уменьшается со временем как квадратный корень. Решение для сплюснутого сфероида $-1 < \tilde{a} < 0$ имеет вид:

$$U(\omega) = U_i \frac{G_a(\omega)}{G_a(P_T)}, \quad U_i = (P_T + a) \sqrt{P_T} \exp(P_T) G_a(P_T),$$

$$G_a(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-y) dy}{(a + y) \sqrt{y}}. \quad (1.26)$$

Для вытянутого сфероида оно задается формулами:

$$U(\omega) = U_i \frac{G_{\tilde{a}}(\omega)}{G_{\tilde{a}}(P_T)}, \quad U_i = \sqrt{P_T + \tilde{a}} \exp(P_T) G_{\tilde{a}}(P_T),$$

$$G_{\tilde{a}}(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-y) dy}{y \sqrt{y + \tilde{a}}}. \quad (1.27)$$

Из уравнения (1.25) получается сфера при $a = \tilde{a} = 0$, круговой цилиндр при $a = 0, \tilde{a} \rightarrow \infty$ и плоскость при $a \rightarrow \infty, \tilde{a} = 0$.

В работе [5] были получены решения для изотермического роста дендрита в форме эллиптического параболоида из бинарного раствора, со скоростями роста, сравнимыми со скоростью диффузии. Данная модель основывается на гиперболическом уравнении диффузии и отсутствии диффузии в твердой фазе, кинетический вклад не учитывается. Решение в этой модели для случая $V < V_D$ имеет вид:

$$C(\omega) = (C_i - C_0) \frac{J(\omega)}{J(\omega_0)} + C_0,$$

$$J(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-y) dy}{\sqrt{y(y + B)}}, \quad \omega_0 = \frac{1}{2} \left(P_C - B + (P_C^2 + B^2)^{1/2} \right), \quad (1.28)$$

$$C_i = \frac{C_0}{1 - (1 - k_v) \omega_0^{1/2} (\omega_0 + B)^{1/2} \exp \omega_0 J(\omega_0)}.$$

При $V > V_D$ происходит полный захват всей примеси, описываемый формулой

$$C(\omega) = C_i = C_0. \quad (1.29)$$

1.4 Метод граничных интегралов

В задачу теплопроводности входит однородное параболическое уравнение диффузии с неоднородными граничными условиями. В подвижной системе координат, закрепленной на вершине растущего дендрита, это уравнение имеет вид [17]:

$$\left(D_T \nabla^2 + V \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial t} \right) T = 0. \quad (1.30)$$

Тогда граничное условие баланса тепла можно переписать в виде:

$$D_T (\nabla T_s - \nabla T_l) \cdot ds = \frac{Q}{c_p} \left(V + \frac{\partial \zeta}{\partial t} \right) d^2x, \quad (1.31)$$

где ds - векторный элемент площади поверхности фазового перехода, направленный в сторону жидкого расплава. Остальные граничные условия задаются формулами (1.3) и (1.6). Известно, что решение такого уравнения можно представить в виде интеграла по граничной поверхности от произведения граничных значений температуры на функцию Грина $G(p|p_1)$, которую можно ввести как поле во внутренней точке области p , при нулевых граничных условиях в каждой точке поверхности за исключением точки p_1 . В p_1 граничное условие имеет вид дельта-функции, так что интеграл от него по малому участку поверхности вблизи p_1 равен единице. Здесь $p = (x, y, z, t)$, $p_1 = (x_1, y_1, z_1, t_1)$. Функция Грина должна удовлетворять условию причинности и уравнению теплопроводности,

содержащему точечный источник тепла [18; 19]:

$$G(p|p_1) = 0, \quad \text{если } t_1 > t, \quad (1.32)$$

$$\left(D_T \nabla_1^2 - V \frac{\partial}{\partial z_1} + \frac{\partial}{\partial t_1} \right) G(p|p_1) = -\delta(p - p_1).$$

Здесь ∇_1 – градиент, берущийся по переменным с индексом 1. Умножим уравнение (1.30) на $G(p|p_1)$ а (1.32) на $T(p_1)$, вычтем одно из другого и затем проинтегрируем результат по переменной p_1 :

$$D_T \int_{-\infty}^t \int_{\Lambda_1} [T(p_1) \nabla_1^2 G(p|p_1) - G(p|p_1) \nabla^2 T(p)] dt_1 d\Lambda_1$$

$$+ V \int_{-\infty}^t \int_{\Lambda_1} \left(G(p|p_1) \frac{\partial T}{\partial z} + T(p_1) \frac{\partial G(p|p_1)}{\partial z_1} \right) dt_1 d\Lambda_1$$

$$- \int_{-\infty}^t \int_{\Lambda_1} \left(G(p|p_1) \frac{\partial T}{\partial t} + T(p_1) \frac{\partial G(p|p_1)}{\partial t_1} \right) dt_1 d\Lambda_1 = T(p).$$

Применяя теорему Стокса к первому слагаемому перейдем в нем от интегрирования по объему к интегралу по поверхности. Во втором и в третьем слагаемых удастся выделить производную произведения, после чего третье слагаемое можно проинтегрировать по t_1 . При этом на нижнем пределе мы получим ноль, поскольку $T(t_1 \rightarrow -\infty, x_1, y_1, z_1) = 0$, на верхнем пределе ноль получается в силу условия причинности для функции Грина

$$D_T \int_{-\infty}^t \int_{S_1} [T(p_1) \nabla_1 G(p|p_1) - G(p|p_1) \nabla_1 T(p_1)] dt_1 ds_1$$

$$+ V \int_{-\infty}^t \int_{\Lambda_1} \frac{\partial}{\partial z_1} (G(p|p_1) T(p_1)) dt_1 d\Lambda_1 = T(p). \quad (1.33)$$

Образ функции Грина можно найти как преобразование Фурье полученного выражения, учитывая преобразования от частных производных и от дельта-функции:

$$\hat{G}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{D_T k^2 - iV k_z + i\omega}.$$

Применяя к полученному интегральному ядру обратное преобразование Фурье, находим

$$G(p|p_1) = \frac{1}{(4\pi D_T \tau)^{j/2}} \exp\left(-\frac{\Sigma^2}{4D_T \tau}\right),$$

$$\tau = t - t_1, \quad \Sigma^2 = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (z - z_1 + V\tau)^2.$$

Здесь $j = 2$ в двумерном и $j = 3$ в трехмерном случае. В формуле (1.33) поверхностный интеграл от первого слагаемого должен быть равен нулю, из-за непрерывности температуры, интеграл от второго слагаемого можно упростить, подставив граничное условие (1.31), а третий интеграл вычисляется и дает T_∞

$$T(p) = T_\infty + \frac{Q}{c_p} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(p|p_1) \left(V + \frac{\partial \zeta_1}{\partial t_1}\right) d^2 x_1.$$

Приближая точку p к поверхности дендрита и используя условие Гиббса-Томсона получаем:

$$\Delta - d_0 K - \beta \left(V + \frac{\partial \zeta}{\partial t}\right) - \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{G}(p|p_1) \left(V + \frac{\partial \zeta(\mathbf{x}_1 t_1)}{\partial t_1}\right) dx_1, \quad (1.34)$$

где $\Delta = (T_i - T_\infty)c_p/Q$ и

$$\bar{G}(p|p_1) = \frac{1}{(4\pi D_T \tau)^{j/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}, t) - \zeta(\mathbf{x}_1, t_1) + V\tau)^2}{4D_T \tau}\right).$$

Определяя характерные масштабы длины и времени можно перейти к безразмерным величинам

$$\mathbf{x}' = \frac{\mathbf{x}}{\rho}, \quad \mathbf{x}'_1 = \frac{\mathbf{x}_1}{\rho}, \quad \zeta' = \frac{\zeta}{\rho}, \quad \tau' = t' - t'_1, \quad t' = \frac{Vt}{\rho}, \quad t'_1 = \frac{Vt_1}{\rho}.$$

Опускаем штрихи у безразмерных переменных для простоты записи и получаем из (1.34)

$$\Delta - \frac{d_0}{\rho}K - \beta V \left(1 + \frac{\partial \zeta(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) = I_{\zeta}^T, \quad (1.35)$$

где в 2D

$$I_{\zeta}^T = P_T \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \left[1 + \frac{\partial \zeta(x_1, t - \tau)}{\partial t} \right] \times \exp \left\{ -\frac{P_T}{2\tau} \left[(x - x_1)^2 + (\zeta(x, t) - \zeta(x_1, t - \tau) + \tau)^2 \right] \right\}, \quad (1.36)$$

и в 3D

$$I_{\zeta}^T = P_T^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{(2\pi\tau)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^2x_1 \left[1 + \frac{\partial \zeta(\mathbf{x}_1, t - \tau)}{\partial t} \right] \times \exp \left\{ -\frac{P_T}{2\tau} \left[|\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}, t) - \zeta(\mathbf{x}_1, t - \tau) + \tau)^2 \right] \right\}. \quad (1.37)$$

Поскольку математически диффузия примеси моделируется также как теплопроводность, с точностью до обозначений, то аналогичным образом можно получить решение концентрационной задачи [19]. Общее решение имеет вид [20; 21]

$$-\frac{Q}{mc_p} \left[\Delta - \frac{d_0}{\rho}K - \beta V \left(1 + \frac{\partial \zeta(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) - I_{\zeta}^T \right] - C_{l\infty} = I_{\zeta}^C, \quad (1.38)$$

2D

$$I_{\zeta}^C = (1 - k_0)P_C \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 C_i(x_1, t - \tau) \left[1 + \frac{\partial \zeta(x_1, t - \tau)}{\partial t} \right] \times \exp \left\{ -\frac{P_C}{2\tau} \left[(x - x_1)^2 + (\zeta(x, t) - \zeta(x_1, t - \tau) + \tau)^2 \right] \right\}, \quad (1.39)$$

3D

$$I_{\zeta}^C = \frac{(1 - k_0)P_C^{3/2}}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{(\tau)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^2x_1 C_i(\mathbf{x}_1, t - \tau) \left[1 + \frac{\partial \zeta(\mathbf{x}_1, t - \tau)}{\partial t} \right] \times \exp \left\{ -\frac{P_C}{2\tau} \left[|\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}, t) - \zeta(\mathbf{x}_1, t - \tau) + \tau)^2 \right] \right\}. \quad (1.40)$$

Таким образом, метод граничных интегралов позволяет от краевой задачи с подвижной границей перейти к одному интегро-дифференциальному уравнению, в которое поверхностная функция входит в явном виде. Такое уравнение будет определять динамику движения любых криволинейных межфазных фронтов.

1.4.1 Стационарный дендритный рост

При моделировании дендритной кристаллизации часто используется приближение стационарной скорости роста, при этом в подвижной системе отсчета, связанной с дендритом, поверхностная функция ζ не будет зависеть от времени. В этом случае удастся вычислить интеграл по τ . Тогда соотношение (1.38) преобразуется в

$$-\frac{Q}{mc_p} \left[\Delta - \frac{d_0}{\rho} K - \beta V - I_\zeta^T \right] - C_{l\infty} = I_\zeta^C. \quad (1.41)$$

Тепловой интеграл для 2D случая запишется как

$$I_\zeta^T = \frac{P_T}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-P_T(\zeta(x) - \zeta(x_1))) dx_1 \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{\tau} \times \exp \left[-\frac{P_T}{2} \left(\frac{(x - x_1)^2 + (\zeta(x) - \zeta(x_1))^2}{\tau} + \tau \right) \right]. \quad (1.42)$$

Введем новую переменную y в интеграле по τ :

$$\frac{\tau}{\sqrt{(x - x_1)^2 + (\zeta(x) - \zeta(x_1))^2}} = \frac{\tau}{\sqrt{b_p}} = e^y,$$

где $b_p = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1))^2$. Из (1.42) получим

$$I_\zeta^T = \frac{P_T}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \exp(-P_T(\zeta(x) - \zeta(x_1))) \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-P_T \sqrt{b_p} \left(\frac{e^y + e^{-y}}{2} \right) \right] dy. \quad (1.43)$$

Используя определение модифицированной функции Бесселя нулевого порядка

$$K_0(z) = \int_0^{\infty} \exp \left[-z \left(\frac{e^y + e^{-y}}{2} \right) \right] dy,$$

можно переписать выражение (1.43), поскольку под интегралом по y функция четная

$$I_{\zeta}^T = \frac{P_T}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-P_T(\zeta(x) - \zeta(x_1))) K_0 \left[P_T \sqrt{b_p} \right] dx_1. \quad (1.44)$$

Аналогичным образом можно упростить двумерный химический интеграл для параболического распределения примеси

$$I_{\zeta}^C = (1 - k_0) \frac{P_C}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_i(x_1) \exp(-P_C(\zeta(x) - \zeta(x_1))) K_0 \left[P_C \sqrt{b_p} \right] dx_1. \quad (1.45)$$

В трехмерной стационарной задаче тепловой интеграл можно переписать как:

$$I_{\zeta}^T = \left(\frac{P_T}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d^2x_1 \exp(-P_T(\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1))) \times \int_0^{\infty} \exp \left(\frac{-P_T}{2} \left[\frac{b_p}{\tau} + \tau \right] \right) \frac{d\tau}{\tau^{3/2}}. \quad (1.46)$$

Пользуясь известным соотношением для модифицированной функции Бесселя $K_{-1/2}$ [22]

$$K_{-1/2} \left(2\sqrt{\frac{P_T b_p}{2} \cdot \frac{P_T}{2}} \right) = \frac{b_p^{1/4}}{2} \int_0^{\infty} \exp \left(- \left[\frac{P_T b_p}{2\tau} + \frac{P_T \tau}{2} \right] \right) d\tau,$$

и учитывая, что $K_{1/2}(x) = K_{-1/2}(x)$, получим

$$\Delta - \frac{d_0}{\rho} K - \beta V = I_{\zeta}^T \equiv 2 \left(\frac{P_T}{2\pi} \right)^{3/2} \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dy_1 \exp \{ -P_T [\zeta(x, y) - \zeta(x_1, y_1)] \} \frac{K_{1/2}(P_T \sqrt{b_p})}{b^{1/4}}. \quad (1.47)$$

Аналогичным образом получается химический интеграл в трехмерном параболическом случае:

$$I_{\zeta}^C = 2(1 - k_0) \left(\frac{P_C}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dy_1 C_i(x_1, y_1) \quad (1.48)$$

$$\times \exp \left\{ -P_C [\zeta(x, y) - \zeta(x_1, y_1)] \right\} \frac{K_{1/2}(P_C \sqrt{b_p})}{b^{1/4}}.$$

1.4.2 Метод граничных интегралов для гиперболической задачи массопереноса

Гиперболическое уравнение диффузии в подвижных координатах имеет вид [23]

$$\left(D_C \nabla^2 - \frac{\partial}{\partial t} - \tau_D \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) C = 0, \quad (1.49)$$

баланс тепла описывается выражением

$$D_C \nabla C \cdot ds = (1 - k_v) C_i \left(V + \frac{\partial \zeta}{\partial t} \right) d^2 x \quad (1.50)$$

$$+ \tau_D \frac{\partial}{\partial t} \left[(1 - k_v) C_i \left(V + \frac{\partial \zeta}{\partial t} \right) \right] d^2 x.$$

Концентрация на поверхности определяется из соотношения Гиббса-Томсона (1.6), в котором наклон линии ликвидуса $m_v = dT/dC$ зависит от скорости и определяется уравнением (1.16). Функция Грина G_{CH} для (1.49), удовлетворяющая условию

$$\left(D_C \nabla_1^2 + \frac{\partial}{\partial t_1} - \tau_D \frac{\partial^2}{\partial t_1^2} \right) G_{CH}(p|p_1) = -\delta(p - p_1), \quad (1.51)$$

записывается в виде [24]

$$G_{CH}(p|p_1) = \begin{cases} \frac{VG_2(p|p_1)}{2\pi D_C \rho} & 2D, \\ \frac{VG_3(p|p_1)}{8\pi\rho\sqrt{\tau_D}D_C^{3/2}} & 3D, \end{cases} \quad (1.52)$$

где

$$G_2 = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_*}\right) \cosh\left(\frac{\sqrt{\tau^2 - R_{2D}^2}}{\tau_*}\right) \frac{\theta(\rho(\tau - R_{2D})/W)}{\sqrt{\tau^2 - R_{2D}^2}}, & R_{2D} < \tau, \\ 0, & R_{2D} \geq \tau, \end{cases} \quad (1.53)$$

$$G_3 = \begin{cases} \frac{\nu\delta(\rho(\tau - R_{3D})/W)}{R_{3D} \exp[\tau/\tau_*]} + \frac{J_1\left(\tau_*^{-1}\sqrt{R_{3D}^2 - \tau^2}\right) \theta(\rho(\tau - R_{3D})/W)}{\sqrt{R_{3D}^2 - \tau^2} \exp[\tau/\tau_*]}, & R_{3D} < \tau, \\ 0, & R_{3D} \geq \tau, \end{cases} \quad (1.54)$$

$R_{jD}^2 = P_C \tau_* [|\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (z - z_1 + \tau)^2]$, J_1 - это функция Бесселя первого рода, θ - функция Хевисайда, $\tau_* = 2\tau_D V/\rho$, $V_D = \sqrt{D_C/\tau_D}$, $\tau = t - t_1$, $W = V/V_D$, $\nu = 2D_C/V_D$, $P_C = \rho V/(2D_C) = W^2/\tau_*$ концентрационное число Пекле, ρ - масштаб длины и ρ/V - масштаб времени. Решение гиперболической задачи для $V < V_D$ имеет вид

$$C_i(\mathbf{x}, t) = C_{l\infty} + I_\zeta^{CH}, \quad (1.55)$$

$$I_\zeta^{CH} = \begin{cases} \frac{P_C}{\pi} \int_0^\infty d\tau \int_{-\infty}^\infty dx_1 F(x_1, t - \tau) G_2(p|p_1) & 2D, \\ \frac{P_C^{3/2}}{2\pi\sqrt{\tau_*}} \int_0^\infty d\tau \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty d^2x_1 F(\mathbf{x}_1, t - \tau) G_3(p|p_1) & 3D, \end{cases} \quad (1.56)$$

$$F(\mathbf{x}_1, t - \tau) = (1 - k_v) \left(1 + \dot{\zeta}(\mathbf{x}_1, t - \tau)\right) C_i(\mathbf{x}_1, t - \tau) - \frac{\tau_*}{2} \frac{\partial}{\partial \tau} \left[(1 - k_v)(1 + \dot{\zeta}(\mathbf{x}_1, t - \tau)) C_i(\mathbf{x}_1, t - \tau) \right], \quad V < V_D, \quad (1.57)$$

$$F(\mathbf{x}_1, t - \tau) = 0, \quad V \geq V_D.$$

В стационарной задаче, для роста с постоянной скоростью, можно вычислить интеграл по τ , аналогично параболическому случаю:

$$I_{\zeta}^{CH} = \frac{P_C(1 - k_v(V))}{\pi\sqrt{1 - P_C\tau_*}} \int_{-\infty}^{\infty} K_0 \left(\frac{P_C\sqrt{b_H}}{1 - P_C\tau_*} \right) \times \exp \left(-\frac{P_C(\zeta(x) - \zeta(x_1))}{1 - P_C\tau_*} \right) C_i(x_1) dx_1, \quad (1.58)$$

$$I_{\zeta}^{CH} = \frac{2(1 - k_v(V))}{\sqrt{1 - P_C\tau_*}} \left(\frac{P_C}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} K_{1/2} \left(\frac{P_C\sqrt{b_H}}{1 - P_C\tau_*} \right) \times \exp \left(-\frac{P_C(\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1))}{1 - P_C\tau_*} \right) \frac{C_i(\mathbf{x}_1)}{b_H^{1/4}} d^2x_1, \quad (1.59)$$

где $b_H = (1 - P_C\tau_*)|\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1))^2$. При $V > V_D$ получаем $I_{\zeta}^{CH} = 0$.

