

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

**Титова Екатерина Александровна**

**ДИНАМИКА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В  
ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ:  
ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ**

01.04.14 — Теплофизика и теоретическая теплотехника

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2020

Работа выполнена на кафедре теоретической и математической физики Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Александров Дмитрий Валерьевич**

Официальные оппоненты: **Попель Петр Станиславович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет», г. Екатеринбург,  
профессор кафедры физики, технологии и методики обучения физике и технологии;

**Мелких Алексей Вениаминович**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
профессор кафедры технической физики;

**Лебедев Владимир Геннадьевич**,  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск,  
заведующий кафедрой теоретической физики.

Защита состоится «23» октября 2020 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 650002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=1260>.  
Автореферат разослан            сентября 2020 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Процессы кристаллизации возникают в различных областях: от металлургического производства до геологии и метеорологии. Когда металлическая 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 и усталостным свойствам 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. Чтобы решить эту задачу необходимо понять связь структуры образующейся твердой фазы с внешними, контролируемыми условиями, 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. Данный метод основывается на том, чтобы для описания температурного и концентрационного поля, порожденных распределением источников (подвижная поверхность фазового перехода выделяет скрытую теплоту и примесь в процессе затвердевания), подсчитывать эффект от каждой элементарной части источника, задаваемый функцией Грина и затем брать 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.

**Степень разработанности темы исследования.** 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 найти устойчивую скорость роста. В двумерном случае роста параболического дендрита известно как численное так и аналитическое решение задачи отбора скорости, 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. На данный момент в литературе отсутствует общее аналитическое решение задачи отбора скорости для неосесимметричных трехмерных форм дендритов.

Большой интерес представляет теоретическое моделирование формы кристалла при известных значениях переохлаждения и пересыщения расплава. Такая задача решена в пределе малых скоростей роста, полученное решение представляет собой сферу, искаженную наложением анизотропии поверхностной энергии. Для определения устойчивой формы поверхности Маллинс и Секерка предложили накладывать возмущение в виде различных гармоник сферических функций. Также известно, что при увеличении переохлаждения кристаллы принимают дендритную форму, где каждый ствол развитого дендрита имеет форму близкую к параболоиду (аналитическое решение Иванцова - параболоид вращения).

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 трехмерной формы дендрита в пределе больших скоростей роста, показано влияние анизотропии поверхностной энергии.
5. Построена изотропная форма 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.

**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. Исследование формы поверхности дендрита в пределе больших чисел Пекле проведено автором. Аналитическая зависимость скорости роста дендрита от времени, в случае постоянной кривизны получена автором. Обсуждение результатов для опубликования в печати проводилось совместно с соавторами.

Работа и научные публикации выполнены при поддержке проекта РНФ 16-11-10095. Также соискатель благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Уральский математический центр, проект № 075-02-2020-1537/1).

Автор выражает **благодарность** научному руководителю, профессору Уральского федерального университета Александрову Д.В. за помощь в обсуждениях и плодотворную работу.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных работах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, 9 из которых входят в базы данных Web of Science и Scopus. По результатам работы получено 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

## Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна.

В **первой**, обзорной, главе диссертации представлены современные математические модели процессов затвердевания. Рассматривается краевая задача с подвижной границей, используемая для моделирования роста двумерного или трехмерного осесимметричного дендрита, а также ее локально-неравновесная модификация, учитывающая эффект захвата примеси, возникающий при скоростях роста сопоставимых по порядку величины со скоростью диффузии. Приведена полная теория метода граничных интегралов, позволяющего получить общее интегро-дифференциальное уравнение, описывающее поведение любых криволинейных межфазных фронтов. Материал первой главы отмечает место настоящей диссертационной работы в научном поле данной тематики и показывает, что было сделано в этой области другими исследователями.

**Вторая глава** посвящена получению распределений температуры и концентрации примеси в окрестности вершины растущего дендрита, который имеет форму эллиптического параболоида. Из экспериментов известно, что 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 перпендикулярных плоскостях могут отличаться на два порядка.