1.5 Отборное соотношение

Теория микроскопической разрешимости предоставляет второе уравнение, связывающее скорость роста и диаметр вершины дендрита через критерий отбора. Известно, что для решения Иванцова (в случае, когда не учитываются поверхностные эффекты и вклад кинетики) формой растущего дендрита будет парабола (2D) или параболоид (3D), в то время как при наличии поверхностного натяжения такая форма становится неустойчивой. Поскольку анизотропия поверхностной энергии не превосходит 5% даже для сильноанизотропных кристаллических материалов, форма дендритов, растущих с постоянной скоростью, может быть найдена как малая поправка к классическому решению параболического дендрита. Устойчивый рост дендрита возможен только в направлении минимума поверхностного натяжения ($\theta = 0$), при $\theta \neq 0$ вершина параболы (параболоида) станет неустойчивой относительно расщепления [25; 26]. Теория

микроскопической разрешимости основывается на идее, что возмущения, вызываемые анизотропией поверхностного натяжения (при наложенной симметрии кристаллической решетки конкретного материала), должны быть ортогональны оператору кривизны, полученному для решения Иванцова. Для случая кристаллизации двумерного химически однокомпонентного расплава парабола Иванцова $\zeta_0(l)$, как функция криволинейной координаты l , будет решением уравнения

$$F(\zeta_0(l)) = 0,$$

где $F(\zeta) = I\zeta^T$ в стационарном случае, то есть совпадает с (1.44) в 2D и с (1.46) в 3D. Считая малой поправку от слагаемого с кривизной, получим, что $\zeta(l)$ будет решением уравнения

$$F(\zeta(l)) + \frac{1}{C}G(\zeta(l)) = 0 \quad (1.60)$$

для больших C . Здесь G это оператор кривизны. Запишем решение уравнения (1.60) в виде $\zeta = \zeta_0 + \zeta_1$, где ζ_1 это малое возмущение. Тогда ζ_1 должно удовлетворять условию

$$L\zeta_1 = -\frac{1}{C}G(\zeta_0), \quad (1.61)$$

где линейный оператор L определяется следующим образом

$$L = \left(\frac{dF}{d\zeta} + \frac{1}{C} \frac{dG}{d\zeta} \right) \zeta_0.$$

Уравнение (1.61) имеет нетривиальное решение, если выполняется условие разрешимости

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G[\zeta_0(l)] Y_m(l) dl = 0, \quad Y_m(l) = \exp \left[i \int_0^l k_m(l_1) dl_1 \right]. \quad (1.62)$$

Здесь Y_m это элемент из ядра сопряженного оператора к L , k_m это маргинальное волновое число, при котором поверхность дендрита переходит от устойчивого

состояния к неустойчивому. Найти k_m можно из анализа линейной устойчивости системы в ответ на малые возмущения. Для этого внесем малые возмущения в задачу теплопереноса, и перейдем в подвижную, связанную с кристаллом, декартову систему координат x_c, y_c , где ось y_c направлена по нормали к поверхности кристалла. В новых, подвижных координатах, скорость смещения жидкого расплава относительно неподвижной поверхности дендрита имеет вид:

$$\bar{u} = -V \sin \theta, \quad \bar{v} = -V \cos \theta. \quad (1.63)$$

Производную температуры можно выразить из граничных условий (1.5)

$$\frac{d\bar{T}_l}{dy_c} = \frac{Q\bar{v}}{D_T c_p} \Big|_{y_c=0}. \quad (1.64)$$

Зная значение производной в нуле можно разложить температуру в ряд Тейлора в окрестности точки $y_c = 0$:

$$\bar{T}_l = T_i - \frac{QV}{D_T c_p} y_c \cos \theta. \quad (1.65)$$

Обозначим u', v', T' и ζ' возмущения скорости течения, температуры, концентрации и поверхности раздела фаз соответственно. Решения уравнений для возмущений имеют вид [27; 28]

$$\begin{aligned} u' &= i\varepsilon^2 \Sigma k \omega y_c \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c), \\ v' &= -\Sigma k \varepsilon \omega \left(y_c + \frac{\varepsilon}{k} \right) \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c), \\ \zeta' &= \Sigma \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c). \end{aligned} \quad (1.66)$$

Здесь ω - инкремент возмущений, k - волновое число, параметр ε имеет тот же знак, что и вещественная часть k , поскольку возмущения не могут неограниченно нарастать при y_c стремящемся к бесконечности, Σ - амплитуда возмущения поверхности дендрита. Рассмотрим уравнения для возмущений температуры в

жидком расплаве. Оставляя только линейные слагаемые, получим

$$\frac{\partial T'_1}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial T'_1}{\partial x_c} + \bar{v} \frac{\partial T'_1}{\partial y_c} = D_T \left(\frac{\partial^2 T'_1}{\partial x_c^2} + \frac{\partial^2 T'_1}{\partial y_c^2} \right). \quad (1.67)$$

Подставим температуру в виде $T'_1 = g(y_c) \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c)$ в возмущенное уравнение теплопроводности (1.67) и учтем граничные условия (1.63) и (1.64), тогда получим уравнение для амплитуды температурных колебаний

$$\frac{\Sigma Q V \omega \cos \theta}{c_p D_T^2} [1 + k \varepsilon y_c] + \left[\frac{\omega + kV(\varepsilon \cos \theta - i \sin \theta)}{D_T} \right] g(y_c) = \frac{d^2 g}{dy_c^2} - 2\varepsilon k \frac{dg}{dy_c}. \quad (1.68)$$

Это уравнение можно решать методом разложения решения при больших k . Нулевое приближение дает постоянную амплитуду, затем, зная его, ищем следующее, первое приближение. Подстановка возмущений в граничные условия дает три уравнения для амплитуд возмущений температуры в жидкой фазе, температуры в твердой фазе и формы поверхности. Приравнивая к нулю определитель этой системы, находим дисперсионное соотношение $\omega(k)$. Учитывая, что $\omega(k) \rightarrow -iV k \sin \theta$ на кривой нейтральной устойчивости, получаем уравнение для k_m :

$$k_m^2 = \frac{V}{2d(\theta)D_T} \exp(i\theta). \quad (1.69)$$

Для получения второго соотношения, связывающего диаметр вершины и ее скорость роста, подставим маргинальное волновое число из (1.69) в условие разрешимости (1.62)

$$\int_{-\infty}^{\infty} G[\chi_0(l)] \exp \left[i \int_0^l -\sqrt{\frac{V \exp(i\theta)}{2d_0 D_T}} dl_1 \right] dl. \quad (1.70)$$

Криволинейная координата l связана с углом θ следующим образом:

$$l = -\frac{\rho}{2} \left[\frac{\operatorname{tg} \theta}{\cos \theta} + \log \left(\frac{1}{\cos \theta} + \operatorname{tg} \theta \right) \right]. \quad (1.71)$$

После замены переменной интегрирования $\eta = \operatorname{tg} \theta$ для дендритов с кубической симметрией, уравнение (1.70) примет вид [29]

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\eta) \exp\left(\sqrt{C}\Psi(\eta)\right) d\eta = 0, \quad (1.72)$$

$$\Psi(\eta) = \frac{i}{2} \int_0^{\eta} \frac{(1+i\eta')^{7/4}(1-i\eta')^{5/4}}{\sqrt{(1+\eta'^2)^2(1-\alpha_d) + 8\alpha_d\eta'^2}} d\eta'.$$

Интеграл (1.72) можно оценить в пределе малой анизотропии. У подынтегральной функции есть две стационарные фазовые точки (при $\eta' = \pm i$ числитель обращается в ноль) и точка сингулярности, где в ноль обращается знаменатель. Главный вклад в интеграл дается окрестностью точки $\eta' = i$, поэтому интеграл можно аппроксимировать, а затем вычислить с помощью приближенных методов. Таким образом получается второе соотношение между скоростью роста и диаметром вершины дендрита, которое выполняется как в двумерном, так и в трехмерном случаях:

$$\sigma_n^* \equiv \frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V} = \sigma_0 \alpha_d^{7/4}. \quad (1.73)$$

Здесь σ_0 это константа, которую можно определить из сравнения теоретически полученных зависимостей с экспериментальными данными. Для роста дендрита в бинарном растворе, при наличии течения с характерной скоростью U_∞ , уравнение для маргинальной моды волнового числа k_m имеет вид:

$$k_m^2 = \left(\frac{V}{2d(\theta)D_T} + \frac{mC_i(1-k_0)Vc_p}{d(\theta)D_C Q} \right) \exp(i\theta) + i \frac{a(Re)U_\infty \sin \theta \cos \theta}{8\rho D_T} + i \frac{a(Re)U_\infty \sin \theta \cos \theta}{4\rho D_C}, \quad (1.74)$$

где разница между 2D и 3D появляется только в коэффициенте $a = a(Re)$, зависящем от числа Рейнольдса $Re = U_\infty \rho / \nu$, где ν - кинематическая вязкость

жидкой фазы:

$$a(Re) = \begin{cases} \sqrt{\frac{Re}{2\pi}} \frac{\exp(-Re/2)}{\operatorname{erfc}(\sqrt{Re/2})}, & 2D, \\ \exp(-Re/2) \left(\int_{Re/2}^{\infty} \frac{\exp(-u)du}{u} \right)^{-1}, & 3D. \end{cases} \quad (1.75)$$

Видно, что «температурный» и «химический» вклады отличаются множителем $1/2$, что связано с тем, что теплопроводности в твердой и жидкой фазах имеют один порядок скорости, в отличие от диффузии примеси, которая в твердой фазе практически отсутствует. Таким образом, в модели записывается два уравнения для температурных градиентов в двух фазах и одно – для диффузии примеси в жидкости. Критерий отбора примет вид

$$\sigma^* = \sigma_0 \alpha_d^{7/4} P \left[1 + b_0 (\alpha_d^{-3/4} \delta)^{11/14} \right]^{-1}, \quad (1.76)$$

$$P = 1 + \frac{2mC_i(1-k_0)D_T c_p}{D_C Q}, \quad \delta = \frac{ad_0 U}{4\rho V P} + \frac{ad_0 U D_T}{2\rho V P D_C}.$$

Здесь b_0 - это также константа, которую можно найти из сравнения с экспериментом. Для случая роста двумерного дендрита, имеющего n -кратную симметрию, из бинарного переохлажденного расплава, с учетом кинетических эффектов и течения набегающего на дендрит потока, критерий устойчивости имеет вид [30]

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n}}{1 + b_0 \bar{\tau}_n^{v_n}} \left\{ \frac{1}{\left[1 + a_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_T (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0) \right]^2} + \frac{2mC_i(1-k_0)D_T c_p}{\left[1 + a_2 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_C (1 + \delta_0 D_C \beta_0 / d_0 C D) \right]^2 D_C Q} \right\}, \quad (1.77)$$

$$\bar{\tau}_n = \alpha_d^{-3/n} A_n^{-3/n} \delta, \quad v_n = \frac{n+7}{2(n+3)}, \quad d_{0CD} = \frac{T_Q d_0}{2mC_i(1-k_0)},$$

$$A_n = 2^{-3n/4} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} i^{n-k} \cos\left(\frac{(n-k)\pi}{2}\right),$$

где $\delta_0 = 20\sqrt{7/24}(56/3)^{3/8}$ [31]. Представленная теоретическая модель позволяет точно рассчитывать параметры вершины растущего дендрита, в зависимости от легко измеряемых температуры и концентрации в невозмущенном расплаве [32]. Модель дает хорошее совпадение с экспериментальными измерениями скорости роста и диаметра вершины дендрита в зависимости от переохлаждения системы, как можно видеть на графике 1.3.

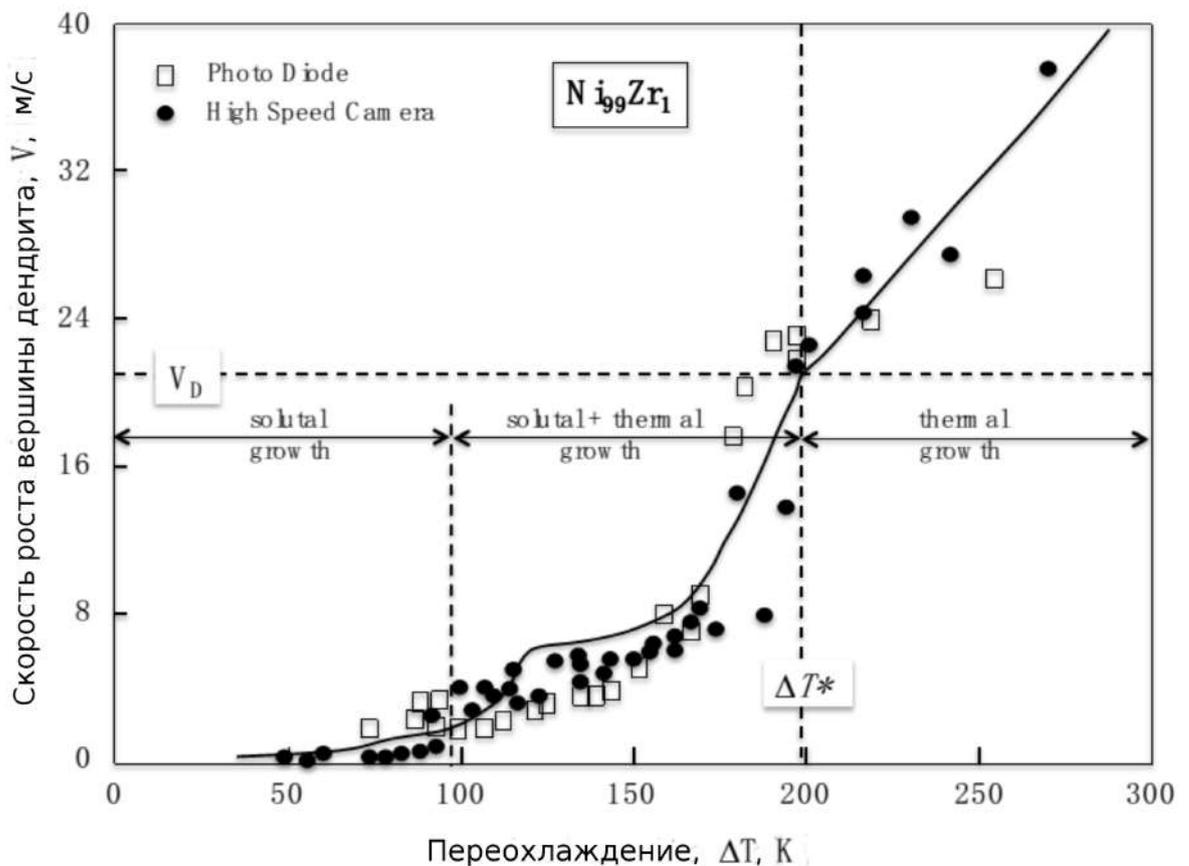


Рисунок 1.3 — Теоретически рассчитанное значение скорости роста (сплошная линия) как функция переохлаждения системы в сравнении с экспериментальными данными, полученными с помощью фотодиодной техники (открытые квадраты) и с помощью высокоскоростной камеры (закрашенные кружки) для разбавленного раствора Ni₉₉Zr₁ [33].

1.6 Выводы по главе 1

1. Для моделирования дендритной кристаллизации в литературе предлагается два подхода. Один из них состоит в том, чтобы решать дифференциальные уравнения теплопереноса, определяющие безразмерное число Пекле как функцию переохлаждения. Вторым подходом является решение интегро-дифференциального уравнения и позволяет исследовать морфологическую устойчивость межфазной границы и искать критерий отбора устойчивого дендритного роста, а в некоторых предельных случаях получить аналитическую форму поверхности растущего дендрита [34–37].
2. В стационарном случае (при росте с постоянной скоростью вершины) удастся заметно упростить интегральные уравнения, при этом аналитические решения дифференциальных уравнений теплопроводности для нестационарного роста дендритных кристаллов в литературе отсутствуют. В то же время очевидно наличие некоторой начальной нестационарной стадии роста. Также нестационарный рост может возникать при высокоскоростном затвердевании.
3. Критерий отбора, предоставляющий второе уравнение для определения по отдельности скорости роста и радиуса вершины дендрита, в зависимости от переохлаждения, получен в трехмерном случае только для параболоида вращения, в связи с заметным усложнением не осесимметричной задачи, в то время как множество дендритов (например лед) имеют именно не осесимметричную форму.

На основании данных выводов сформулированы представленные во введении цели и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Исследование дендрита, растущего в форме эллиптического параболоида, методом граничных интегральных уравнений

Данная глава посвящена получению распределений температуры и концентрации примеси в окрестности вершины растущего дендрита, который имеет форму эллиптического параболоида с помощью метода граничных интегральных уравнений. Из экспериментов известно, что в отличие от осесимметричных кристаллов с бесконечной ротационной симметрией (рисунок 2.1), целый ряд кристаллов растёт с конечной (пониженной) симметрией относительно геометрической оси вращения. Например, такая форма характерна для снежинок - дендритов льда, у которых радиусы плоских парабол в двух плоскостях могут отличаться на два порядка. На рисунке 2.2 можно видеть разницу в размерах дендритного кристалла льда в двух плоскостях [38]). В ходе работы получены

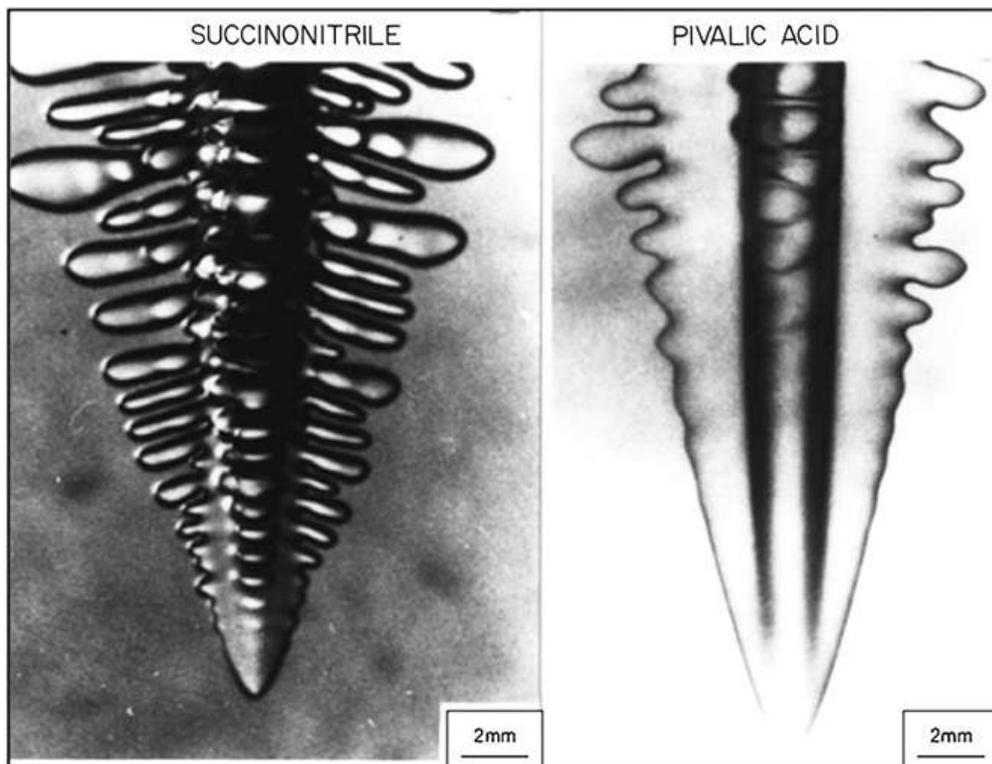


Рисунок 2.1 — Осесимметричные формы кристаллов, а) Сукцинонитрил, б) Пивалевая кислота [39].

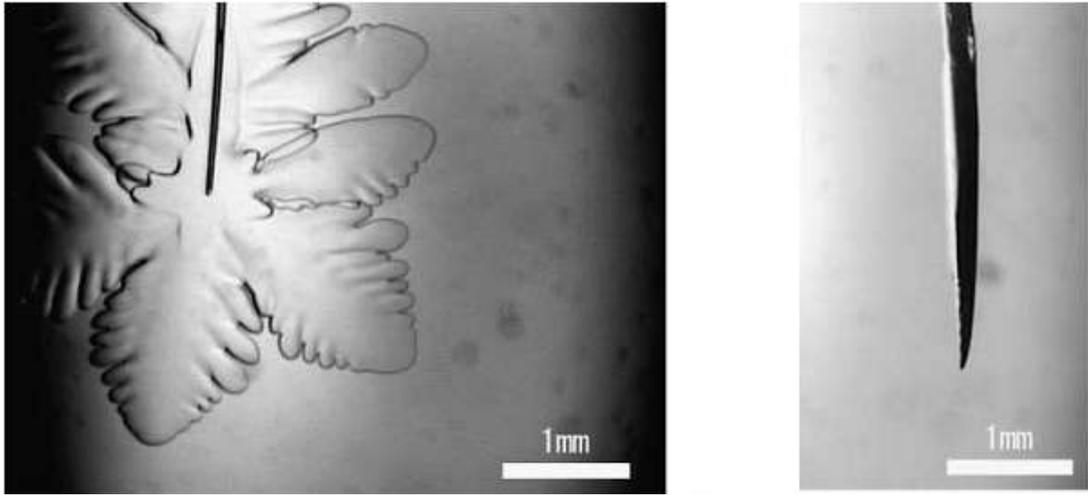


Рисунок 2.2 — Не осесимметричная форма дендрита льда, выросшего из переохлажденной до -4°C воды, в перпендикулярных плоскостях [38].

решения тепловой и концентрационной задач для дендрита в форме эллиптического параболоида методом интегральных граничных уравнений с учетом соотношения Гиббса-Томсона, анизотропий капиллярной длины и кинетики роста. Также получено решение гиперболической концентрационной задачи. Предложен метод построения критерия отбора.

2.1 Аналитические решения интегральных уравнений для параболических форм растущего дендрита

В общем виде эллиптический параболоид можно задать безразмерной функцией $\zeta = ax^2 + by^2 + cx + dy + f$, где a , b , c , d и f - константы и $a < 0$, $b < 0$. Вычислим аналитически тепловой интегральный вклад из стационарного граничного интегрального уравнения (1.47). Для этого заменим переменные интегрирования τ и y_1 на w и z_1 в интеграле (1.46) следующим образом:

$$w = \frac{(x - x_1)^2}{2\tau}, \quad y - y_1 = (x - x_1)z_1, \quad (2.1)$$

интегрируя по переменной x_1 , получим

$$I_{\zeta}^T = \frac{P_T}{-b\pi} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-P_T w)}{w} dw \int_0^{\infty} \frac{\exp(-P_T w z_1^2)}{z_1 + (2aw - 1)/(2bw)} dz_1. \quad (2.2)$$

Этот интеграл можно проинтегрировать по z_1 , учитывая четность подынтегральной функции относительно z_1 и используя соотношение [22]

$$\int_0^{\infty} \frac{\exp(-\mu^2 u^2)}{u^2 + \beta^2} du = \frac{\pi}{2\beta} \operatorname{erfc}(\beta\mu) \exp(\beta^2 \mu^2). \quad (2.3)$$

Заменяя переменную w на $u = \sqrt{1 - 2aw}$ в оставшемся интеграле, получим

$$I_{\zeta}^T = \frac{P_T}{-b} \exp\left(\frac{P_T}{-2a}\right) \sqrt{\frac{a}{b}} \int_1^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{P_T u^2}{2} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right)\right) \operatorname{erfc}\left(u \sqrt{\frac{P_T}{-2b}}\right) du}{\sqrt{u^2 - 1}}. \quad (2.4)$$

Введя новые параметры параболоида a_1 и b_1 :

$$a_1 = \frac{1}{a} - \frac{1}{b}, \quad b_1 = \frac{1}{a} + \frac{1}{b},$$

можно выделить интеграл, зависящий от параметра b_1 в (2.4)

$$I_{\zeta}^T = -\frac{P_T(a_1 + b_1)}{2} \exp\left(-\frac{P_T}{2}(a_1 + b_1)\right) \sqrt{\frac{a_1 - b_1}{a_1 + b_1}} J(b_1), \quad (2.5)$$

где

$$J(b_1) = \int_1^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{P_T u^2}{2} b_1\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{u}{2} \sqrt{P_T(a_1 - b_1)}\right) du}{\sqrt{u^2 - 1}}. \quad (2.6)$$

Дифференцируем интеграл J по параметру b_1

$$\frac{dJ}{db_1} = \frac{\exp\left(\frac{P_T}{4}(a_1 + b_1)\right)}{\sqrt{b_1^2 - a_1^2}}. \quad (2.7)$$

Проинтегрируем соотношение (2.7) по b_1 , учитывая, что $I_{\zeta}^T \rightarrow 0$, при $b_1 \rightarrow -\infty$, чтобы вычислить интеграл $J(b_1)$. Подставляя найденный интеграл $J(b_1)$ в (2.5),

получим

$$I_{\zeta}^T = \frac{P_T}{2\sqrt{ab}} \exp\left(-\frac{P_T}{2a}\right) \int_{-\infty}^{1/a+1/b} \frac{\exp\left(\frac{P_T}{4}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} + b_1\right)\right)}{\sqrt{b_1^2 - \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right)^2}} db_1. \quad (2.8)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть химический интегральный вклад, который для параболического уравнения диффузии получается равным

$$I_{\zeta}^C = \frac{P_C(1 - k_0)C_i}{2\sqrt{ab}} \exp\left(-\frac{P_C}{2a}\right) \int_{-\infty}^{1/a+1/b} \frac{\exp\left(\frac{P_C}{4}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} + b_1\right)\right)}{\sqrt{b_1^2 - \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right)^2}} db_1, \quad (2.9)$$

а для высокоскоростного роста дендрита, при использовании гиперболического уравнения диффузии получим

$$I_{\zeta}^{CH} = \frac{P_C(1 - k_V)C_i}{2\sqrt{ab}} \exp\left(-\frac{P_C}{2a}\right) \int_{-\infty}^{1/a+1/b} \frac{\exp\left(\frac{P_C}{4}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} + b_1\right)\right)}{\sqrt{b_1^2 - \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right)^2}} db_1. \quad (2.10)$$

Формулы (2.8)–(2.10) представляют собой безразмерные интегральные вклады для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида. Параболоид вращения представляет собой частный случай эллиптического параболоида, при коэффициентах $a = b$ и $c = d$. Метод граничных интегралов предоставляет интегро-дифференциальное уравнение, связывающее внешние параметры системы (переохлаждение и свойства материала) и форму поверхности в каждый момент времени. На рисунке 2.3 приведена численно рассчитанная из уравнения, полученного методом граничных интегралов, форма поверхности дендрита. Можно видеть, что анизотропия поверхностной энергии оказывает заметное влияние на форму дендритной поверхности, так как при уменьшении анизотропии дендрит утолщается и ветвление возникает ближе к вершине. Такой же эффект наблюдался экспериментально Гликсманом [40; 41]. Если анизотропия поверхностной энергии уменьшается (рисунок 2.3 (d)), то возмущения поверхности доходят до вершины, при этом возникшие колебания разрушают стационарную форму поверхности.