Область вблизи вершины, до появления вторичных боковых ветвей у неосесимметричных дендритных кристаллов можно аппроксимировать

эллиптическим параболоидом,

$$\frac{x^2}{\omega - b} + \frac{y^2}{\omega + b} = \omega - 2z. \quad (1)$$

В этом случае, температурное поле в окрестности стационарно растущего дендрита может быть записано в виде  $T = T(\omega)$ , где переменная  $\omega$  определяет положение произвольной изотермической поверхности, являющейся эллиптическим параболоидом. Параметр  $b$  определяет соотношение осей эллипса, лежащего в сечении изотермической поверхности,  $\rho$  – средний диаметр вершины эллиптического параболоида. На поверхности растущего дендрита имеем  $\omega = \rho$ . Произвольным образом деформированная межфазная граница кристалл-жидкость движется в направлении оси  $z$ . Метод граничных интегралов в случае стационарного движения фронта дает следующее уравнение:

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

Подставим поверхностную функцию из (1) в стационарные тепловой и концентрационный интегральные вклады  $I_{\zeta}^T$  и  $I_{\zeta}^C$ , вычисляя интегралы, получим

$$I_{\zeta}^T = P_T \sqrt{\omega^2 - b^2} \exp(P_T) G(\omega, P_T), \\ I_{\zeta}^C = P_C \sqrt{\omega^2 - b^2} \exp(P_C) G(\omega, P_C), \quad G(\omega, P) = \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-Py)}{\sqrt{y^2 - b^2}} dy. \quad (3)$$

Тогда распределения температуры и концентрации можно записать в следующем виде:

$$T(\omega) = (T_i - T_{\infty}) \left( \frac{G(\omega, P_T)}{G(P_T, P_T)} - 1 \right), \quad C(\omega) = (C_i - C_{\infty}) \left( \frac{G(\omega, P_C)}{G(P_C, P_C)} - 1 \right).$$

Полученное решение переходит в ранее известное, найденное Хорвеем и Каном для беспримесной задачи<sup>1</sup>, если нормировать уравнение поверхности дендрита (1) на  $P_T$ . При  $b = 0$ , эллиптический параболоид становится параболоидом вращения.

Распределение концентрации при скоростях затвердевания порядка скорости диффузии примеси можно найти, заменяя переменную  $z$  на

<sup>1</sup>Horvay G., Cahn J. W. Acta Metall. (1961), 9 P. 695--705



$z_h = z\sqrt{1 - (V/V_D)^2}$ . Такая замена позволяет из параболического уравнения диффузии примеси, получить гиперболическое уравнение диффузии в подвижной системе координат <sup>2</sup>. Пусть скорость роста будет меньше скорости диффузии примеси, поскольку в противном случае интеграл  $I_{\zeta}^{CH}$  обратится в ноль. Подставляя новую форму поверхности  $\zeta_h$  в стационарный концентрационный гиперболический интеграл  $I_{\zeta}^{CH}$  и вычисляя его, получим

$$I_{\zeta}^{CH} = (1 - k_v(V))C_i P_{Ch} \sqrt{\omega^2 - b^2} \exp(P_{Ch}\omega) \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp(-P_{Ch}t)}{\sqrt{t^2 - b^2}} dt, \quad (4)$$

$$C(\omega) = (C_i - C_{\infty}) \left( \frac{G(\omega, P_{Ch})}{G(P_{Ch}, P_{Ch})} - 1 \right), \quad P_{Ch} = \frac{P_C}{\sqrt{1 - (V/V_D)^2}}.$$

Поскольку дендритный рост возникает при наличии градиентов температуры или концентрации примеси, то в реальных условиях он всегда сопровождается конвективным течением жидкой фазы. В модели этот эффект задавался набегающим потоком жидкого расплава на вершину дендрита. Используя поле скоростей течения жидкого расплава в окрестности дендрита в форме эллиптического параболоида, полученное в работе <sup>3</sup>, найдем распределения температуры и концентрации примеси. Считая поверхность фазового перехода изотермической и имеющей постоянный химический состав, получаем, что температурное и концентрационное поля в расплаве должны определяться единственной координатой  $\omega$ , задающей изотермические поверхности и поверхности одинакового химического состава. Тогда из уравнения теплопроводности и диффузии получим ОДУ второго порядка:

$$\frac{d^2 T}{d\omega^2} + \frac{dT}{d\omega} f(\omega, D_T) = 0, \quad \frac{d^2 C}{d\omega^2} + \frac{dC}{d\omega} f(\omega, D_C) = 0, \quad (5)$$

где функция  $f(\omega, D)$  принимает вид

$$f(\omega, D) = \frac{V}{2D} + \frac{U_{\infty}}{2D} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\omega - b} + \frac{1}{\omega + b} \right) - \frac{U_{\infty}}{2DC_0} \times \left( \frac{2R_1 \left[ \exp\left(-\frac{Re}{2}\right) - \exp\left(-\frac{Re(\omega - b)}{2R_1}\right) \right]}{Re\sqrt{\omega^2 - b^2}} - \int_{\omega}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{Re(\omega_1 - b)}{2R_1}\right) d\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 - b^2}} \right). \quad (6)$$

<sup>2</sup>Galenko P. K., Danilov D. A., Alexandrov D. V. Int. J. Heat Mass Trans. (2015) 89 P. 1054–1060.

<sup>3</sup>Ananth R., Gill W. N. J. Fluid Mech. (1989) 208 P. 575–593.

Распределение тепла и концентрации примеси в жидкой фазе при наличии конвективного движения получаем, решая линейное ОДУ

$$\begin{aligned}\frac{T(\omega) - T_\infty}{T_i - T_\infty} &= \frac{\int_\omega^\infty \exp \left[ - \int_\rho^{\omega_1} f(\omega_2, D_T) d\omega_2 \right] d\omega_1}{I_\infty^{el}(D_T)}, \\ \frac{C(\omega) - C_\infty}{C_i - C_\infty} &= \frac{\int_\omega^\infty \exp \left[ - \int_\rho^{\omega_1} f(\omega_2, D_C) d\omega_2 \right] d\omega_1}{I_\infty^{el}(D_C)}, \\ I_\infty^{el}(D) &= \int_\rho^\infty \exp \left[ - \int_\rho^{\omega_1} f(\omega_2, D) d\omega_2 \right] d\omega_1.\end{aligned}\quad (7)$$

Стационарный рост дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида определяется тремя переменными: скорость роста вершины  $V$  и два радиуса кривизны в двух плоскостях  $(\rho \pm b)/2$ . Зная распределения температуры и концентрации примеси, можно используя термодинамическое условие баланса найти общее переохлаждение на поверхности дендрита, которое примет вид

$$\begin{aligned}T_0 - T_\infty - mC_\infty &= \Delta T_T + \Delta T_C + \frac{2d_0Q}{c_p} \left( \frac{1}{\rho + b} + \frac{1}{\rho - b} \right), \\ \Delta T_T &= T_i - T_\infty = \frac{Q}{c_p} \frac{P_T}{R_1} \exp(P_T + P_f) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_\infty^{el}(D_T), \\ \Delta T_C &= \frac{mC_\infty(1 - k_0)P_C/R_1 \exp(P_C + P_{fc}) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_\infty^{el}(D_C)}{1 - (1 - k_0)P_C/R_1 \exp(P_C + P_{fc}) \sqrt{\rho^2 - b^2} I_\infty^{el}(D_C)}.\end{aligned}\quad (8)$$

Таким образом, требуется еще два уравнения, для определения параметров растущего дендрита. Отборное соотношение, позволяющее выбрать устойчивое решение, отвечающее максимальной скорости, в неосесимметричном трехмерном случае получить пока не удастся, поэтому предлагается использовать двумерный критерий отбора в плоскости с большим радиусом кривизны, который можно записать в следующем виде

$$\begin{aligned}\sigma_n^* &= \frac{2d_0D_T}{(\rho \pm b)^2V} = \frac{\sigma_{0n}(\alpha_d A_n)^{7/n} P}{1 + b_0 \left( \frac{a(Re)U_\infty d_0}{2(\rho \pm b)VP(\alpha_d A_n)^{3/n}} \left( \frac{1}{2} + \frac{D_T}{D_C} \right) \right)^{v_n}}, \\ P &= 1 + \frac{2mC_i(1 - k_0)D_T c_p}{D_C Q}, \quad v_n = \frac{n + 7}{2(n + 3)},\end{aligned}\quad (9)$$