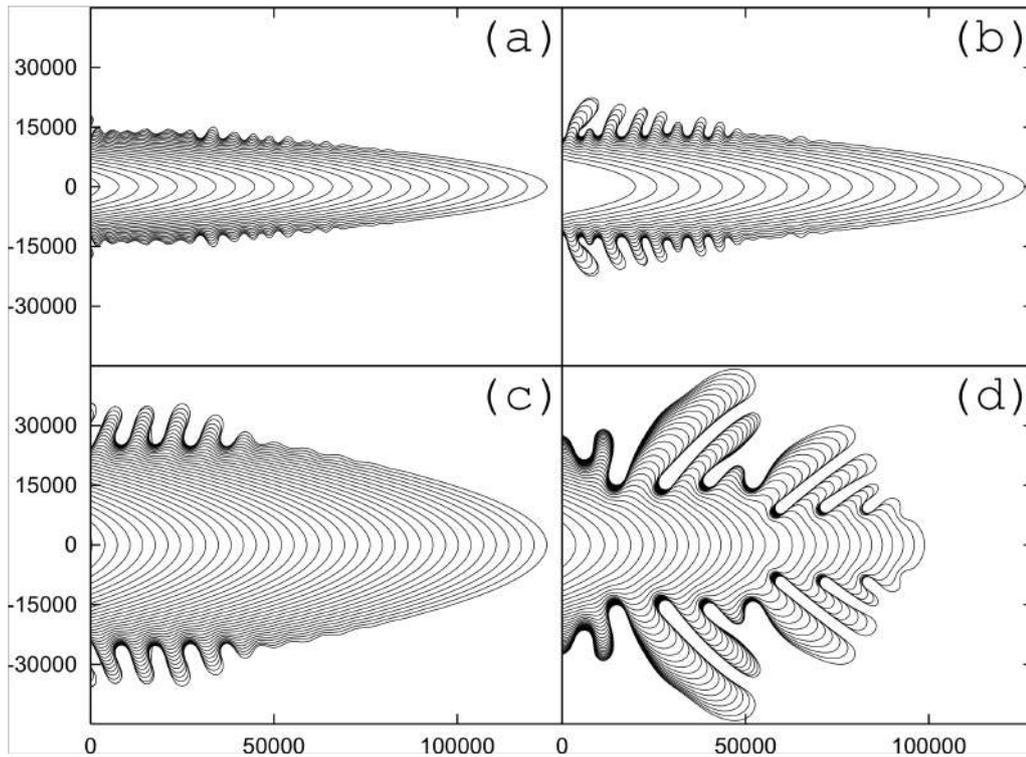


Рисунок 2.3 — Положение двумерной параболической поверхности фазового перехода, полученное численно, методом граничных интегральных уравнений, при разных значениях анизотропии поверхностной энергии α_d : (a) – 0.1; (b) – 0.085; (c) – 0.055; (d) – 0.04 [42].

2.2 Температурное распределение

Найдем распределение температуры в окрестности вершины дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида, задаваемого размерным уравнением (2.11). Считая поверхность фазового перехода изотермической и выделяющей скрытую теплоту, получаем, что температурное поле в расплаве должно определяться единственной координатой, задающей изотермические поверхности, которые также будут являться эллиптическими параболоидами.

Чтобы выразить переменную уровня изотермической поверхности ω через координаты x, y, z запишем уравнение поверхностной функции в виде

$$\frac{x^2}{\omega - b} + \frac{y^2}{\omega + b} = \omega - 2z. \quad (2.11)$$

Задаваемый таким образом параболоид перейдет в соотношение (1.22), использованное Хорвеем-Каном, при следующей замене координат:

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_{HC} + \frac{B}{2}, \\ b &= \frac{B}{2}, \\ z &= z_{HC} + \frac{B}{4}. \end{aligned}$$

Поверхность дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида в используемой системе координат, показана на рисунке 2.4. Эллиптический параболоид задается двумя образующими параболой, лежащими в плоскостях $x = 0$ и $y = 0$. Пусть ρ – средний диаметр вершины эллиптического параболоида, тогда

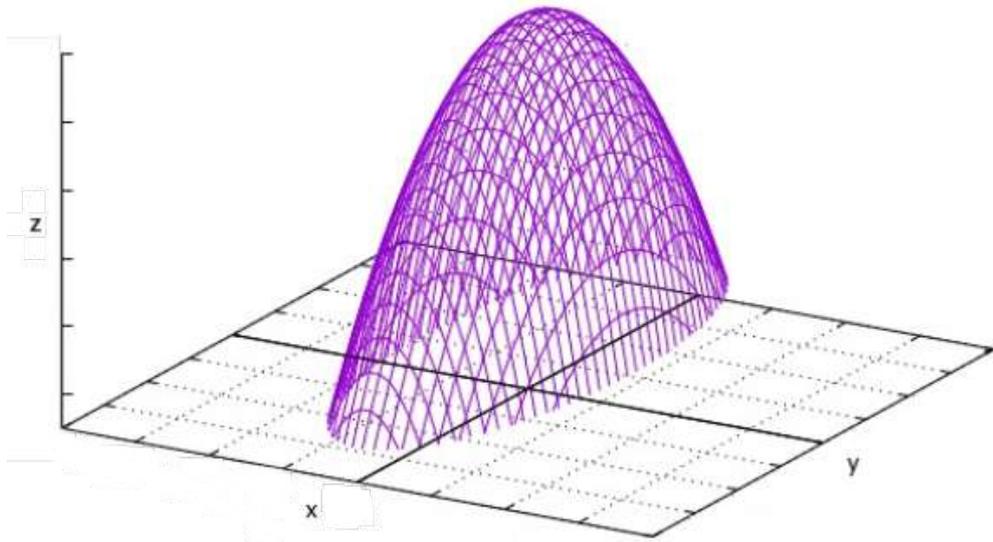


Рисунок 2.4 — Расположение дендрита в форме эллиптического параболоида в системе координат.

диаметры вершин двух образующих парабол равны $\rho + b$ и $\rho - b$. Параметр b определяет соотношение осей эллипса, лежащего в сечении изотермической

поверхности, предполагается, что $b < \rho$ [43]. Температурное поле в окрестности растущего дендрита, вызванное распределением скрытой теплоты кристаллизации, может быть записано в виде $T = T(\omega)$, где фиксированным значениям ω соответствуют изотермические поверхности, являющиеся эллиптическими параболоидами

На поверхности растущего дендрита имеем $\omega = \rho$. Параметр ω как функцию координат x, y, z можно найти из уравнения (2.11). Это – кубическое уравнение относительно ω , но из трёх его корней только один остается положительным при всех возможных значениях координат. Решение кубического уравнения можно найти с помощью формулы Кардано:

$$\begin{aligned} \omega(x, y, z) &= \frac{2z}{3} + \sqrt[3]{\frac{-q_\omega + \sqrt{q_\omega^2 + \frac{4p_\omega^3}{27}}}{2}} + \sqrt[3]{\frac{-q_\omega - \sqrt{q_\omega^2 + \frac{4p_\omega^3}{27}}}{2}}, \\ q_\omega(x, y, z) &= \frac{4}{3}zb^2 - bx^2 + by^2 - \frac{16}{27}z^3 - \frac{2}{3}z(x^2 + y^2), \\ p_\omega(x, y, z) &= -\left(\frac{4}{3}z^2 + b^2 + x^2 + y^2\right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Произвольным образом деформированная межфазная граница кристалл-жидкость движется в направлении оси z . Метод граничных интегралов в случае стационарного роста дендрита дает интегральное уравнение (1.47), связывающее переохлаждение Δ и функцию $\zeta(\mathbf{x})$. Средняя кривизна K на вершине параболоида, при $x = y = 0$ имеет вид:

$$K = \frac{1}{\rho + b} + \frac{1}{\rho - b}.$$

Чтобы найти распределение температуры, необходимо вычислить интегральный вклад для новой поверхностной функции $\zeta = z$ из (2.11), который можно привести к следующему виду:

$$I_\zeta^T(\omega) = P_T \sqrt{\omega^2 - b^2} \exp(P_T \omega) \int_\omega^\infty \frac{\exp(-P_T u) du}{\sqrt{u^2 - b^2}}.$$

Распределение температуры в окрестности вершины растущего дендрита можно представить в форме

$$T(\omega) = (T_i - T_\infty) \frac{G(\omega) - G(P_T)}{G(P_T)}, \quad (2.13)$$

где

$$G(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-uP_T/\rho)}{\sqrt{u^2 - 1}} du. \quad (2.14)$$

Полученное решение (2.13) переходит в решение, найденное Хорвеем и Каном [4; 43; 44], если поделить уравнение поверхности дендрита (2.11) на тепловое число Пекле P_T . Тогда параметр b в новых координатах преобразуется в $b_1 = bP_T$. В случае, если $b = 0$, то диаметры вершин образующих парабол совпадают и эллиптический параболоид становится параболоидом вращения, при этом поле температур совпадает с полученным для параболоида вращения, с учетом вклада кривизны и кинетических эффектов на поверхности дендрита (1.11).

2.3 Распределение примеси при малых скоростях роста

Чтобы найти поле концентрации примеси подставим поверхностную функцию в стационарный интеграл (1.48) и поскольку химический и тепловой

интегралы отличаются только постоянным множителем можно получить решение в виде

$$I_{\zeta}(\omega) = (1 - k_0)C_i P_C \sqrt{\omega^2 - b^2} \exp(P_C \omega) \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-P_C u) du}{\sqrt{u^2 - b^2}},$$

$$C(\omega) = C_i + (C_i - C_{\infty}) \frac{G_C(\omega) - G_C(P_C)}{G_C(P_C)}, \quad (2.15)$$

$$C_i = \frac{C_{\infty} \exp(P_C) G_C(P_C)}{1 - (1 - k_0) \sqrt{P_C^2 - b^2}}, \quad G_C(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-u P_C / \rho) du}{\sqrt{u^2 - 1}}.$$

Таким образом, уравнения (2.13)-(2.15) задают распределения температуры и концентрации примеси в окрестности вершины дендрита, растущего с постоянной скоростью, в форме эллиптического параболоида.

2.4 Распределение примеси при больших скоростях роста

После замены переменной z на z_h

$$z_h = z \sqrt{1 - \frac{V^2}{V_D^2}} \quad (2.16)$$

параболическое уравнение диффузии примеси становится гиперболическим. Тогда выполнив эту замену в стационарном параболическом интегральном уравнении (1.2) мы сможем получить гиперболическое уравнение, описывающее распределение примеси в случае высоких скоростей роста. Введем обозначение $\sqrt{1 - V^2/V_D^2} = C_h$ и пересчитаем средний диаметр вершины, химическое

число Пекле и уравнение, определяющее поверхность с одинаковой концентрацией примеси:

$$\begin{aligned} \rho_h &= \frac{\rho}{C_h}, & P_{Ch} &= \frac{\rho_h V}{2D_C} = \frac{P_C}{C_h}, \\ z_h &= \frac{C_h}{2} \left(\omega - \frac{x^2}{\omega - b} - \frac{y^2}{\omega + b} \right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Пусть скорость роста будет меньше скорости диффузии примеси, поскольку в противном случае интеграл I_{ζ}^{CH} обратится в ноль. Подставим новую форму поверхности ζ_h в размерный стационарный концентрационный интеграл (1.48)

$$\begin{aligned} I_{\zeta_d}^{CH} &= (1 - k_v(V)) \left(\frac{P_C}{2\pi\rho} \right)^{3/2} \frac{C_i}{\sqrt{V}} \\ &\times \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{\tau^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{P_C}{2\tau} \frac{1}{\rho V} [(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(C_h \frac{x_1^2 - x^2}{2(\omega - b)} + C_h \frac{y_1^2 - y^2}{2(\omega + b)} + \tau V \right)^2 \right] \right\} dx_1 dy_1. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Выполняя те же действия, как и для теплового интеграла, получим

$$I_{\zeta_d}^{CH} = (1 - k_v(V)) C_i \frac{P_C}{\rho C_h} \sqrt{\omega^2 - b^2} \exp \left(\frac{P_C \omega}{\rho C_h} \right) \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp \left(-\frac{P_C}{\rho C_h} t \right) dt}{\sqrt{t^2 - b^2}}. \quad (2.19)$$

На поверхности растущего дендрита, при $\omega = \rho$, имеем

$$I_{\zeta_d}^{CH} = (1 - k_v(V)) C_i \sqrt{P_{Ch}^2 - b^2 \frac{P_{Ch}^2}{\rho^2}} \exp(P_{Ch}) G_{CH}(P_{Ch}), \quad (2.20)$$

где

$$G_{CH}(P_{Ch}) = \int_{P_{Ch}}^{\infty} \frac{\exp(-y) dy}{\sqrt{y^2 - b^2 P_{Ch}^2 / \rho^2}}. \quad (2.21)$$

Распределение примеси, при больших скоростях роста, тогда можно записать в виде:

$$\begin{aligned} C(\omega) &= C_i + (C_i - C_{\infty}) \frac{G_{CH}(\omega) - G_{CH}(P_{Ch})}{G_{CH}(P_{Ch})}, \\ C_i &= \frac{C_{\infty} \exp(P_{Ch}) G_{CH}(P_{Ch})}{1 - (1 - k_0) \sqrt{P_{Ch}^2 - b^2}}, & G_{CH}(\omega) &= \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-u P_{Ch} / \rho) du}{\sqrt{u^2 - 1}}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Сравнивая распределения концентрации примеси для малых скоростей (2.15) и для больших скоростей (2.22), можно видеть, что отличие заключается в замене числа Пекле P_C модифицированным гиперболическим значением $P_{Ch} = P_C / \sqrt{1 - V^2/V_D^2}$.

2.5 Конвективный тепломассоперенос при малых скоростях роста

Дендритная кристаллизация на практике всегда сопровождается течением жидкого расплава, вызванным гравитацией, градиентом температуры, концентрации или внешними условиями, такими как перемешивающее расплав электромагнитное поле в металлургии. Возникающий конвективный перенос тепла и примеси изменяет скорость роста вершины и ее диаметр, которые определяют структуру затвердевшего тела [27]. В работе [45] получено распределение скоростей течения жидкого расплава в окрестности дендрита в форме эллиптического параболоида, а также решена задача о распространении тепла с учетом конвекции с поверхности растущего дендрита, при отсутствии влияния кривизны и кинетических эффектов на поверхностную температуру. Найдем поля температуры и концентрации примеси при наличии конвективного набегающего потока бинарного расплава. Поскольку авторами работы [45] изотермические поверхности задавались в виде

$$\frac{y_{AG}^2}{A - 1 + \eta} + \frac{z_{AG}^2}{\eta} = \eta + 2x_{AG},$$

отличном от выбранного нами (2.11), то для перехода в размерные координаты выполним следующую замену:

$$y_{AG} = \frac{y}{R_1}, \quad z_{AG} = \frac{x}{R_1}, \quad \frac{b}{R_1} = \frac{A - 1}{2}, \quad \eta = \frac{\omega - b}{R_1}, \quad x_{AG} = \frac{b - 2z}{2R_1}.$$

Здесь $R_1 = \rho - b$ - меньший из диаметров двух образующих парабол. Мы считаем, что набегающий поток направлен вдоль оси z . Тогда в новых координатах решения гидродинамической задачи в приближении Осена имеют вид:

$$u = -U_\infty - V + E_0(\omega) + \frac{U_\infty}{C_0} \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{Re(\omega_1-b)}{2R_1}\right) d\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 - b^2}}, \quad v = \frac{yE_0(\omega)}{\omega + b},$$

$$w = \frac{x E_0(\omega)}{\omega - b}, \quad E_0(\omega, B_1) = \frac{2U_\infty R_1 \left[\exp\left(-\frac{Re}{2}\right) - \exp\left(-\frac{Re(\omega-b)}{2R_1}\right) \right]}{C_0 Re \sqrt{\omega^2 - b^2} B_1}, \quad (2.23)$$

$$C_0 = \int_{\rho}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{Re(\omega-b)}{2R_1}\right) d\omega}{\sqrt{\omega^2 - b^2}}, \quad B_1 = 1 + \frac{x^2}{(\omega - b)^2} + \frac{y^2}{(\omega + b)^2},$$

где U_∞ - скорость течения невозмущенного расплава на большом удалении от растущего дендрита, $Re = (U_\infty + V)R_1/\nu$ - число Рейнольдса, ν - кинематическая вязкость жидкости, скорость течения в трехмерном пространстве определяется своими компонентами (w, v, u) . Данные решения перейдут в решения, полученные для параболоида вращения [28], при $b = 0$, $y = \rho\xi\eta \sin \varphi$, $x = \rho\xi\eta \cos \varphi$, $\omega = \rho\eta^2$.

Запишем уравнение теплопроводности в жидкой фазе

$$\left(w \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = D_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (2.24)$$

Считая поверхность фазового перехода изотермической и выделяющей скрытую теплоту, получаем, что температурное поле в расплаве должно определяться единственной координатой ω , задающей изотермические поверхности. Перейдем от декартовых координат к переменной ω . Для этого преобразуем уравнение теплопроводности (2.24):

$$\frac{1}{D_T} \frac{dT}{d\omega} \left(w \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} + u \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) =$$

$$\frac{d^2 T}{d\omega^2} \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{dT}{d\omega} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right). \quad (2.25)$$

Уравнение эллиптического параболоида (2.11) связывает ω с координатами x, y, z . Тогда поочередно выражая каждую координату из (2.11) и дифференцируя ее по ω мы можем вычислить частные производные:

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{2x}{(\omega - b)B_1}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial y} = \frac{2y}{(\omega + b)B_1}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial z} = \frac{2}{B_1}. \quad (2.26)$$

Вторые производные имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} &= \frac{2}{(\omega - b)B_1} - \frac{8x^2}{(\omega - b)^3 B_1^2} - \frac{4x^2}{(\omega - b)^2 B_1^3} \frac{\partial B_1}{\partial \omega}, \\ \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} &= \frac{2}{(\omega + b)B_1} - \frac{8y^2}{(\omega + b)^3 B_1^2} - \frac{4y^2}{(\omega + b)^2 B_1^3} \frac{\partial B_1}{\partial \omega}, \\ \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} &= -\frac{4}{B_1^3} \frac{\partial B_1}{\partial \omega}, \quad \frac{\partial B_1}{\partial \omega} = -2 \left(\frac{x^2}{(\omega - b)^3} + \frac{y^2}{(\omega + b)^3} \right). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Подставляя полученные производные в (2.25), получим ОДУ второго порядка:

$$\frac{d^2 T}{d\omega^2} + \frac{dT}{d\omega} f_T(\omega) = 0. \quad (2.28)$$

Компоненты скорости течения расплава w, v, u определяются уравнением (2.23) и функция f_T принимает вид

$$\begin{aligned} f_T(\omega) &= \frac{P_T}{\rho} + \frac{P_f}{\rho} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega - b} + \frac{1}{\omega + b} \right) - \frac{P_f}{\rho C_0} \\ &\times \left(\frac{2R_1 \left[\exp\left(-\frac{Re}{2}\right) - \exp\left(-\frac{Re(\omega - b)}{2R_1}\right) \right]}{Re\sqrt{\omega^2 - b^2}} - \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{Re(\omega_1 - b)}{2R_1}\right) d\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 - b^2}} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Распределение тепла в жидкой фазе при наличии конвективного движения получаем решая линейное ОДУ (2.28)

$$\frac{T(\omega) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = \frac{\int_{\omega}^{\infty} \exp \left[- \int_{\rho}^{\omega_1} f_T(\omega_2) d\omega_2 \right] d\omega_1}{\int_{\rho}^{\infty} \exp \left[- \int_{\rho}^{\omega_1} f_T(\omega_2) d\omega_2 \right] d\omega_1}, \quad (2.30)$$

где $P_f = \rho U_\infty / (2D_T)$. Заменяя T на C , и P_T на P_C можно записать решение концентрационной задачи при наличии конвекции в следующем виде:

$$\frac{C(\omega) - C_\infty}{C_i - C_\infty} = \frac{\int_\omega^\infty \exp \left[- \int_\rho^{\omega_1} f_C(\omega_2) d\omega_2 \right] d\omega_1}{\int_\rho^\infty \exp \left[- \int_\rho^{\omega_1} f_C(\omega_2) d\omega_2 \right] d\omega_1}, \quad (2.31)$$

$$f_C(\omega) = \frac{P_C}{\rho} + \frac{P_f D_T}{\rho D_C} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega - b} + \frac{1}{\omega + b} \right) - \frac{P_f D_T}{D_C C_0 \rho}$$

$$\left(\frac{2R_1 \left[\exp \left(-\frac{Re}{2} \right) - \exp \left(-\frac{Re(\omega - b)}{2R_1} \right) \right]}{Re \sqrt{\omega^2 - b^2}} - \int_\omega^\infty \frac{\exp \left(- \times \frac{Re(\omega_1 - b)}{2R_1} \right)}{\sqrt{\omega_1^2 - b^2}} d\omega_1 \right).$$

На рисунке 2.5 показано сравнение распределений температуры в пространстве для эллиптического параболоида и для параболоида вращения, построенных по формулам (2.30) для дендрита льда, физические параметры приведены в таблице 1. Видно, что профили температуры заметно отличаются. Таким образом, при моделировании дендритного роста удается учесть влияние неосесимметричности формы поверхности. При построении графиков параболоид вращения соответствует случаю $k = 1$, а для эллиптического параболоида $k = 100$ [46].

Распределения с учетом конвекции (2.24)-(2.31) при $U_\infty = 0$ перейдут в решения для неподвижного расплава [42]. Выведем соотношение для температурного и концентрационного переохлаждений $\Delta T_T = T_i - T_\infty$, $\Delta T_C = m(C_i - C_\infty)$. Для этого используем граничные условия на поверхности дендрита

$$\left. \frac{dT}{d\omega} \right|_{\omega=\rho} = -\frac{Q}{c_p} \frac{P_T}{R_1}, \quad \left. \frac{dC}{d\omega} \right|_{\omega=\rho} = -(1 - k_0) C_i \frac{P_C}{R_1}. \quad (2.32)$$

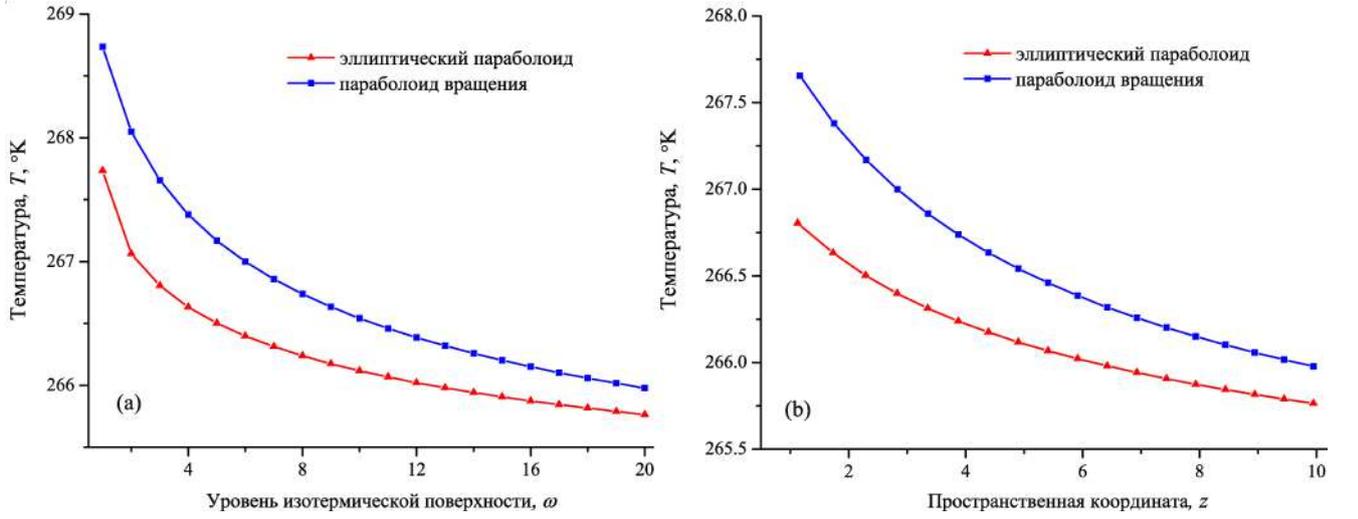


Рисунок 2.5 — Сравнение распределений температуры вокруг дендритной поверхности в набегающем потоке жидкого расплава для эллиптического параболоида и параболоида вращения.

Обозначим

$$\begin{aligned}
 I_{\infty el}^T = & \int_{\rho}^{\infty} \exp \left[-\frac{\omega_1}{\rho} (P_T + P_f) - \frac{P_f}{\rho C_0} \int_{\rho}^{\omega_1} \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{\exp \left(\frac{-Re(\omega_3 - b)}{2R_1} \right)}{\sqrt{\omega_3^2 - b^2}} d\omega_3 d\omega_2 \right. \\
 & \left. + \frac{2R_1 P_f}{\rho C_0 Re} \int_{\rho}^{\omega_1} \frac{\left[\exp \left(-\frac{Re}{2} \right) - \exp \left(-\frac{Re(\omega_2 - b)}{2R_1} \right) \right]}{\sqrt{\omega_2^2 - b^2}} d\omega_2 \right] \frac{d\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 - b^2}}, \\
 & (2.33) \\
 I_{\infty el}^C = & \int_{\rho}^{\infty} \exp \left[-\frac{\omega_1}{\rho} (P_C + P_{fc}) - \frac{P_{fc}}{\rho C_0} \int_{\rho}^{\omega_1} \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{\exp \left(\frac{-Re(\omega_3 - b)}{2R_1} \right)}{\sqrt{\omega_3^2 - b^2}} d\omega_3 d\omega_2 \right. \\
 & \left. + \frac{2R_1 P_{fc}}{\rho C_0 Re} \int_{\rho}^{\omega_1} \frac{\left[\exp \left(-\frac{Re}{2} \right) - \exp \left(-\frac{Re(\omega_2 - b)}{2R_1} \right) \right]}{\sqrt{\omega_2^2 - b^2}} d\omega_2 \right] \frac{d\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 - b^2}}.
 \end{aligned}$$

Возьмем производную от уравнений (2.30) и (2.31) и выразим переохлаждения $\Delta T_T = T_i - T_\infty$ и $\Delta T_C = C_i - C_\infty$ в виде:

$$\begin{aligned}\Delta T_T &= \frac{Q}{c_p} \frac{P_T}{R_1} \exp(P_T + P_f) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_{\infty el}^T, \\ \Delta T_C &= \frac{C_\infty (1 - k_0) P_C / R_1 \exp(P_C + P_{fc}) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_{\infty el}^C}{1 - (1 - k_0) P_C / R_1 \exp(P_C + P_{fc}) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_{\infty el}^C}, \\ C_i &= \frac{C_\infty}{1 - (1 - k_0) P_C / R_1 \exp(P_C + P_{fc}) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_{\infty el}^C}.\end{aligned}\quad (2.34)$$

Таблица 1 — Материальные параметры льда

Параметр	Размерность	Значение
Номинальная концентрация примеси, C_∞	ат. %	50
Адиабатическая температура затвердевания, T_Q	К	79,7 [47]
Температуропроводность, D_T	м ² /с	$1,32 \cdot 10^{-7}$ [47]
Капиллярная длина, d_0	м	$2,8 \cdot 10^{-10}$ [47]
Наклон линии ликвидус, m	К/ат.%	0,0523 [48]
Коэффициент сегрегации, k_0	–	0,2
Постоянная критерия отбора, σ_{06}	–	1 [49]
Коэффициент анизотропии капиллярной длины, α_d	–	0,01
Коэффициент диффузии, D_C	м ² /с	$2,4 \cdot 10^{-9}$ [50]
Скорость течения, U_∞	м/с	10^{-3}

Таким образом, распределения температуры и концентрации примеси при учете конвективного течения для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида, определены соотношениями (2.30) и (2.31). Температурное и

концентрационное переохлаждения с учетом конвекции задаются формулами (2.33) и (2.34).

2.6 Отборное соотношение для эллиптического параболоида

Отборное соотношение позволяет получить скорость роста вершины дендрита и два плоских диаметра вершины, определяющих среднюю кривизну эллиптического параболоида. В двумерном и трехмерном осесимметричном случаях критерий отбора был найден как численно, так и аналитически. Для дендрита, имеющего неосесимметричную форму, отборное соотношение получить пока не удастся, поскольку в отсутствии симметрии задача микроскопической разрешимости многократно усложняется. В работе [51] показано, что осесимметричный критерий может рассматриваться как первое приближение для неосесимметричных поверхностей. Запишем критерии устойчивости роста дендрита из переохлажденного расплава при наличии примеси и конвекции жидкой фазы для двух плоских парабол, определяющих эллиптический параболоид в пределе малых чисел Пекле [9]

$$\sigma_n^* = \frac{2d_0 D_T}{(\rho \pm b)^2 V} = \frac{\sigma_{0n} (\alpha_d A_n)^{7/n} P}{1 + b_0 \left(\frac{a(Re) U_\infty d_0}{2(\rho \pm b) V P (\alpha_d A_n)^{3/n}} \left(\frac{1}{2} + \frac{D_T}{D_C} \right) \right)^{v_n}}. \quad (2.35)$$

Здесь A_n , v_n , P и a определены формулами (1.75)-(1.77) соответственно, α_d – параметр анизотропии поверхностной энергии на границе “кристалл-жидкость”, n – порядок симметрии. Пусть в одной плоскости порядок симметрии n_1 , а в другой n_2 . Поскольку мы считаем рост дендрита стационарным, то можно принять, что форма дендрита сохраняется, при этом отношение диаметров образующих парабол будет константой $(\rho + b)/(\rho - b) = k > 1$, которую можно

определить экспериментально. Дополним эту систему уравнений балансом переохладений:

$$T_0 - T_\infty - mC_\infty = \Delta T_T + \Delta T_C + \frac{2d_0Q}{c_p} \left(\frac{1}{\rho + b} + \frac{1}{\rho - b} \right).$$

Таким образом, три уравнения: баланс переохладений, отборное соотношение в главной плоскости и экспериментально полученное отношение диаметров образующих парабол $\rho = b(k + 1)/(k - 1)$ определяют три неизвестные ρ , b и V [52]. Используя описанный метод можно оценить σ_{0n_2} , выразив эту константу через σ_{0n_1} , если d_0 и коэффициент анизотропии роста α_d считать одинаковыми в обеих плоскостях [53].

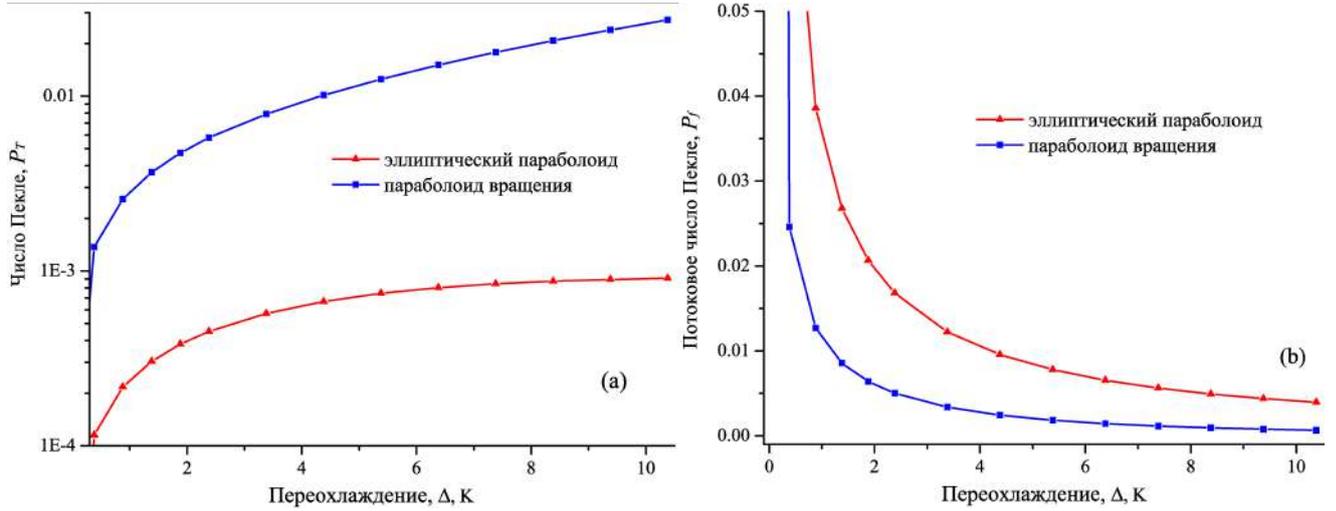


Рисунок 2.6 — Ростовое и потоковое числа Пекле для эллиптического параболоида и параболоида вращения.

Из рисунков 2.6 и 2.7 можно видеть, что при одном, фиксированном, значении переохладения, скорость роста осесимметричного параболоида много больше, чем эллиптического, при этом средние диаметры отличаются не так сильно. Такой эффект может возникать из-за значительно отличающейся поверхностной энергии в этих двух случаях. То есть, в случае роста дендрита в форме эллиптического параболоида, термодинамический потенциал, определяемый переохладением должен тратиться на формирование большей

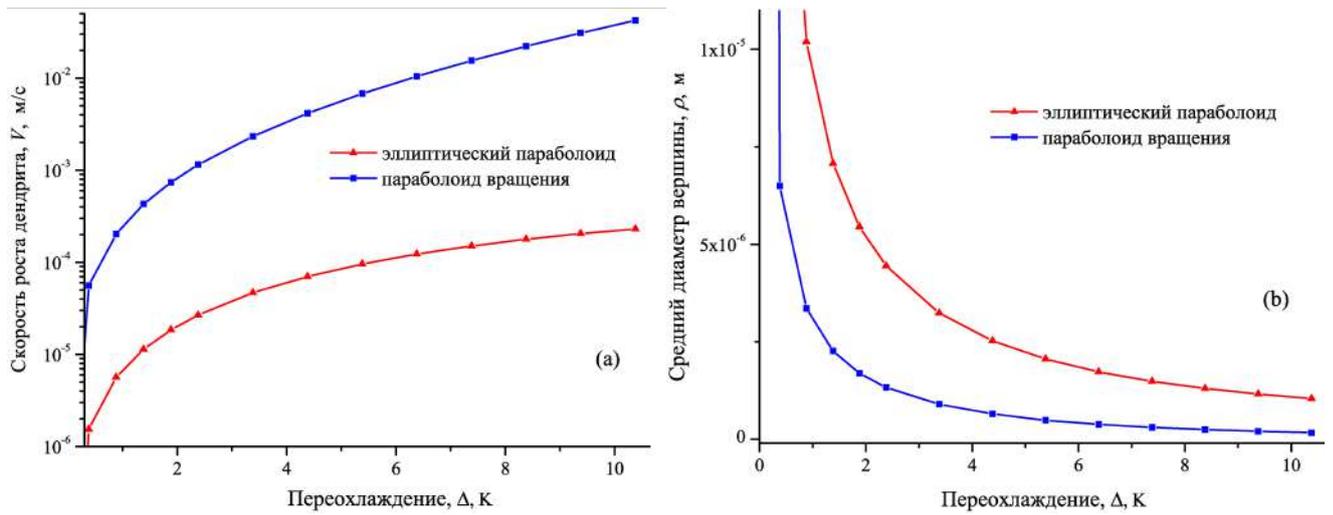


Рисунок 2.7 — Скорость роста (в полулогарифмических координатах) и средний диаметр вершины дендрита для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида и параболоида вращения.

поверхности. Отборное соотношение, при моделировании записывалось только в одной плоскости (для симметрии 6-го порядка), поэтому для параболоида вращения мы получаем модификацию льда с 6-кратной симметрией в обеих плоскостях. На рисунке 2.8 показано сравнение представленной теории с экспериментальными данными для системы D_2O , видно, что наблюдается хорошее согласие.

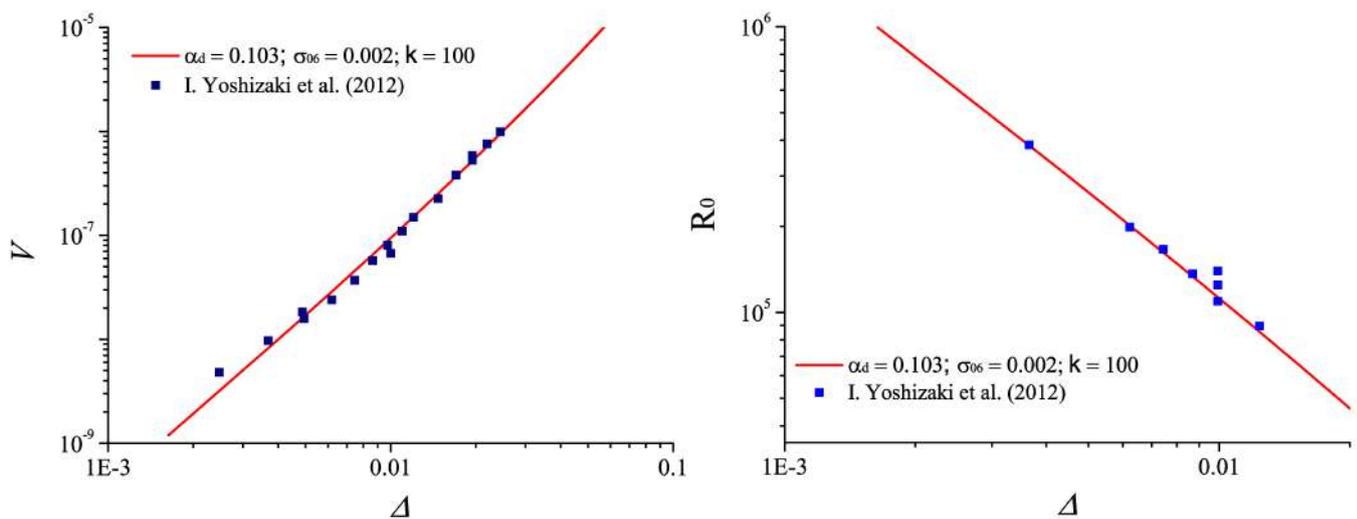


Рисунок 2.8 — Зависимость скорости роста и радиуса вершины дендрита D_2O от переохлаждения. Экспериментальные данные взяты из работы [46].

2.7 Выводы по главе 2

1. Методом граничных интегралов, с помощью функции мгновенного точечного источника, получены распределения тепла и концентрации примеси в окрестности вершины дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида. Распределение концентрации примеси найдено с помощью функции Грина как в случае малых скоростей роста, когда диффузия описывается параболическим уравнением, так и в случае высоких скоростей затвердевания, для гиперболического уравнения диффузии. Интегральные вклады из общего интегро-дифференциального уравнения рассчитаны аналитически, при фиксированной поверхностной функции $\zeta(x,y) = ax^2 + by^2 + cx + dy + f$. Показано, что полученные поля температуры и концентрации примеси совпадают с ранее полученными в работе [4] из решения краевой задачи, а также с решениями Иванцова, при переходе поверхностной функции к параболоиду вращения.
2. С учетом решения гидродинамической задачи о поле скоростей в окрестности вершины дендрита в форме эллиптического параболоида из работы [45], удалось впервые получить распределения тепла и концентрации примеси при наличии набегающего на дендрит потока жидкой фазы.
3. Представлен полуэмпирический метод, позволяющий получать отборное соотношение для дендритов, имеющих форму эллиптического параболоида, с учетом конвекции, в том числе и для случая сильно отличающихся диаметров образующих парабол. Для определения трех неизвестных величин: скорости роста вершины V и двух диаметров

вписанных окружностей в продольной и поперечной плоскостях $\rho + b$ и $\rho - b$, предложено использовать три уравнения: баланс переохлаждений, отборное соотношение в одной из плоскостей и экспериментально измеренное отношение радиусов $k = \rho + b/(\rho - b)$. Показано, что скорость роста и форма поверхности, рассчитанные таким методом для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида, существенно отличаются от характеристик дендрита, растущего в форме параболоида вращения. Построенная теория хорошо описывает экспериментальные данные.

Глава 3. Форма поверхности дендрита в пределе высоких скоростей роста

В этой главе мы покажем, что поверхность растущего с постоянной скоростью дендрита в пределе больших чисел Пекле принимает форму окружности (сферы). Форма дендрита, как функция внешних параметров системы, может быть определена из интегро-дифференциального уравнения, полученного методом граничных интегралов.