где  $n$  - порядок симметрии. Для замыкания системы использовалось экспериментально определяемое аспектное соотношение. В случае стационарного роста форма поверхности должна сохраняться, а следовательно, и

отношение радиусов кривизны должно быть постоянным. Таким образом, три уравнения: баланс переохлаждений, отборное соотношение в главной плоскости и экспериментально полученное отношение диаметров образующих парабол  $\rho = b(k + 1)/(k - 1)$  определяют три неизвестные  $\rho$ ,  $b$  и  $V$ .

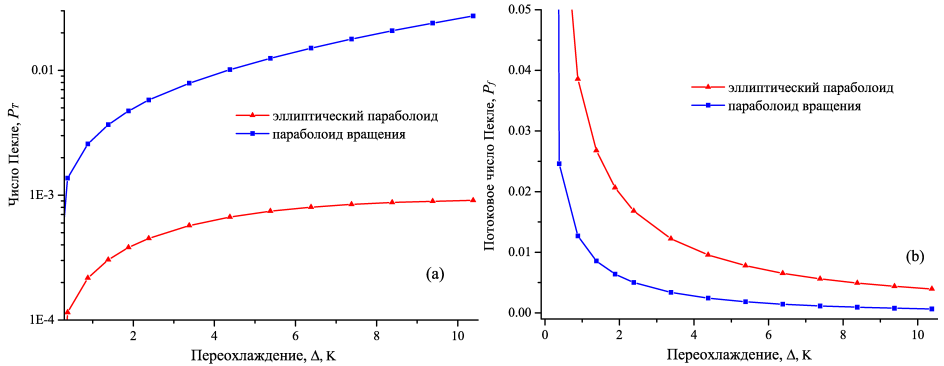


Рис. 1 — Ростовое (а) и потоковое (б) числа Пекле для эллиптического параболоида и параболоида вращения.

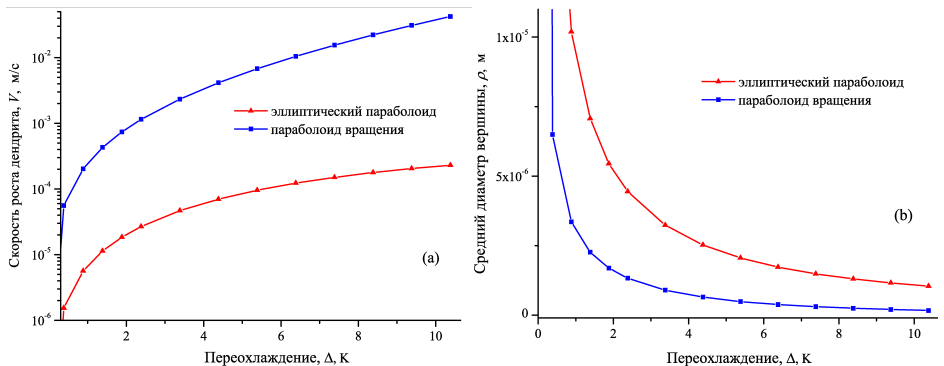


Рис. 2 — Скорость роста (в полулогарифмических координатах) (а) и средний диаметр вершины (б) для дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида и параболоида вращения.

Из рисунков 1 и 2 можно видеть, что при одном, фиксированном, значении переохлаждения, 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 переохлаждением, должен тратиться

на формирование большей поверхности. Отборное соотношение 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 3 показано сравнение представленной теории с экспериментальными данными для системы  $D_2O$  из работы <sup>4</sup>, видно, что наблюдается хорошее согласие.