3.1 Анализ интегральных вкладов из граничного интеграла в пределе больших чисел Пекле

Рассмотрим поверхность дендрита в пределе больших скоростей роста и оценим интегральные слагаемые из интегро-дифференциального уравнения (1.41). Остановимся на стационарном случае, при этом интегральные вклады задаются уравнениями (1.44), (1.58) в 2D и (1.47), (1.59) в 3D. Поскольку тепловое и концентрационное числа Пекле для высокоскоростной кристаллизации должны быть велики, можно использовать асимптотическую оценку функции Бесселя

$$K_\nu(z) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \exp(-z), \quad |z| \gg 1, \quad (3.1)$$

где $\nu = 0$ в двумерном и $\nu = 1/2$ в трехмерном случае. В двумерном случае определим $\mu = P_C / (1 - P_C \tau_*) \gg 1$, тогда после подстановки (3.1) в стационарный концентрационный интеграл (1.58), получим

$$I_\zeta^{CH} \approx \frac{(1 - k_V) \sqrt{P_C}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_i(x_1)}{b_H^{1/4}} \exp(\mu S_C(x, x_1)) dx_1, \quad (3.2)$$

$$S_C(x, x_1) = \zeta(x_1) - \zeta(x) - \sqrt{\alpha^2(x - x_1)^2 + [\zeta(x) - \zeta(x_1)]^2},$$

где $\alpha^2 = 1 - P_C \tau_*$, $b_H = (1 - P_C \tau_*) |\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1))^2$. Уравнение (3.2) определяет интеграл Лапласа, который может быть асимптотически вычислен [54]

$$I_\zeta^{CH} \approx \frac{(1 - k_V) \sqrt{P_C}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{-2\pi}{\mu (\partial^2 S_C / \partial x_1^2)}} \frac{C_i(x_0)}{b_H^{1/4}} \exp(\mu S_C(x, x_0)), \quad x_1 = x_0, \quad (3.3)$$

где x_0 это точка максимума функции $S_C(x, x_1)$ по переменной x_1 . Для применения метода Лапласа необходимо, чтобы функция $S_C(x, x_1)$ имела максимум. Выбором направления оси ординат можно добиться, чтобы точка экстремума x_0 была именно точкой максимума, а не минимума. Равенство нулю первой производной $\partial S_C / \partial x_1$ определяет положение x_0 :

$$\zeta'(x_0) \left[\sqrt{b_H(x, x_0)} + \zeta(x) - \zeta(x_0) \right] + \alpha^2(x - x_0) = 0. \quad (3.4)$$

Видно, что $x_0(x) = x$ является решением уравнения (3.4). Используя разложение в ряд Тейлора функции ζ в виде $\zeta(x) \approx \zeta(x_0) + \zeta'(x_0)(x - x_0)$ вычислим вторую производную $\partial^2 S_C / \partial x_1^2$

$$\frac{\partial^2 S_C}{\partial x_1^2} = \frac{\zeta''(x) \left[\sqrt{\alpha^2 + \zeta'^2(x)} + \zeta'(x) \right]}{\sqrt{\alpha^2 + \zeta'^2(x)}}, \quad x_1 = x_0, \quad x_0 \rightarrow x. \quad (3.5)$$

Из выражений (3.3) и (3.5) получим

$$I_\zeta^{CH} \approx \frac{(1 - k_V) C_i(x) \alpha \exp \left[-\mu(x - x_0) \left(\zeta'(x) + \sqrt{\alpha^2 + \zeta'^2(x)} \right) \right]}{\sqrt{a(x - x_0)} \sqrt{-\zeta''(x)}}. \quad (3.6)$$

Пусть $x - x_0 > 0$ (обратный случай может быть рассмотрен аналогично). Функция I_ζ^{CH} из (3.6) стремится к нулю, при $x_0 \rightarrow x$ и $\mu(P_C) \gg 1$, отсюда следует, что

$$\frac{1}{\mu a} \ll x - x_0 \ll 1, \quad (3.7)$$

где $a = \zeta'(x) + \sqrt{\alpha^2 + \zeta'^2(x)}$. Заметим, что $\alpha \rightarrow 0$ при $P_C \gg 1$ и $\zeta'(x)$ имеет конечное значение в окрестности вершины дендрита. Левое неравенство в (3.7) выполняется автоматически, в то время как правое будет верным только в окрестности точки $x_0(x) = x$, то есть вблизи локализованной вершины дендрита.

Таким образом, в окрестности точки x_0 химический двумерный интеграл I_ζ^{CH} может быть вычислен, полученное выражение (3.6) стремится к нулю, за счет экспоненты в большой отрицательной степени. Проводя аналогичные преобразования для теплового интеграла, который получается из химического заменой $P_C/\sqrt{1 - P_C\tau_*}$ на P_T , C_i на 1, $1 - k_V$ на 1, и b_H на $b_p = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + (\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1))^2$, получим, что он тоже бесконечно мал в окрестности точки x_0 . Отбросим бесконечно малые вклады от I_ζ^{CH} и I_ζ^T , при этом уравнение (1.41) преобразуется к виду

$$K(\zeta) = B, \quad B = \frac{\rho}{d(\theta)} \left(\Delta - \beta V + \frac{m_v C_\infty}{T_Q} \right). \quad (3.8)$$

Таким образом, в случае стационарного роста при больших числах Пекле форма поверхности определяется кривизной, которая зависит от внешних условий (переохлаждение и пересыщение). Расписывая кривизну в двумерном случае, получим

$$\frac{d^2\zeta}{dx^2} + B \left[1 + \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} = 0.$$

Проинтегрируем это уравнение:

$$\zeta(x) = \zeta_0 + \frac{1}{B} \sqrt{1 - (C_0 - Bx)^2}, \quad (3.9)$$

где ζ_0 и C_0 - произвольные константы, возникшие при интегрировании. Видно, что поверхностная функция $\zeta(x)$ - это часть окружности.

В трехмерном случае после подстановки асимптотической оценки функции Бесселя (3.1) в стационарный химический интеграл также получается двумерный интеграл Лапласа, который можно вычислить методом Лапласа

$$I_{\zeta}^{CH} \approx \frac{(1 - k_V)P_C}{2\pi} \frac{-2\pi}{\mu (\partial^2 S_C / \partial x_1^2 \partial^2 S_C / \partial y_1^2 - (\partial^2 S_C / \partial x_1 \partial y_1))} \times C_i(\mathbf{x}_0) b_H^{-1/2} \exp(\mu S_C(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)), \quad \mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_0, \quad (3.10)$$

$$S_C(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) = \zeta(\mathbf{x}_1) - \zeta(\mathbf{x}) - \sqrt{\alpha^2 |\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|^2 + [\zeta(\mathbf{x}) - \zeta(\mathbf{x}_1)]^2}.$$

Вычисляя вторые производные в точке (x_0, y_0) и преобразовывая (3.10), используя равенство нулю первых производных, получим

$$I_{\zeta}^{CH} \approx \frac{(1 - k_V)C_i(\mathbf{x}_0)\alpha^2 \exp(\mu S_C(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0))}{\sqrt{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} S_C(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) + \alpha^2\right) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y_1^2} S_C(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) + \alpha^2\right) - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1} S_C(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)\right)^2}}. \quad (3.11)$$

Видно, что уравнение (3.3) представляет собой сечение (3.10) плоскостью $y_1 = 0$. Следовательно, если для поверхности дендрита ось OZ является осью вращения, то трехмерная форма может быть получена вращением двумерного сечения вокруг оси OZ . Таким образом, в случае стационарного роста при больших числах Пекле форма поверхности определяется кривизной, которая зависит от внешних условий (переохлаждение и пересыщение). В трехмерном случае решение уравнения (3.8) имеет вид

$$\frac{\nabla \zeta}{\sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2}} = (C_x + a_x x) \mathbf{i} + (C_y + a_y y) \mathbf{j}, \quad (3.12)$$

где \mathbf{i} и \mathbf{j} - это единичные координатные вектора, a_x , a_y , C_x , C_y - константы и $a_x + a_y = -B$. Преобразуем это уравнение к виду

$$1 + (\nabla \zeta)^2 = \frac{1}{1 - (C_x + a_x x)^2 - (C_y + a_y y)^2}. \quad (3.13)$$

Проинтегрируем уравнение (3.12) с учетом соотношения (3.13), и примем $a_x = a_y = -B/2$

$$\zeta(x,y) = \zeta_0 + \frac{2}{B} \sqrt{1 - (C_x - Bx/2)^2 - (C_y - By/2)^2}. \quad (3.14)$$

Полученное уравнение задает сферическую поверхность, аналогично двумерному случаю. Чтобы получить в явном виде каноническое уравнение сферы, перенесем ζ_0 в левую часть уравнения (3.14) и возведем обе части уравнения в квадрат:

$$(\zeta(x,y) - \zeta_0)^2 = \frac{4}{B^2} - (2C_x/B - x)^2 - (2C_y/B - y)^2. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) задает сферу, радиуса $2/B$, с центром в точке $(2C_x/B, 2C_y/B, \zeta_0)$. Таким образом, метод граничных интегральных уравнений в пределе больших чисел Пекле определяет рост сферических поверхностей под действием постоянной движущей силы (переохлаждение или пересыщение), входящей в коэффициент B .

Построим получившуюся форму вершины дендрита с учетом и без учета анизотропии капиллярной длины и кинетики роста, которые в трехмерном случае имеют вид

$$d(\theta, \varphi) = d_0 \{1 - \alpha_d [\cos^4 \theta + \sin^4 \theta (1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)]\}, \quad (3.16)$$

$$\beta(\theta, \varphi) = \beta_0 \{1 - \alpha_\beta [\cos^4 \theta + \sin^4 \theta (1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)]\}.$$

Учитывая симметрию получившейся поверхности, удобно перейти в сферические координаты

$$x(\theta, \varphi) = \frac{2d_0}{\rho} \sin \theta \cos \varphi, \quad y(\theta, \varphi) = \frac{2d_0}{\rho} \sin \theta \sin \varphi. \quad (3.17)$$

Чтобы получить по отдельности диаметр вершины и скорость роста, входящие в параметр сферы B (3.8), используем отборное соотношение в виде

$$\sigma^* = \frac{d_0}{2D_T P_T} \cdot \frac{\sigma_0 \alpha_\beta^{5/4} P}{\beta_0 (1 + h \sqrt{\alpha_\beta} P_T P_1 / P)}, \quad (3.18)$$

где

$$h = \frac{d_0 \alpha_\beta^{3/4} P^2}{2D_T \beta_0 H P_1 \alpha_d^{3/4}}, \quad (3.19)$$

$$H = \frac{1}{a_1^2 (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0)^2} + \frac{2mC_\infty (k_0 - 1) c_p D_C}{a_2^2 (1 + \delta_0 D_C \beta_0 / d_{0CD})^2 Q D_T},$$

$$P_1 = 1 + 2mC_\infty (k_0 - 1) c_p D_T^2 / (Q D_C^2), \quad P = 1 + 2mC_\infty (k_0 - 1) c_p D_T / (Q D_C) \quad (3.20)$$

и $d_{0CD} = T_Q d_0 / (2mC_\infty (k_0 - 1))$. Константы a_1 , a_2 и δ_0 задавались следующим образом [3]:

$$a_1 = \left(\frac{8\sigma_0}{7} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{56} \right)^{3/8}, \quad a_2 = \sqrt{2} a_1, \quad \delta_0 = 20 \sqrt{\frac{7}{24}} \left(\frac{56}{3} \right)^{3/8}, \quad (3.21)$$

при этом скорость и диаметр выражаются через σ^* :

$$\rho = \frac{d_0}{\sigma^* P_T}, \quad V = \frac{2D_T P_T^2}{d_0} \sigma^*. \quad (3.22)$$

В уравнении (3.18) тепловое число Пекле было выбрано и зафиксировано $P_T = 1$, переохлаждение $\Delta T_T = T_i - T_\infty$ принималось равным Q/c_p , скорость роста считалась постоянной (стационарный процесс). Для моделирования поверхностей, определяемых уравнением (3.8), был выбран титан-алюминиевый сплав, материальные параметры сплава приведены в таблице 2. Рассчитанные из уравнений (3.15) - (3.22) поверхности показаны на рисунке 3.1. Сравнивая рисунки 3.1 и 3.2 можно видеть, что полученное аналитически решение качественно согласуется с результатами моделирования методом фазового поля, для высокоскоростной кристаллизации. Заметим, что форма поверхности дендрита находится из кривизны, входящей в условие Гиббса-Томсона (3.8).

Таблица 2 — Материальные параметры сплава $Ti - Al$ [55].

Параметр	Размерность	Значение
Номинальная концентрация, C_∞	ат. %	35
Скрытая теплота затвердевания, Q	Дж моль ⁻¹	12268.8
Теплоемкость, c_p	Дж (моль К) ⁻¹	45
Температуропроводность, D_T	м ² /с	$7.5 \cdot 10^{-6}$
Капиллярная длина, d_0	м	$9.28 \cdot 10^{-10}$
Наклон линии ликвидус, m	К/ат.%	-8.78
Коэффициент сегрегации, k_0	-	0.86
Кинетический коэффициент, β_0	с/м	$1.88 \cdot 10^{-2}$
Постоянная критерия отбора, σ_0	-	0.1
Коэффициент анизотропии кинетики роста, α_β	-	0.5
Коэффициент диффузии, D_C	м ² /с	$5.27 \cdot 10^{-9}$

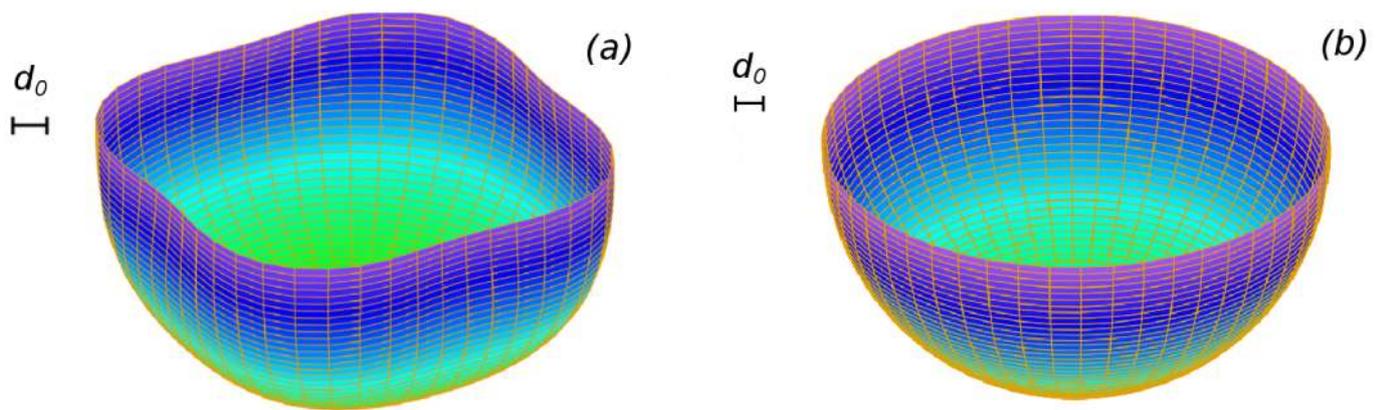


Рисунок 3.1 — Сферическая форма дендрита в окрестности его вершины, моделирование проводилось для сплава $Ti - Al$ в кинетическом режиме а) поверхность с учетом анизотропии б) поверхность изотропного дендрита [56].

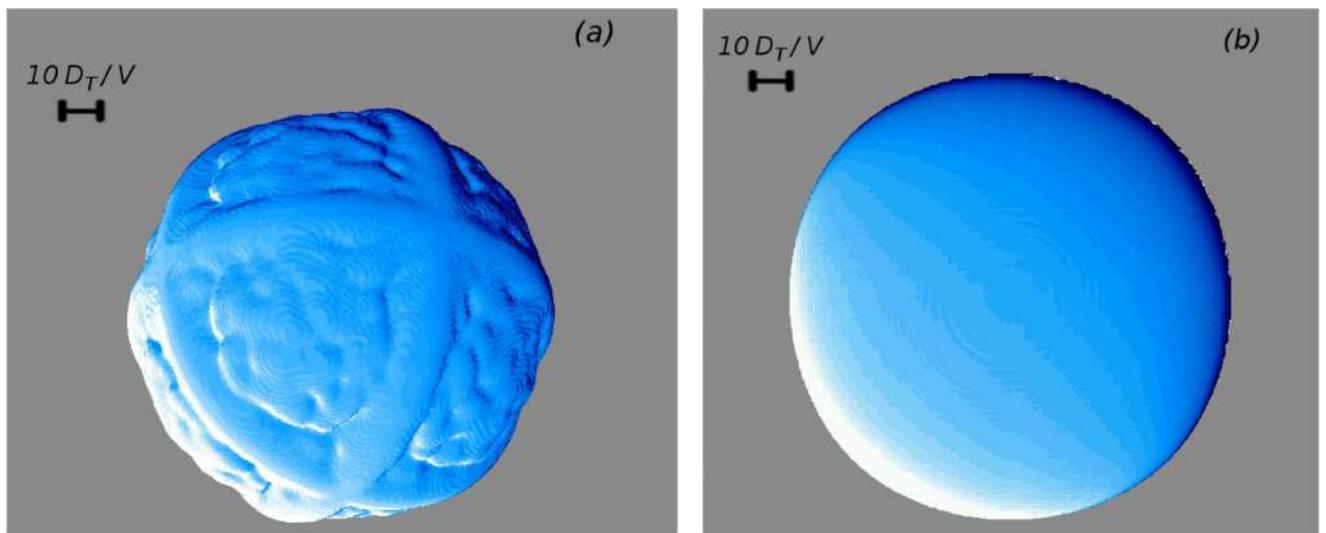


Рисунок 3.2 — Сферическая форма кристаллов никеля, полученная в работе [57] методом фазового поля а) поверхность с учетом анизотропии, при переохлаждении $\Delta T_T = 1.1 \cdot Q/c_p$ б) поверхность изотропного дендрита, при $\Delta T_T = 1.2 \cdot Q/c_p$.

3.2 Численное моделирование поверхности дендрита в пределе высоких скоростей роста

Оставляя стремящиеся к нулю интегральные вклады I_ζ^T и I_ζ^{CH} в уравнении Гиббса-Томсона в двумерном случае, получим нелинейное ОДУ 2-го порядка

$$-\frac{\rho}{d_c} (1 + (\zeta'(x))^2)^{3/2} \left(\Delta - \beta V - I_\zeta^T + \frac{m_v}{T_Q} (I_\zeta^{CH} + C_\infty) \right) = \zeta''(x),$$

$$I_\zeta^T = \frac{\exp \left(P_T \left(\zeta(x_0) - \zeta(x) - \sqrt{(x - x_0)^2 + [\zeta(x) - \zeta(x_0)]^2} \right) \right)}{\sqrt{\left(\zeta''(x_0) \left(\zeta(x_0) - \zeta(x) - \sqrt{(x - x_0)^2 + [\zeta(x) - \zeta(x_0)]^2} \right) + 1 \right)}}, \quad (3.23)$$

$$I_\zeta^{CH} = \frac{(1 - k_V) C_i(x_0) \alpha^2 \exp(\mu S_C(x, x_0))}{\sqrt{(\zeta''(x_0) S_C(x, x_0) + \alpha^2)}}.$$

Решим полученное уравнение численно. Для этого поделим всю область интегрирования по переменной x на несколько отрезков и примем, что на каждом отрезке точка максимума x_0 совпадает с его левым концом. Таким образом, при достаточно мелком разбиении расстояние $|x - x_0| \rightarrow 0$. Также необходимо оценить значение второй производной в точке максимума. Уравнение (3.23) должно выполняться и в точке $x_0 = 0$, отсюда используя разложение в ряд Тейлора до второй производной можно найти значение $\zeta(x_0)$ для первого отрезка

разбиения, где $x_0 = 0$ и $x \rightarrow 0$

$$\zeta(x) \approx \zeta(0) + \frac{x^2}{2}\zeta'',$$

$$I_\zeta^T(x_0 = 0) \approx \frac{\exp\left(-P_T\left(\frac{x^2}{2}\zeta'' - x\sqrt{1 + \frac{x^2}{4}(\zeta'')^2}\right)\right)}{\sqrt{1 - \zeta''x\left(\frac{x}{2}\zeta'' - \sqrt{1 + \frac{x^2}{4}(\zeta'')^2}\right)}}, \quad (3.24)$$

$$I_\zeta^{CH}(x_0 = 0) \approx (1 - k_V)C_i(0)\alpha^2 \frac{\exp\left(-\mu\left(\frac{x^2}{2}\zeta'' - x\sqrt{1 + \frac{x^2}{4}(\zeta'')^2}\right)\right)}{\sqrt{\alpha^2 - \zeta''x\left(\frac{x}{2}\zeta'' - \sqrt{1 + \frac{x^2}{4}(\zeta'')^2}\right)}}.$$

Мы помещаем начало координат в вершину растущего дендрита, поэтому $\zeta' = 0$. Предположим, что ζ'' не может стремиться к бесконечности быстрее, чем x^{-1} . Такое допущение обосновано тем, что функция ζ должна быть близка к окружности, для которой вторая производная в нуле обратно пропорциональна радиусу, а значит, ограничена. Оставляя главные вклады из уравнения (3.24) и аналогичным образом преобразовывая химический интеграл, получим

$$I_\zeta^T(x_0 = 0) \approx 1, \quad I_\zeta^{CH}(x_0 = 0) \approx (1 - k_V)C_i(0)\alpha. \quad (3.25)$$

Подстановка интегральных вкладов в уравнение Гиббса-Томсона в вершине дендрита дает

$$\zeta''(0) \approx -\frac{\rho}{d_c} \left(\Delta - \beta V - 1 + \frac{m_V}{T_Q}(C_\infty + (1 - k_V)C_i(0)\alpha) \right). \quad (3.26)$$

Функция поверхностной концентрации $C_i(x_0)$ должна быть константой, поскольку поверхность растущего дендрита имеет постоянный химический состав. В численных расчетах принималось $C_i(x_0) \approx C_\infty$ и $\zeta''(x_0) \approx \zeta''(0)$ на всех отрезках разбиения. Первая производная для всех участков, кроме первого, аппроксимировалась как $\zeta'(x_0) \approx (\zeta(x_{i+1} - x_i) - \zeta(x_i))/(x_{i+1} - x_i)$, на первом отрезке $\zeta'(0) = 0$. Сравнение численного решения уравнения (3.23) для плоского

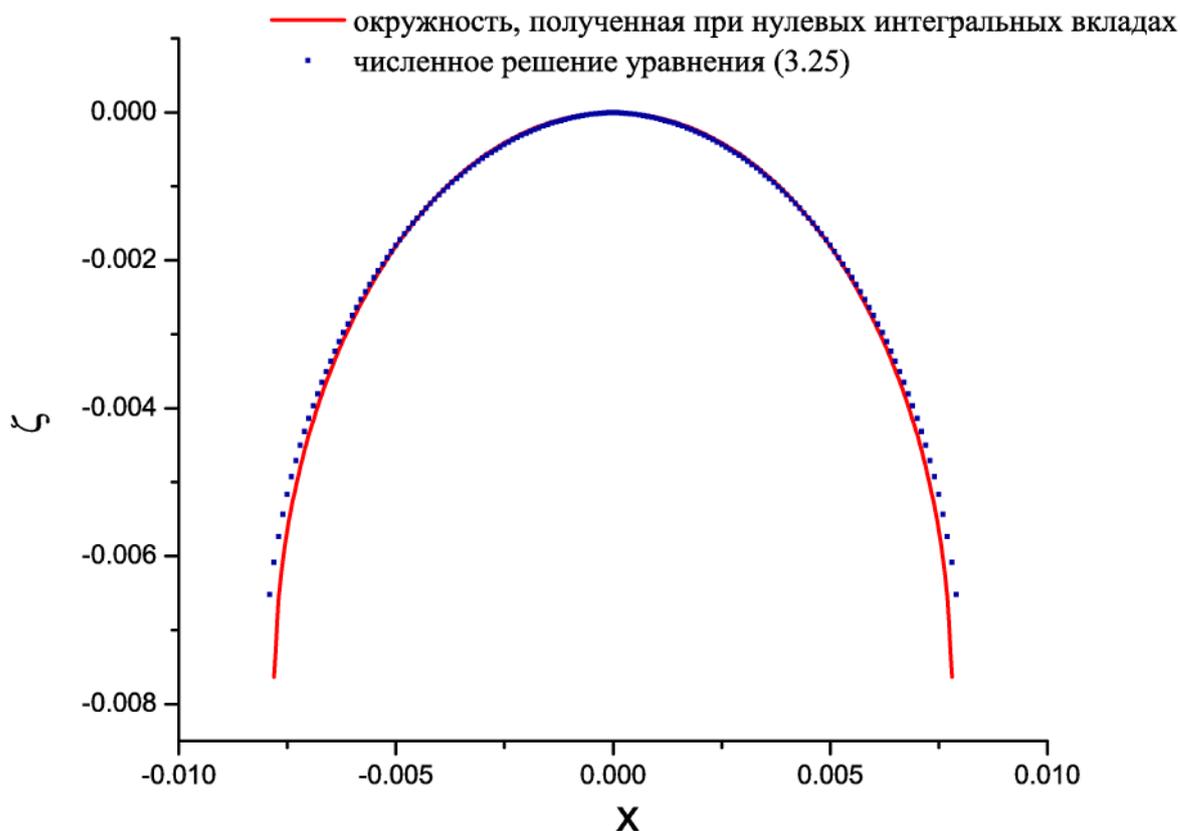


Рисунок 3.3 — Численное решение уравнения (3.23) и асимптотическое приближение к нему с нулевыми интегральными вкладами.

сечения и уравнения формы поверхности (3.9) для 2D, без учета интегрального вклада приведено на рис 3.3. Видно, что вблизи вершины численное решение совпадает с окружностью [58; 59].

Если для поверхности дендрита ось OZ является осью вращения, то трехмерная форма может быть получена вращением двумерного сечения вокруг этой оси.

Таким образом, метод граничных интегралов, основанный на использовании функции Грина, позволяет определить форму поверхности в пределах больших и малых чисел Пекле [36; 60]. В случае малых скоростей интегральные вклады будут стремиться к нулю, за счет умножения на число Пекле. Тогда форма поверхности в пределе больших и малых чисел Пекле должна стремиться к сфероиду, где искажения относительно идеальной сферической формы вносятся

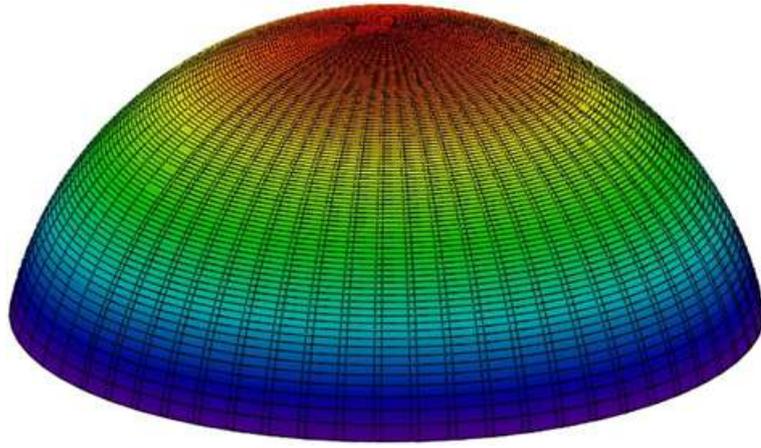


Рисунок 3.4 — Трехмерная поверхность дендрита в окрестности его вершины, полученная вращением численного 2D решения.

анизотропией поверхностной энергии. Данные теоретические выводы подтверждаются экспериментальными данными по микроструктуре, приведенными на рисунке 3.5.

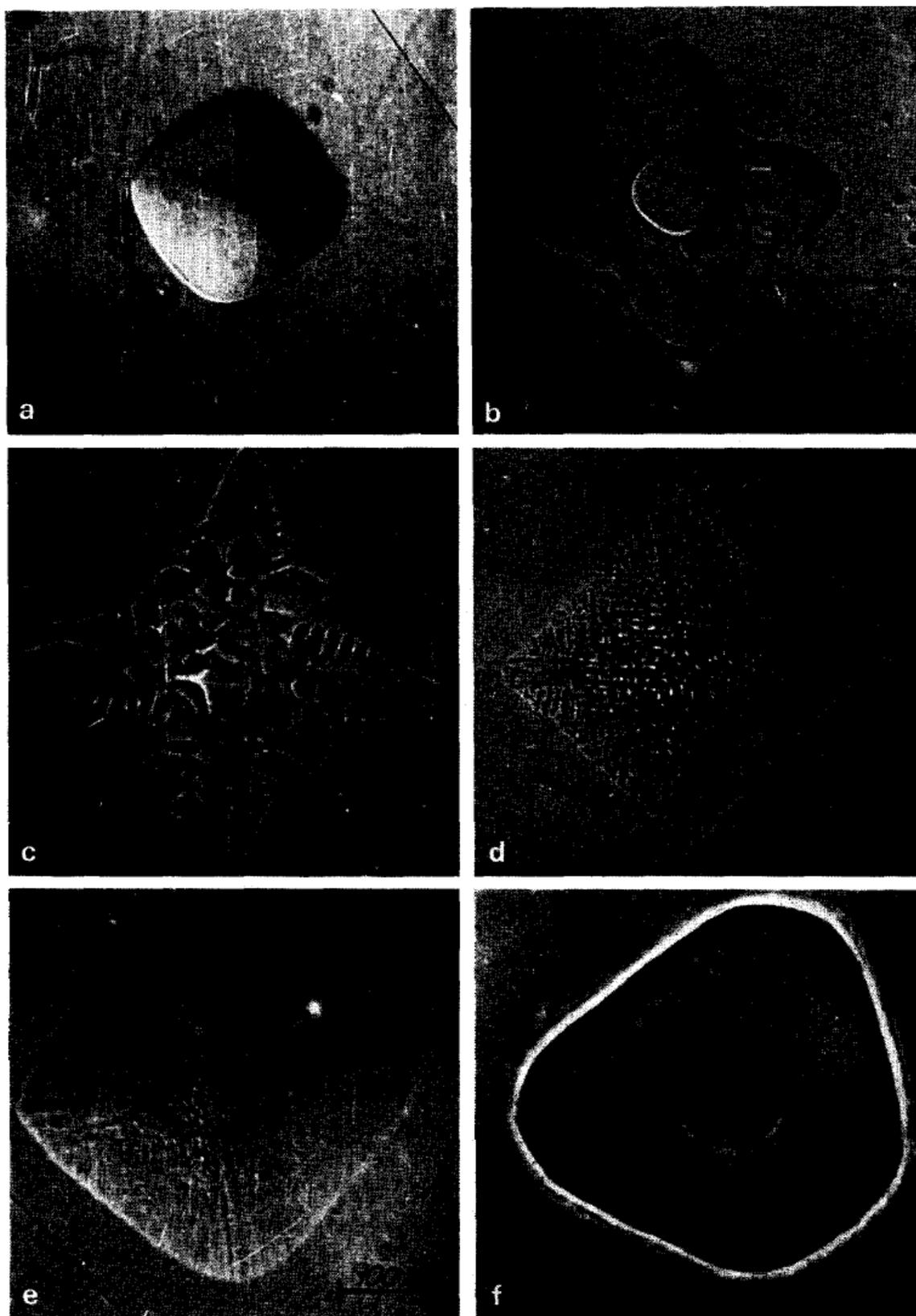


Рисунок 3.5 — Модификация формы поверхности кристалла циклогексанола при разных значениях переохлаждения: (a) $\Delta T = 0.005 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $\Delta T = 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $\Delta T = 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $\Delta T = 2.35 \text{ }^\circ\text{C}$; (e) $\Delta T = 3.55 \text{ }^\circ\text{C}$; (f) $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; [61].

3.3 Выводы по главе 3

1. Показано, что при больших переохлаждениях форма поверхности дендрита в области, близкой к вершине дендрита, стремится к сфере. Используя асимптотические разложения и метод Лапласа для оценки интегралов в пределе больших чисел Пекле удалось показать, что температурный и концентрационный интегральные вклады в общее интегро-дифференциальное уравнение стремятся к нулю. Таким образом, зависимость от формы поверхности дендрита остается только в кривизне и из уравнения Гиббса-Томсона получается соотношение вида $K = const$, которое задает сферическую поверхность.
2. Построенные сферические поверхности качественно объясняют результаты компьютерного моделирования и согласуются с экспериментальными данными [61], в том числе, при добавлении поверхностной анизотропии, отклоняющей форму растущего дендрита от сферы.
3. Численно рассчитанные поверхности с ненулевыми интегральными вкладами также лежат близко к сфере (3D) или окружности (2D), что подтверждает правильность полученной асимптотики.

Глава 4. Нестационарная стадия дендритного роста

Большинство теоретических моделей процесса кристаллизации основываются на предположении роста кристалла в стационарном режиме, т.е. с постоянной скоростью [32]. Экспериментально установлено, что это приближение применимо при малых скоростях кристаллизации и медленной кинетике роста. Существенное увеличение движущей силы затвердевания (в качестве движущей силы можно взять разность свободной энергии Гиббса в твердой и жидкой фазах) ставит под вопрос применимость стационарного приближения, поскольку при высоких скоростях роста весь образец может закристаллизоваться быстрее, чем будет достигнут квазистационарный режим. В данной главе представлен аналитический метод количественной оценки нестационарного периода роста кристалла. Для анализа различных режимов дендритного роста используется граничное условие, зависящее от ускорения и скорости (1.21). Зависимость скорости вершины дендрита от времени получена для чистого (химически однокомпонентного) расплава. Полученная теоретическая модель показывает резкое уменьшение времени нестационарного периода с увеличением переохлаждения. Чтобы описать смещение поверхности раздела фаз мы используем уравнение годографа, которое представляет собой модифицированное условие Гиббса-Томсона, зависящее от скорости и ускорения (1.21). За движущую силу процесса кристаллизации принималось изменение свободной энергии Гиббса, $\Delta G = G_S(T, C) - G_L(T, C)$, здесь $G_S(T, C)$ и $G_L(T, C)$ это энергия Гиббса в твердой и жидкой фазах, соответственно. Учитывая направление процесса получим, что $\Delta G < 0$ при затвердевании и $\Delta G > 0$ при плавлении. В дальнейшем будем предполагать, что движущая сила – линейная функция

переохлаждения ΔT . Тогда для химически однокомпонентной системы можно записать

$$\Delta G = \frac{Q}{T_0}(T_0 - T). \quad (4.1)$$

Здесь T_0 это равновесная температура затвердевания, T - температура на поверхности раздела фаз, и $T_0 - T = \Delta T$ - переохлаждение. Сравнение расчетов на основе уравнения (1.21) с данными, полученными моделированием методом молекулярной динамики [62; 63], показывает, что модифицированное уравнение Гиббса-Томсона (1.21) хорошо описывает кинетику роста кристалла при малых, умеренных и высоких скоростях движения поверхности раздела фаз в широком интервале переохлаждений (например, в работе [64] моделирование проводилось до переохлаждений равных 700 К). В общем случае, уравнение (1.21) позволяет описывать переходные режимы движения поверхности раздела фаз, возникающие на начальной и конечной стадиях, при изменяющейся скорости движения.

4.1 Аналитическое решение в случае постоянной кривизны

Аналитическое решение уравнения (1.21) может демонстрировать качественное поведение нестационарной стадии в зависимости от скорости затвердевания и переохлаждения. В связи со сложностью исходного уравнения (1.21) его точное решение получить не удалось, поэтому было предложено зафиксировать кривизну поверхности и решать уравнение относительно скорости роста, зависящей от времени. Для этого используем следующие соотношения

$$\ell_g = \frac{\ell_\varphi}{\ell_\gamma}, \quad \ell_\varphi = \mathbf{v}_\varphi / V_\varphi^B, \quad \ell_\gamma = \gamma / Q^*. \quad (4.2)$$

Здесь ℓ_φ - масштаб длины фазового поля, ℓ_γ - масштаб капиллярной длины и $Q^* = QT_Q/T_0$. Параметр ℓ_g можно интерпретировать как отношение динамического вклада (вследствие распространения фазового поля) к термодинамическому вкладу (появляющемуся из поверхностной энергии и скрытой теплоты) при движении поверхности фазового перехода. Перейдем к безразмерным переменным:

$$\Delta_T = (T_0 - T)/T_Q, \quad \tau = t/\tau_\varphi, \quad \kappa = \ell_\gamma \mathcal{K}, \quad W_n = V_n/V_\varphi^B, \quad (4.3)$$

где $T_Q = Q/c_p$ - это адиабатическая температура затвердевания. Подставляя безразмерные параметры в уравнение (1.21), получим

$$\frac{1}{[1 - W_n^2]^{3/2}} \frac{\partial W_n}{\partial \tau} + \frac{W_n}{[1 - W_n^2]^{1/2}} = \ell_g \Delta_T + \ell_g \frac{\kappa}{[1 - W_n^2]^{1/2}}, \quad (4.4)$$

где безразмерную среднюю кривизну поверхности можно записать как

$$\kappa = -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\vec{\nabla} \zeta}{\sqrt{1 + |\vec{\nabla} \zeta|^2}} \right] \ell_\gamma. \quad (4.5)$$

Рассмотрим рост дендрита, имеющего форму иглы, из чистого переохлажденного расплава. Поверхность дендрита будет параболоидом вращения, который можно описать следующей функцией:

$$\zeta = \int_0^t V(t_1) dt_1 - \frac{x^2}{2\rho} - \frac{y^2}{2\rho}, \quad \nabla \zeta = -\frac{1}{\rho} (x, y). \quad (4.6)$$

На вершине параболоида $x = y = 0$, тогда в точке вершины:

$$\kappa = -\frac{\ell_\gamma}{\rho}. \quad (4.7)$$

Кривизна полагается отрицательной, поскольку уравнение (1.21) было получено в работе [16] в предположении, что кривизна выпуклых поверхностей отрицательна. Безразмерная кривизна, определяемая формулой (4.7), определяется

диаметром вершины дендрита, ρ , который зависит от нормальной скорости роста дендрита V_n . Критерий устойчивости задает соотношение, связывающее диаметр и скорость смещения поверхности фазового перехода [65; 66]. Для произвольных значений числа Пекле (то есть для произвольных скоростей роста), в случае четырехкратной симметрии и роста из чистого однокомпонентного расплава, отборное соотношение примет вид [3; 28; 67]

$$\frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V_n} = - \frac{\sigma_0 \alpha_d^{7/4}}{(1 + a_1 \sqrt{\alpha_d} P_T)^2}, \quad (4.8)$$

где $a_1 = (8\sigma_0/7)^{1/2}(3/56)^{3/8}$. Обычно критерий отбора используется для стационарной стадии, но в своей работе [68] Альмгрен, Дай и Хаким моделированием показали, что левая часть (4.8) остается постоянной даже при нестационарном росте.

Выразим ρ как функцию нормальной скорости поверхности фазового перехода V_n из (4.8) и подставим в (4.7), тогда получим безразмерную кривизну поверхности, зависящую от скорости:

$$\kappa(W_n) = - \frac{\sqrt{W_n V_\phi^B} \left(a_1^2 \sqrt{\alpha_d} d_0 W_n V_\phi^B - 2\sigma_0 D_T \alpha_d^{5/4} \right)}{D_T \sqrt{d_0} \left(a_1 \sqrt{d_0} W_n V_\phi^B + \sqrt{2\sigma_0 D_T \alpha_d^{3/4}} \right)}. \quad (4.9)$$

Подставим (4.9) в безразмерное модифицированное уравнение Гиббса-Томсона (4.4) и проинтегрируем. Таким образом мы получим время, зависящее от безразмерной скорости:

$$\tau(W_n) = \int_0^{W_n} \frac{dw}{\ell_g \Delta_T (1-w^2)^{3/2} + (1-w^2) [\ell_g \kappa(w) - w]}, \quad (4.10)$$

где κ определяется уравнением (4.9). В частном случае постоянной кривизны, интеграл (4.10) может быть вычислен аналитически, с помощью подстановки

Эйлера $\sqrt{1-w^2} = (w-1)\xi$. После замены переменной интеграл (4.10) примет вид [69]

$$\tau(W_n) = \int_{-1}^{C(W_n)} \frac{d\xi}{\xi \left(\frac{-2\xi A}{\xi^2+1} - B - \frac{\xi^2-1}{\xi^2+1} \right)}, \quad (4.11)$$

где $A = \Delta_T \sqrt{\nu_\varphi \tau_\varphi} / l_\gamma$, $B = \mathcal{K} \sqrt{\nu_\varphi \tau_\varphi}$ и $C(W_n) = \sqrt{1-W_n^2} / (W_n - 1)$. Вычисляя интеграл (4.11), получим

$$\begin{aligned} \tau(W_n) = & -\frac{1}{B+1} \left[\frac{D_1^2+1}{D_1(D_1-D_2)} \ln \left| \frac{\frac{\sqrt{1-W_n^2}}{W_n-1} - D_1}{-1-D_1} \right| \right. \\ & \left. + \frac{D_2^2+1}{D_2(D_2-D_1)} \ln \left| \frac{\frac{\sqrt{1-W_n^2}}{W_n-1} - D_2}{-1-D_2} \right| + \frac{(B+1)^2}{B^2-1} \ln \left| \frac{\sqrt{1-W_n^2}}{W_n-1} \right| \right], \end{aligned} \quad (4.12)$$

где

$$D_1 = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 1 - B^2}}{B+1}, \quad D_2 = \frac{-A - \sqrt{A^2 + 1 - B^2}}{B+1}. \quad (4.13)$$

На рисунке 4.1 приведены зависимости скорости роста вершины дендрита от времени, рассчитанные по формуле (4.12) для разных значений постоянной кривизны и переохлаждения. Параметры никеля, использованные в расчетах, приведены в таблице 3. Видно, что обе кривые выходят на постоянное значение скорости. Таким образом, даже упрощенная модель демонстрирует переход от нестационарной стадии роста к стационарному движению фронта кристаллизации с постоянной скоростью. Также рисунок 4.1 показывает, что при возрастании безразмерного переохлаждения от $\Delta_T = 0.05$ до $\Delta_T = 0.15$ время выхода на стационарную скорость t_n уменьшается примерно в два раза. Похожее по порядку величины резкое уменьшение времени нестационарной стадии роста было также получено для кристаллизации плоского фронта бинарного

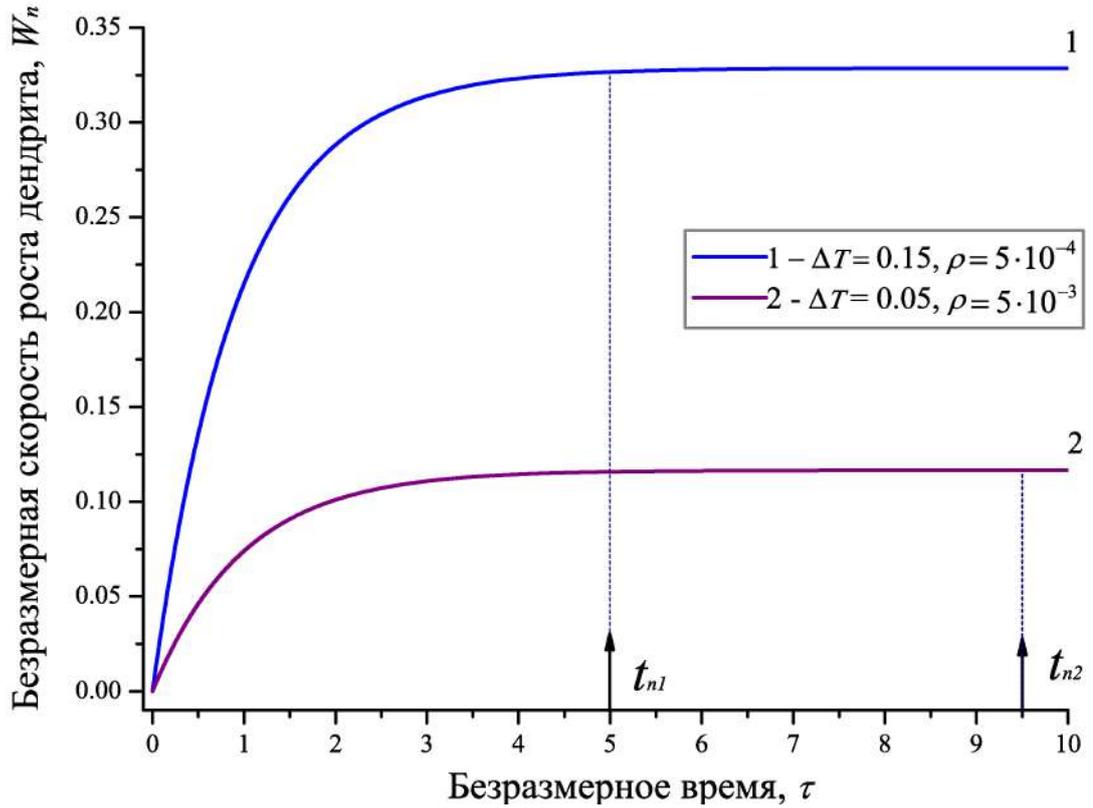


Рисунок 4.1 — Зависимость безразмерной скорости роста дендрита от безразмерного времени.

раствора в работе [70], где авторами была получена экспоненциальная зависимость времени нестационарной стадии от скорости движения фронта.

4.2 Нестационарная скорость роста дендрита для произвольной кривизны

Используя результаты моделирования роста игольчатого кристалла, контролируемого процессами диффузии тепла или примеси, Альмгрен с соавторами в работе [68] нашли зависимость скорости поверхности фазового перехода от времени. В данной статье рассматривалось медленное движение границы раздела фаз, поэтому, чтобы использовать результаты из этой работы, мы будем

Таблица 3 — Материальные параметры для никеля.

Параметр		Значение
Температура плавления	T_0 (К)	1728 [71]
Скрытая теплота плавления	Q (Дж/(м ³))	$2.67 \cdot 10^6$ [72]
Теплоемкость	c_p (Дж/(м ³ К))	$6.39 \cdot 10^3$ [72]
Энергия поверхности раздела фаз	γ (Дж/м ²)	0.275 [72]
Капиллярная длина	d_0 (м)	$4.92 \cdot 10^{-10}$ [73]
Температуропроводность	D_T (м ² /с)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ [72]
Время релаксации $\partial\varphi/\partial t$ (*)	τ_φ (с)	10^{-9} [74]
Максимальная скорость φ -поля(*)	V_φ (м/с)	1000 [74]
Коэффициент диффузии φ	ν_φ (м ² /с)	10^{-3} [74]
Масштабный коэффициент	B (м/с ^{4/5})	1 [68]
Постоянная отбора	C_ε (м ² /с)	1.1 [68]

анализировать уравнение (1.21) в пределе малых переохлаждений и, соответственно, малых скоростей роста, то есть при $V_n \ll V_\varphi^B$. Тогда уравнение (1.21) примет вид

$$\tau_\varphi \frac{\partial V_n}{\partial t} + V_n = \frac{\nu_\varphi Q}{\gamma T_0} (T_0 - T) + \nu_\varphi \mathcal{K}. \quad (4.14)$$

Нормальная скорость роста, как функция времени для нестационарного периода роста, была получена в статье [68] в виде

$$V_n(t) = \frac{3 A_\varepsilon B}{5 t^{2/5}}, \quad (4.15)$$

где B это масштабный коэффициент и A_ε - параметр, зависящий от анизотропии поверхности

$$A_\varepsilon = \left(\frac{250}{27 d_0 C_\varepsilon} \right)^{1/5}. \quad (4.16)$$

Здесь d_0 - капиллярная длина и C_ε определяется из критерия устойчивости, полученного Альмгреном с соавторами для нестационарного роста [68]

$$C_\varepsilon = \frac{8\rho^2(t)V_n(t)}{d_0}. \quad (4.17)$$

Заметим, что уравнение (4.17) представляет собой критерий отбора скорости устойчивого роста дендрита [65; 66], полученный для нестационарного случая, в отличие от ранее использованного критерия отбора для случая постоянной скорости (4.8). Значение C_ε определяется анизотропией поверхности, которая входит также в уравнение (4.8). Продифференцируем уравнение (4.15), чтобы получить нормальное ускорение поверхности фазового перехода:

$$\frac{\partial V_n}{\partial t} = -2 \frac{5^{3/2} V_n^{7/2}}{(3A_\varepsilon B)^{5/2}}. \quad (4.18)$$

Выражая размерную кривизну через радиус вписанной окружности в 2D случае из уравнений (4.15)–(4.17), получим

$$\mathcal{K} = -\frac{1}{\rho} = -2\sqrt{\frac{27A_\varepsilon^5 V_n(t)}{125}}. \quad (4.19)$$

Подстановка полученных ускорения и кривизны в уравнение Гиббса-Томсона (4.14) приводит нас к следующему соотношению

$$\Delta T(V_n) = \frac{\gamma T_0}{Q} \left[\frac{V_n}{v_\varphi} - \frac{2\tau_\varphi}{v_\varphi} \frac{5^{3/2} V_n^{7/2}}{(3A_\varepsilon B)^{5/2}} + 2\sqrt{\frac{27A_\varepsilon^5 V_n}{125}} \right]. \quad (4.20)$$

На графике 4.2 показано сравнение численного решения уравнения (4.20) и рассчитанной зависимости скорости роста от переохлаждения, найденной в работе [75]. Определенное нами решение основывается на модифицированном уравнении Гиббса-Томсона, которое было выведено из модели фазового поля, в то время как авторы статьи [75] использовали модель с резкой границей раздела фаз. Видно, что результаты очень близки, несмотря на использование разных подходов.

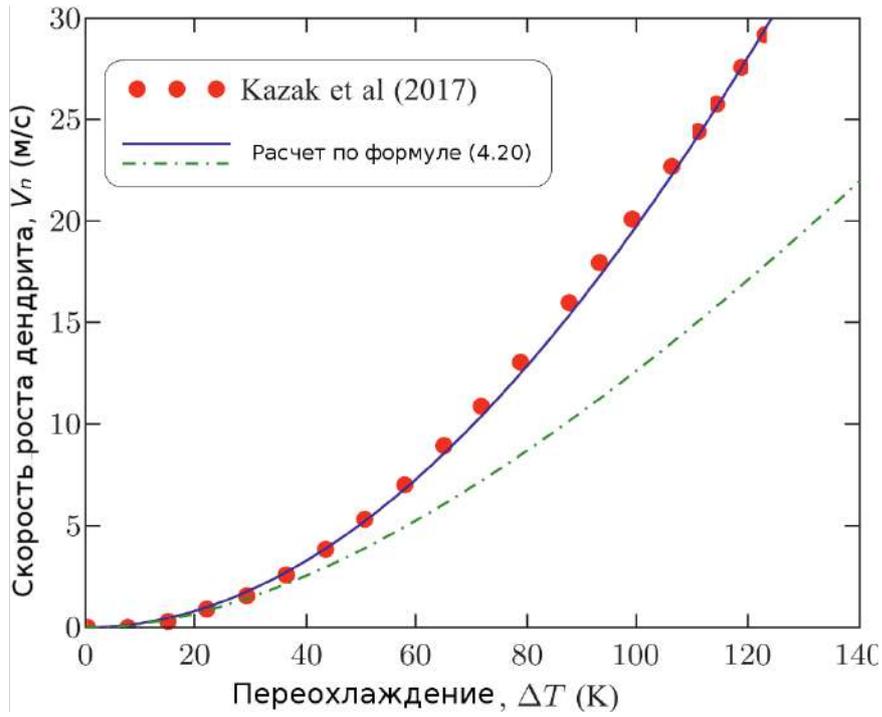


Рисунок 4.2 — Нормальная скорость поверхности фазового перехода V_n как функция переохлаждения ΔT . Моделирование проводилось для дендрита никеля (параметры материала, использованные в моделировании приведены в таблице 3), при разных значениях коэффициента диффузии фазового поля ν_ϕ : 10^{-3} м²/с (сплошная линия) и 10^{-4} м²/с (пунктирная линия).

4.3 Оценка времени нестационарной стадии роста

Выразим время из уравнения (4.15)

$$t = \left(\frac{3A_\varepsilon B}{5V_n} \right)^{5/2} \quad (4.21)$$

и запишем время нестационарного периода, как время релаксации системы до постоянного значения скорости роста, то есть

$$t_n = -\frac{t}{\ln \tilde{V}}, \quad (4.22)$$

где $\tilde{V} = V_n d_0 / D_T = \exp(-t/t_n)$ - безразмерная скорость роста вершины дендрита и зависимость V_n от переохлаждения ΔT задается ранее полученной

формулой (4.20). Устойчивый дендритный рост возможен при условии, что время нестационарной стадии роста много меньше, чем общее время первичной кристаллизации всего образца, то есть

$$t_n \ll t_s. \quad (4.23)$$

На практике выполнимость условия (4.23) зависит от конкретных условий эксперимента (экспериментальной методики, размера образца и свойств материала) [76; 77].

Для оценки времени нестационарного периода роста в сравнении с полным временем кристаллизации всего образца рассмотрим одномерную задачу Стефана о затвердевании переохлажденного расплава в полубесконечной области. Решение этой задачи приводится в работе [78] в виде

$$X_{sl} = 2\lambda_0(D_T t)^{1/2}, \quad (4.24)$$

где X_{sl} - это толщина затвердевшего слоя и множитель λ_0 определяется как

$$\lambda_0 \exp(\lambda_0^2) \operatorname{erfc}(\lambda_0) = \pi^{1/2} \Delta T / T_Q. \quad (4.25)$$

Выразим время кристаллизации t_s , как функцию толщины затвердевшего слоя X_{sl} из уравнений (4.24) и (4.25):

$$t_s = \frac{1}{D_T} \left(\frac{X_{sl}}{2\lambda_0} \right)^2. \quad (4.26)$$

Решая систему уравнений (4.24) - (4.26) найдем зависимость времени затвердевания t_s от переохлаждения ΔT . После этого мы можем сравнить полученную зависимость $t_s(\Delta T)$ с функцией $t_n(\Delta T)$, задаваемой уравнениями (4.20), (4.21) и (4.22). На рисунке 4.3 показано сравнение полученных зависимостей времени нестационарного периода и времени полного затвердевания образца от переохлаждения, для двух фиксированных значений толщины закристаллизовавшегося

слоя: $X_{sl} = 0.5$ м и $X_{sl} = 1.0$ м. Расчеты были выполнены для изолированного дендрита никеля, растущего из переохлажденного беспримесного расплава. Как видно из рисунка 4.3 (а), время нестационарной стадии t_n резко уменьшается от $t_n = 10^8$ с до очень малых значений в достаточно небольшом интервале переохлаждений $2 < \Delta T(K) < 8$. Такое поведение как качественно, так и количественно согласуется с аналитическим решением, полученным в приближении постоянной кривизны (4.12). Также из анализа кривых на графике 4.3 (а), следует, что достижимость стационарного роста при кристаллизации зависит от размера исследуемого образца, поскольку при переохлаждении $\Delta T < 4$ К и размере образца $X_{sl} = 0.5$ м нарушается условие стационарного роста (4.23). В то время как при увеличении размеров образца приближение стационарного роста может применяться при любых значениях переохлаждения. Обращаясь к рисунку 4.3 (б), заметим, что время нестационарной стадии будет в несколько раз меньше, чем время затвердевания всего образца, при увеличении переохлаждения, $60 < \Delta T(K) < 120$. Последний результат может вызвать сомнения, поскольку мы использовали зависимость времени от скорости из работы [68], полученную для малых переохлаждений. Для исследований областей больших переохлаждений необходимо получить численно, экспериментально или теоретически скорость роста, как функцию времени, аналогично использованному уравнению (4.15) и модифицированный критерий, вместо (4.17) для произвольных значений переохлаждения.

В данной главе получены оценки времени нестационарной стадии роста дендритной кристаллизации, которые позволяют определить область применимости модели стационарного роста кристалла. Полученное из уравнения годографа (модифицированного уравнения Гиббса-Томсона, зависящего от скорости и ускорения поверхности раздела фаз) [16] и отборного соотношения

[28; 67], аналитическое решение показывает, что нестационарный период дендритного роста существенно уменьшается при возрастании переохлаждения и, соответственно, скорости движения поверхности фазового перехода. Такая тенденция количественно подтверждается полной моделью дендритного роста, включающей в себя анизотропную зависимость скорости роста от времени из работы [68], баланс переохлаждений и решение уравнения годографа. Эти три уравнения позволяют нам найти три величины: радиус вершины дендрита, его скорость роста и время нестационарного периода. В частности, представленная модель показывает, что время нестационарной стадии уменьшается от $t_n = 10^7$ с до близких к нулю значений в малом интервале переохлаждений $0 < \Delta T < 30$ К. Такой характер t_n качественно согласуется с результатом, полученным в работе [70], авторы которой показали, что увеличение переохлаждения приводит к уменьшению времени нестационарного периода в несколько раз. Также полученное время нестационарного периода дает возможность оценить количественно возможность применения модели стационарного роста дендрита, при известных экспериментальных параметрах, таких как размер образца и переохлаждение.

Перспективным является расширение предложенной модели на случай термо-химического дендритного роста из раствора. Длительность нестационарного периода в растворах, где добавляется градиент концентрации, ожидается большей, чем для чистых, безпримесных расплавов при одинаковых значениях общего переохлаждения системы, поскольку, обычно добавление примеси уменьшает скорость движения поверхности фазового перехода [75; 79] и, таким образом, примесь должна увеличивать время нестационарной стадии.

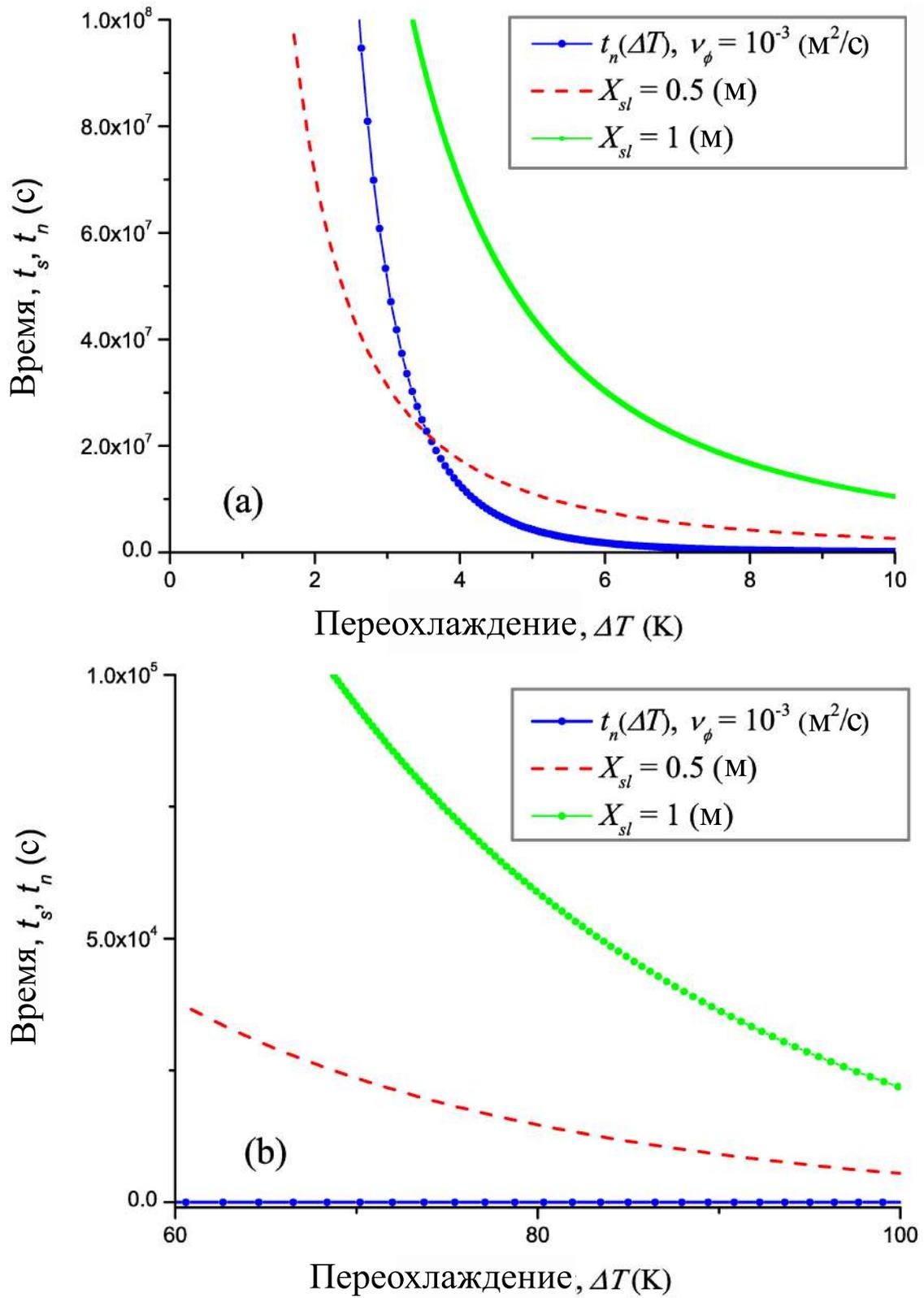


Рисунок 4.3 — Время нестационарного периода t_n и время затвердевания образца в целом t_s в зависимости от переохлаждения ΔT .

4.4 Оценка времени нестационарного периода роста для вторичных ветвей дендрита

В дендритной кристаллизации можно выделить две главные стадии: первая связана с движением вершины дендрита вглубь расплава, что приводит к формированию главного ствола, вторая характеризуется формированием и развитием вторичных и третичных боковых ветвей, которые и определяют общий каркас растущего дендрита. Отметим, что многие свойства материалов сильно зависят от расстояния между вторичными ветвями дендритов. Учитывая это, оценим время нестационарности вторичных ветвей дендритов в условиях медленной и быстрой кристаллизации для двумерного случая.

Уравнение (4.22) можно переписать в виде

$$V(t) \propto A_v(t) \exp(-A_m t / \tau_T). \quad (4.27)$$

Здесь $A_v(t)$ - амплитуда, зависящая от времени t , A_m - множитель, зависящий от параметров модели, τ_T - время релаксации теплового дендрита к стационарному режиму роста. Будем рассматривать симметричный рост дендритных кристаллов в положительном направлении оси z . Ради удобства будем измерять все длины в единицах ρ а время в единицах ρ/V .

Отметим, что поверхность дендрита описывается параболой Иванцова [14; 17; 36; 80]

$$\zeta_{iv} = -\frac{x^2}{2} \quad (4.28)$$

при нулевом поверхностном натяжении.

Необходимо видоизменить это решение с помощью введения коррекционной функции $\zeta_0(x)$ при ненулевом поверхностном натяжении. В результате,

стационарное решение $\zeta_{iv} + \zeta_0(x)$ будет иметь место, если выполняется критерий отбора

$$\sigma^* = \frac{d_0}{\rho P_T} = \frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V} = \frac{d_0 V}{2D_T P_T^2} \quad (4.29)$$

устойчивой моды кристаллизации дендрита, который определяется из теории микроскопической разрешимости [3; 28; 29; 67; 81–83]. Чтобы определить действительное время релаксации параболической поверхности дендрита к стационарному росту, введем малую зависящую от времени коррекционную поправку $\zeta_1(x, t)$ к стационарному решению и представим поверхностную функцию $\zeta(x, t)$ для вторичных ветвей в виде

$$\zeta(x, t) = \zeta_{iv} + \zeta_0(x) + \zeta_1(x, t). \quad (4.30)$$

Зависящая от времени поправка была определена в работе [35] на основе ВКБ (WKB) метода

$$\zeta_1(x, t) = f(2z)^{1/8} \sigma^{*1/4} \operatorname{Im} \left(\exp \left(\frac{(2z)^{1/4}}{c^3 \sqrt{\sigma^*}} \left(1 - i \frac{z-t}{\sqrt{2z}} \right)^{3/2} \right) \right), \quad (4.31)$$

где $c = \sqrt{3/2}$, $z = x^2/2$, f – константа порядка единицы. Возводя комплексное выражение $1 - i(z-t)/\sqrt{2z}$ в степень $3/2$, разделяя вещественную и мнимую части соотношения (4.31) и вводя безразмерные переменные

$$\tau = \frac{\rho t}{V}, \quad \xi = x\rho, \quad (4.32)$$

получим

$$\zeta_1(x, t) = A \exp \left\{ - \left[(\beta\delta)^{4/3} + \left(\frac{(\beta\delta)^{2/3}}{2} - \frac{\tau}{\tau_T} \right)^2 \right]^{3/4} \right\}, \quad (4.33)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\tau_T = \frac{\rho}{V(\beta\delta)^{2/3}}, \quad \beta = \frac{\sqrt{\xi}}{c^3 \sqrt{\rho\sigma^*}}, \quad \alpha = \frac{\xi}{2\rho} - \frac{V\tau}{\xi}, \quad \delta = |\cos(\varphi/2)|, \quad (4.34)$$

$$A = f \left(\frac{\xi\sigma^*}{\rho} \right)^{1/4} \sin [\beta \sin(\varphi/2)], \quad \varphi = \arctan \left(\frac{\alpha^2 - 3}{1 - 3\alpha^2} \right).$$

Для определения зависимости от ростового числа Пекле выразим скорость вершины дендрита из критерия микроскопической разрешимости, выведенного для произвольных чисел Пекле в статьях [3; 28; 67]

$$V(P_T) = \frac{2D_T \alpha_d^{7/4} \sigma_0 P_T^2}{d_0 (1 + a_1 P_T \sqrt{\alpha_d})^2}. \quad (4.35)$$

Далее, рассматривая окрестность вершины дендрита ($\xi \sim \rho$) и учитывая формулы (4.34), получим

$$\tau_T \approx \frac{2D_T P_T c^2}{\delta^{2/3} (V(P_T))^2} \left(\frac{d_0 V(P_T)}{2D_T P_T^2} \right)^{1/3}. \quad (4.36)$$

Константы, входящие в выражение (4.36), оцениваются таким образом: $\delta \approx 0.738$, $\alpha \approx 1/2$. Такие оценки справедливы для теплового дендрита с параметрами: время релаксации $\tau_T \approx 10^{-10} \dots 10^{-7}$ с, координата $\xi \approx \rho \approx 10^{-6}$ м, скорость роста $V \leq 10^{-2}$ м/с. Учитывая это, из формул (4.34) имеем $\alpha \approx 1/2 - V\tau/\rho$, $V\tau/\rho \leq 10^{-3} \ll 1/2$. Выражение (4.36) определяет время релаксации в зависимости от ростового числа Пекле P_T . Эта зависимость вместе с зависимостью для скорости $V(P_T)$ задаваемой формулой (4.35), позволяет получить оценку времени релаксации к стационарному сценарию дендритного роста. На рис. 4.4 приведены расчетные данные времен нестационарности для сукцинонитрила (SCN) и никеля (Ni) по данным работ [32; 71–73]. Построенные по формулам (4.35) и (4.36) зависимости иллюстрируют убывание времени нестационарности с ростом числа Пекле. При этом возрастание числа Пекле приводит к уменьшению времени выхода на стационар. Относительно большие продолжительности нестационарного периода роста вторичных ветвей дендрита наблюдаются для низкоскоростной кристаллизации при малых числах Пекле. В целом, результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что рост вторичных ветвей дендритов можно практически всегда считать стационарным (в случаях низкоскоростной, умеренной и высокоскоростной кристаллизации).

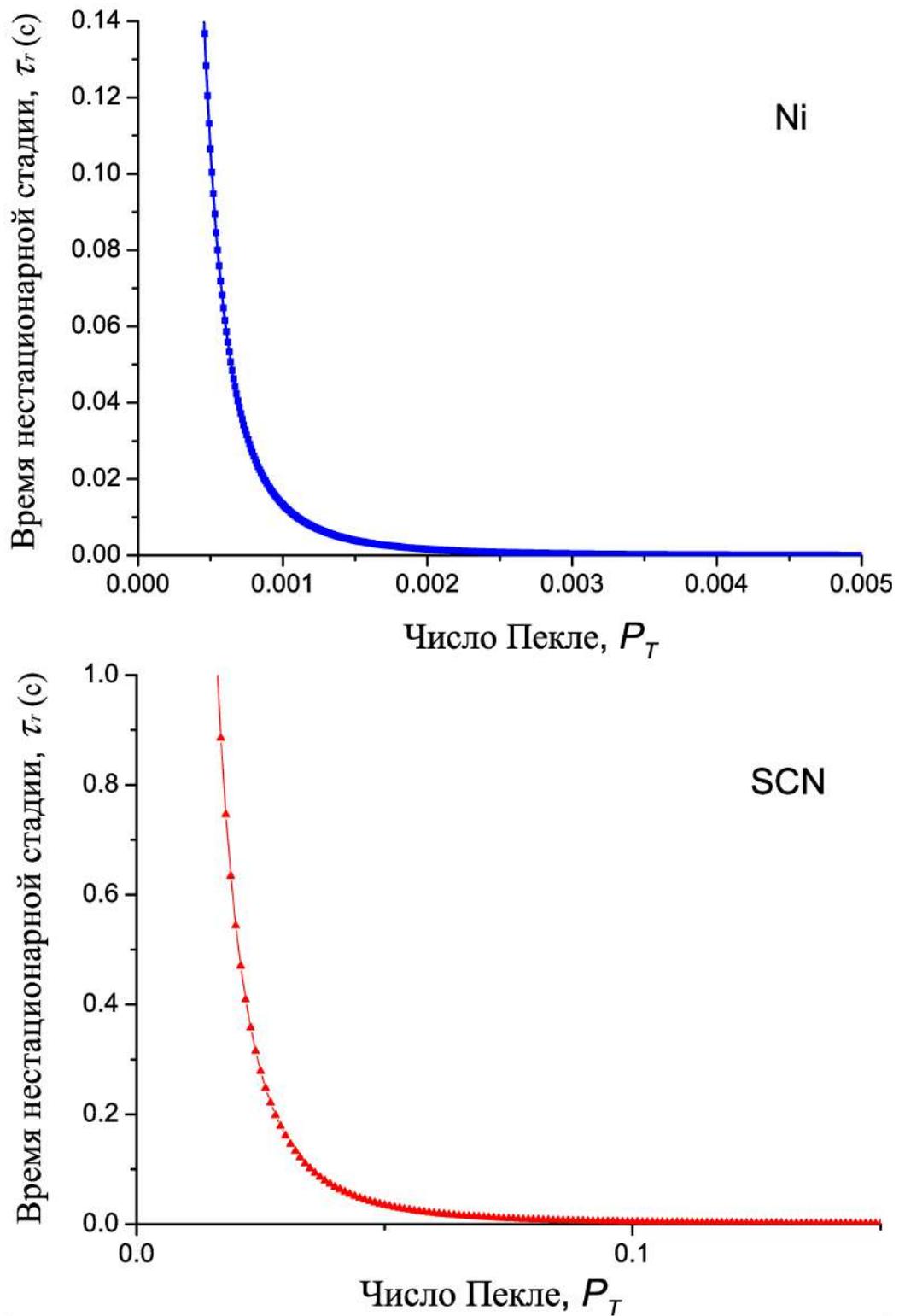


Рисунок 4.4 — Зависимость времени нестационарности τ_T от теплового числа Пекле $P_T = \rho V / (2D_T)$ для сукцинонитрила и никеля.

4.5 Выводы по главе 4

1. Аналитически получена зависимость скорости роста от времени для начальной, нестационарной стадии дендритного роста, в приближении постоянной формы дендрита.
2. Для малых переохлаждений получено время нестационарной стадии роста, зависящее от переохлаждения, которое позволяет уточнить границы применимости теории стационарной кристаллизации.
3. Представлено сравнение времени нестационарной стадии роста и времени полного затвердевания всего образца.
4. Показано, что достижение постоянной скорости роста не является безусловным и определяется переохлаждением и размерами кристаллизующейся системы.
5. Получены оценки времени нестационарного периода роста для вторичных ветвей дендрита.

Заключение

В диссертации проводится физико-математическое моделирование дендритной кристаллизации. Развито теоретическое описание роста дендрита, имеющего неосесимметричную форму, найдены характерные параметры вершины такого дендрита. Проанализирована функция формы дендритной поверхности в пределе больших чисел Пекле. Исследована стадия нестационарного роста дендрита, найдены выходящие на стационарное значение зависимости скорости роста от времени. Получены оценки длительности нестационарного периода роста, определяющиеся переохлаждением жидкого расплава, как для вершины дендрита, так и для его вторичных ветвей.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Методом граничных интегралов рассчитаны поля температуры и концентрации примеси вокруг дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида, как для малых, так и для больших скоростей роста. Найдено общее переохлаждение, реализующееся на поверхности неизотермического дендрита, растущего в бинарной системе. Полученные решения допускают предельные переходы к ранее известным. Показано, что для дендрита, растущего в форме параболоида вращения в набегающем потоке жидкой фазы, температура на оси симметрии убывает заметно медленнее, чем для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида.
2. Предложен полуэмпирический метод получения отборного соотношения для неосесимметричных форм дендритов. Для определения трех неизвестных характеристик вершины дендрита, растущего в

форме эллиптического параболоида (скорости роста и средней кривизны поверхности, в которую входят два радиуса вписанных плоских окружностей), предлагается использовать три уравнения: баланс переохлаждений, критерий отбора устойчивой скорости в одной из плоскостей и соотношение радиусов вписанных окружностей. Поскольку растущий с постоянной скоростью дендрит сохраняет свою форму, отношение радиусов вписанных окружностей также должно быть константой.

3. Найдена асимптотика формы поверхности дендритов, растущих при высоких переохлаждениях. Оценка слагаемых общего уравнения, полученного методом граничных интегралов, показала, что при возрастании термического и концентрационного чисел Пекле интегральные вклады, зависящие от формы поверхности, стремятся к нулю. В таком случае форма поверхности определяется термодинамическим условием равновесия на границе раздела фаз. Если поверхностная энергия изотропна, то дендрит приобретает сферическую форму. Анизотропия поверхностной энергии искажает сферические формы в соответствии с симметрией растущего кристалла.
4. Проведено численное моделирование формы поверхности дендритов, растущих при высоких переохлаждениях и сравнение с асимптотическим приближением.
5. Получена оценка времени нестационарной стадии роста вершины дендрита, а также его вторичных ветвей. Из модифицированного уравнения Гиббса-Томсона, учитывающего зависимость температуры поверхности от кривизны, поверхностной энергии, скорости и ускорения роста дендрита, аналитически рассчитана зависимость скорости роста от времени,

при фиксированной (не зависящей от переохлаждения) кривизне. Для малых чисел Пекле выведена зависимость времени нестационарной стадии от переохлаждения. Показано, что полученные значения продолжительности нестационарного периода роста дендрита могут быть меньше общего времени затвердевания всего образца.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования роста неосесимметричных дендритов. В дальнейшем планируется получить трехмерный неосесимметричный критерий отбора из микроскопического условия разрешимости. Теория нестационарного роста беспримесных дендритов из однокомпонентного расплава может быть дополнена также рассмотрением случая роста сплавного дендрита из бинарного (многокомпонентного) раствора.

Список основных сокращений и условных обозначений

C	концентрация примеси
c_p	удельная теплоемкость при постоянном давлении
D_C	коэффициент диффузии
D_T	коэффициент температуропроводности
d_c	анизотропная капиллярная длина
K	средняя кривизна поверхности кристалла
k_0	химический коэффициент сегрегации
m	равновесный коэффициент наклона линии ликвидуса
n	единичный вектор нормали к поверхности дендрита
Q	удельная скрытая теплота плавления
T	температура
T_0	температура кристаллизации чистого материала
t	время
V	скорость роста
V_D	скорость диффузии в жидкой фазе
x, y, z	декартовы прямоугольные координаты

Греческие символы:

β	анизотропный коэффициент кинетики роста
γ	анизотропный коэффициент кинетики роста
ζ	поверхностная функция
θ	угол между нормалью к поверхности и предпочтительным направлением роста
ΔC	пресыщение
ΔG	изобарно - изотермический потенциал

ΔT переохлаждение

ρ диаметр вершины дендрита

ξ, η, φ параболоидальные ортогональные координаты

Список литературы

1. *Гудиллин Е. А., Елисеев А. А.* Процессы кристаллизации в химическом материаловедении: метод. разработка к курсу лекций “функциональные материалы”. — М. : МГУ, 2006. — 90 с.
2. *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. — М. : Мир, 1967. — 170 с.
3. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Thermo-solutal and kinetic regimes of an anisotropic dendrite growing under forced convective flow // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 17. — P. 19149—19161.
4. *Horvay G., Cahn J. W.* Dendritic and spheroidal growth // *Acta Metall.* — 1961. — Vol. 9. — P. 695—705.
5. *Galenko P. K., Danilov D. A.* Steady-state shapes of growing crystals in the field of local nonequilibrium diffusion // *Phys. Lett. A.* — 2000. — Vol. 272. — P. 207—217.
6. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. — 5-е изд. — М. : Наука, 1977. — 742 с.
7. *Brener E. A., Mel'nikov V. I.* Two-dimensional dendritic growth at arbitrary Peclet number // *J. Phys. France.* — 1990. — Vol. 51. — P. 157—166.
8. Современная кристаллография в 4 т. / А. А. Чернов [и др.]. — М. : Наука, 1980. — 407 с. — 3 т.
9. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Selected mode of dendritic growth with n-fold symmetry in the presence of a forced flow // *EPL (Europhys. Lett.)* — 2017. — Vol. 119. — P. 16001.

10. *Иванцов Г. П.* Температурное поле вокруг шарообразного, цилиндрического и иглообразного кристалла, растущего в переохлажденном расплаве // ДАН СССР. — 1947. — Т. 58. — С. 567—569.
11. *Ivantsov G. P.* On a growth of spherical and needle-like crystals of a binary alloy // Dokl. Akad. Nauk SSSR. — 1952. — Т. 83. — С. 573—575.
12. *Pelcé P.* Dynamics of curved fronts (Ed.) — Boston : Academic Press, 1988.
13. *Kurz W., Fisher R.* Fundamentals of solidification. — 4th ed. — Aedermannsdorf : Tr. Tec., 1998. — 376 p.
14. *Galenko P. K., Danilov D. A., Alexandrov D. V.* Solute redistribution around crystal shapes growing under hyperbolic mass transport // Int. J. Heat Mass Trans. — 2015. — Vol. 89. — P. 1054—1060.
15. *Соболев С. Л.* Сравнительное исследование захвата примеси и изменения свободной энергии Гиббса в зоне фазового превращения при локально-неравновесном затвердевании бинарных расплавов // ЖЭТФ. — 2017. — Т. 151. — С. 538—549.
16. *Salhoumi A., Galenko P. K.* Gibbs-Thomson condition for the rapidly moving interface in a binary system // Phys. A. — 2016. — Vol. 447. — P. 161—171.
17. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Boundary integral approach for propagating interfaces in a binary non-isothermal mixture // Physica A. — 2017. — Vol. 469. — P. 420—428.
18. *Langer J. S., Turski L. A.* Studies in the theory of interface stability - I. Stationary symmetric model // Acta Metall. — 1977. — Vol. 25. — P. 1113—1119.
19. *Langer J. S.* Studies in the theory of interface stability - II. Moving symmetric model // Acta Metall. — 1977. — Vol. 25. — P. 1121—1137.

20. *Nash G. E.* Capillary-limited, steady state dendritic growth, Part I. Theoretical development // NRL Report. — 1974. — P. 7679.
21. *Nash G. E., Glicksman M. E.* Capillary-limited steady-state dendritic growth — I. Theoretical development // Acta Metall. — 1974. — Vol. 22. — P. 1283—1290.
22. *Грдштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — 4-е изд. — М. : Физматгиз, 1963. — 1108 с.
23. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // Acta Materialia. — 2017. — Vol. 137. — P. 64—70.
24. *Морс Ф. М., Фермбах Г.* Методы теоретической физики, т.1. — М. : Издательство иностранной литературы, 1958. — 932 с.
25. *Шибков А. А., Желтов М. А.* Физика и геометрия неравновесного роста // Вестник ТГУ. — 2000. — Т. 5. — С. 558—566.
26. *Бренер Е. А., Есипов С. Э., Мельников В. И.* Спектр скоростей роста изолированного дендрита // Письма в ЖЭТФ. — 1987. — Т. 45, № 12. — С. 595—597.
27. *Bouissou P., Pelce P.* Effect of a forced flow on dendritic growth // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 40, no. 11. — P. 6673—6680.
28. *Александров Д. В., Галенко П. К.* Дендритный рост с вынужденной конвекцией: методы анализа и экспериментальные тесты // УФН. — 2014. — Т. 184, № 8. — С. 833—850.
29. *Pelce P., Bensimon D.* Theory of dendrite dynamics // Nucl. Phys. B. — 1987. — Vol. 2. — P. 259—270.

30. *Alexandrov D. V., Galenko P. K., V. T. L.* Thermo-solutal and kinetic modes of stable dendritic growth with different symmetries of crystalline anisotropy in the presence of convection // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2017. — Vol. 376. — P. 20170215.
31. *Brener E. A.* Effects of surface energy and kinetics on the growth of needle-like dendrites // *J. Crystal Growth.* — 1990. — Vol. 99. — P. 165—170.
32. Dendritic growth tip velocities and radii of curvature in microgravity / M. B. Koss [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1999. — Vol. 30A. — P. 3177—3190.
33. *Herlach D. M.* Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts // *Metals.* — 2014. — June. — Vol. 4. — P. 196—234.
34. *Barbieri A., Hong D. C., Langer J. S.* Velocity selection in the symmetric model of dendritic crystal growth // *Phys. Rev. A.* — 1987. — Vol. 35. — P. 1802—1808.
35. *Barber M. N., Barbieri A., Langer J. S.* Dynamics of dendritic sidebranching in the two-dimensional symmetric model of solidification // *Phys. Rev. A.* — 1987. — Vol. 36, no. 7. — P. 3340—3349.
36. *Pelce P., Pomeau Y.* Dendrites in the small undercooling limit // *Stud. Appl. Math.* — 1986. — Vol. 74, no. 3. — P. 245—258.
37. *Tanveer S.* Analytic theory for the selection of a two-dimensional needle crystal at arbitrary Peclet number // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 40. — P. 4756—4769.
38. *Yoshikazu T., Akio S., Seiji O.* Ice crystal growth in supercooled solution // *Int. J. of Refrigeration.* — 2002. — Vol. 25. — P. 218—225.

39. *Glicksman M. E.* Mechanism of dendritic branching // Metall. Mater. Trans. A. — 2012. — Feb. — Vol. 43A. — P. 391–404.
40. *Glicksman M. E., Schaefer R. J., Ayers J. D.* Dendritic growth – A test of theory // Metall. Trans. A. — 1976. — Vol. 7. — P. 1747–1759.
41. *Huang S.-C., Glicksman M. E.* Overview 12: Fundamentals of dendritic solidification - II development of sidebranch structure // Acta Metall. — 1981. — Vol. 29. — P. 717–734.
42. *Galenko P. K., Alexandrov D. V., Titova E. A.* The boundary integral theory for slow and rapid curved solid/liquid interfaces propagating into binary systems // Phil. Trans. R. Soc. A. — 2018. — Vol. 376. — P. 20170218.
43. *McFadden G. B., Coriell S. R., Sekerka R. F.* Analytic solution for a non-axisymmetric isothermal dendrite // J. Cryst. Growth. — 2000. — Vol. 208. — P. 726–745.
44. *Titova E. A., Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Boundary integral approach for elliptical dendritic paraboloid as a form of growing crystals // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — Vol. 192. — P. 012025.
45. *Ananth R., Gill W. N.* Dendritic growth of an elliptical paraboloid with forced convection // J. Fluid Mech. — 1989. — Vol. 208. — P. 575–593.
46. Crystal growth experiments of ice in Kibo of ISS / I. Yoshizaki [et al.] // Microgravity Sci. Technol. — 2012. — Vol. 24. — P. 245–253.
47. Crossover from diffusion-limited to kinetics-limited growth of ice crystals / A. A. Shibkov [et al.] // J. Crystal Growth. — 2005. — Vol. 285. — P. 215–227.
48. *Worster M. G., Jones D. W. R.* Sea-ice thermodynamics and brine drainage // Phil. Trans. R. Soc. A. — 2015. — Vol. 373. — P. 20140166.

49. Crystal growth experiments of ice in Kibo of ISS / Y. Furukawa [et al.] // Int. J. Microgravity Sci. Appl. — 2014. — Vol. 31. — P. 93–99.
50. *Adams C., French D., Kingery W.* Solidification of sea ice // J. Glaciol. — 1960. — Vol. 3. — P. 745–761.
51. *Ben Amar M., Brener E. A.* Theory of pattern selection in three-dimensional nonaxisymmetric dendritic growth // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 71, no. 4. — P. 157–166.
52. *Titova E. A., Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Thermo-solutal growth of a dendritic crystal in the form of an elliptical paraboloid with forced convection // J. Cryst. Growth. — 2020. — Vol. 531. — P. 125319.
53. *Титова Е. А., Александров Д. В., Галенко П. К.* Исследование роста дендритного кристалла в форме эллиптического параболоида методом граничных интегральных уравнений // Расплавы. — 2018. — Т. 3. — С. 312–319.
54. *Федорюк М. В.* Асимптотика: Интегралы и ряды. — М. : Наука, 1987. — 544 с.
55. Nonequilibrium solidification in undercooled $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{55}$ melts / H. Hartmann [et al.] // J. Appl. Phys. — 2008. — Vol. 103. — P. 073509-1-9.
56. *Alexandrov D. V., Titova E. A., Galenko P. K.* A shape of dendritic tips at high Péclet numbers // J. Cryst. Growth. — 2019. — Vol. 515. — P. 44–47.
57. *Karma A., Rappel W.-J.* Phase-field model of dendritic sidebranching with thermal noise // Phys. Rev. E. — 1999. — Vol. 60. — P. 3614–3625.
58. *Titova E. A.* 2D Dendrite shape in the large chemical Péclet number limit // AIP Conference Proceedings. — 2018. — Vol. 2015. — P. 020102.

59. *Titova E. A.* 3D Dendrite shape in the large chemical Péclet number limit in the case of rotational symmetry // AIP Conference Proceedings. — 2019. — Vol. 2174. — P. 020176.
60. *Ben Amar M., Pomeau Y.* Theory of dendritic growth in a weakly undercooled melt // Europhys. Lett. — 1986. — Vol. 2, no. 4. — P. 307—314.
61. *Ovsienko D. E., Alfintsev G. A., Maslov V. V.* Kinetics and shape of crystal growth from melt for substances with low L/kT values // J. Crystal Growth. — 1974. — Vol. 26. — P. 233—238.
62. Molecular-dynamics study of solid/liquid interface migration in fcc metals / M. I. Mendeleev [et al.] // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. — 2010. — Vol. 18. — P. 074002.
63. Kinetic phase field parameters for the Cu-Ni system derived from atomistic computations / J. J. Hoyt [et al.] // Acta Mater. — 1999. — Vol. 47. — P. 3181—3187.
64. *Salhoumi A., Galenko P. K.* Analysis of interface kinetics: solutions of the Gibbs-Thomson-type equation and of the kinetic rate theory // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — Vol. 192. — P. 012014.
65. *Barbieri A., Langer J. S.* Predictions of dendritic growth rates in the linearized solvability theory // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 39. — P. 5314—5325.
66. *Ben Amar M., Pelcé P.* Impurity effect on dendritic growth // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 39. — P. 4263—4269.
67. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Selection criterion of stable dendritic growth at arbitrary Peclet numbers with convection // Phys. Rev. E. — 2013. — Vol. 87. — P. 062403.

68. *Almgren R., Dai W. S., Hakim V.* Scaling behavior in anisotropic Hele-Shaw flow // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Nov. — Vol. 71, no. 21. — P. 201—213.
69. *Титова Е. А., Александров Д. В., Галенко П. К.* О времени нестационарности роста первичных дендритов // *Вестник УдГУ.* — 2016. — Т. 26. — С. 439—444.
70. *Galenko P. K., Danilov D. A.* Selection of the dynamically stable regime of rapid solidification front motion in an isothermal binary alloy // *J. Cryst. Growth.* — 2000. — Vol. 216. — P. 512—536.
71. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren [et al.] // *Metals Park, Ohio, AMS.* — 1973. — P. 1419—1421.
72. Dendritic solidification and fragmentation in undercooled Ni-Zr alloys / P. K. Galenko [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2007. — Vol. 449—451. — P. 649—653.
73. Modeling of convection, temperature distribution and dendritic growth in glass-fluxed nickel melts / J. Gao [et al.] // *J. Cryst. Growth.* — 2017. — Vol. 471. — P. 66—72.
74. *Titova E. A., Galenko P. K., Alexandrov D. V.* Method of evaluation for the non-stationary period of primary dendritic crystallization // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* — 2019. — Vol. 26. — P. 176—181.
75. *Kazak O. V., Galenko P. K., Alexandrov D. V.* Influence of tiny amounts of impurity on dendritic growth in undercooled melts // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* — 2017. — Vol. 192. — P. 012030.
76. *Feuerbacher B.* Phase formation in metastable solidification of metals // *Mater. Sci. Eng. Rep.* — 1989. — Vol. 40. — P. 1—40.

77. *Lavernia E. J., Srivatsan T. S.* The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications // *J. Mater. Sci.* — 2010. — Vol. 45. — P. 287—325.
78. *Carslaw H. S., Jaeger J. C.* Conduction of Heats in Solids. — 2nd ed. — Oxford : Clarendon Press, 1986. — 522 p.
79. *Herlach D. M., Galenko P. K.* Rapid solidifications: in situ diagnostics and theoretical modelling // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2007. — Vol. 34—41. — P. 449—451.
80. *Langer J. S.* Instabilities and pattern formation in crystal growth // *Rev. Mod. Phys.* — 1980. — Vol. 52. — P. 1—28.
81. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy / P. K. Galenko [et al.] // *J. Cryst. Growth.* — 2017. — Vol. 457. — P. 349—355.
82. *Alexandrov D. V., Danilov D. A., Galenko P. K.* Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2016. — Vol. 101. — P. 789—799.
83. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Selection criterion for the growing dendritic tip at the inner core boundary // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2013. — Vol. 46. — P. 195101.