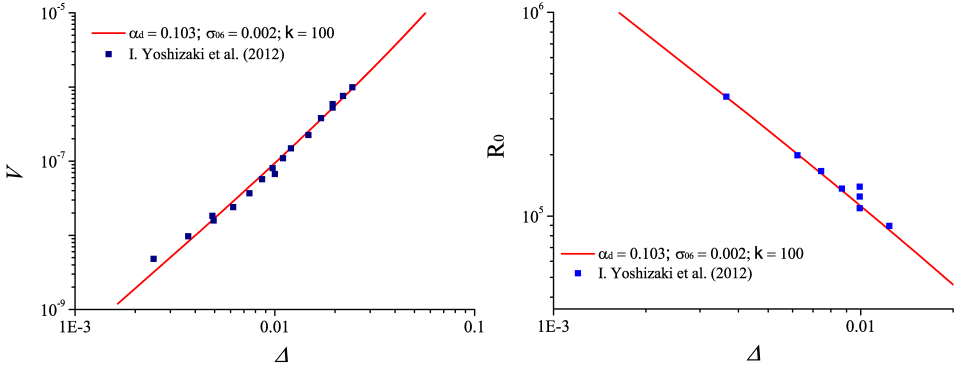


Рис. 3 — Зависимость скорости роста и радиуса вершины дендрита  $D_2O$  от переохлаждения.

**Третья глава** посвящена исследованию формы поверхности дендрита, растущего с постоянной скоростью. Показано, что в пределе больших чисел Пекле поверхность дендрита приближается к окружности (сфере).

Метод граничных интегралов позволяет получить одно интегродифференциальное уравнение, в которое поверхностная функция  $\zeta(x)$  входит явным образом. В случае больших чисел Пекле удастся вычислить асимптотические оценки интегральных вкладов и свести это уравнение к дифференциальному, относительно  $\zeta(x)$ . Рассмотрим высокоскоростной рост двумерного дендрита, вызванный градиентом концентрации примеси. Тогда интегральный вклад имеет следующий вид:

$$I_{\zeta}^{CH} = \frac{P_C(1 - k_v(V))}{\pi\sqrt{1 - P_C\tau_*}} \int_{-\infty}^{\infty} K_0(\mu\sqrt{b_H}) \exp(-\mu(\zeta(x) - \zeta(x_1))) C_i(x_1) dx_1.$$

Здесь  $\mu = P_C/(1 - P_C\tau_*)$  и  $K_0$  - это модифицированная функция Бесселя, для которой существует известное асимптотическое представление, при больших значениях ее аргумента

$$K_0(\mu\sqrt{b_H}) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2\mu\sqrt{b_H}}} \exp(-\mu\sqrt{b_H}), \quad |\mu| \gg 1.$$

<sup>4</sup> I. Yoshizaki [et al.] Microgravity Sci. Technol. (2012) 24 P. 245--253.

Подставляя асимптотическое представление  $K_0$  в интегральный вклад  $I_\zeta^{CH}$ , получим интеграл, асимптотику которого можно вычислить методом Лапласа

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

$$S_C(x, x_1) = \zeta(x_1) - \zeta(x) - \sqrt{\alpha^2(x - x_1)^2 + [\zeta(x) - \zeta(x_1)]^2}, \quad (10)$$

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

где  $x_0$  это точка максимума функции  $S_C(x, x_1)$  по переменной  $x_1$ , при вычислении второй производной  $\partial^2 S_C/\partial x_1^2$  использовано разложение функции  $\zeta$  в ряд Тейлора. Правнивая к нулю первую производную  $\partial S_C/\partial x_1$ , получаем положение точки  $x_0$ ,  $x_0(x) = x$ . В диссертации аналогичным образом вычислен  $I_\zeta^T$ . Подставляя интегральные вклады в граничное интегральное уравнение получим

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

$$I_\zeta^T = \frac{\exp \left( P_T \left( \zeta(x_0) - \zeta(x) - \sqrt{(x - x_0)^2 + [\zeta(x) - \zeta(x_0)]^2} \right) \right)}{\sqrt{\left( \zeta''(x_0) \left( \zeta(x_0) - \zeta(x) - \sqrt{(x - x_0)^2 + [\zeta(x) - \zeta(x_0)]^2} \right) + 1 \right)}}, \quad (11)$$

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

Сравнение численного решения уравнения (11) и окружности, полученной при  $I_\zeta^T = I_\zeta^{CH} = 0$  приведено на рис 4. Видно, что кривые близки, а следовательно, вблизи вершины численное решение совпадает с окружностью. Таким образом, в окрестности точки  $x_0$  двумерные интегралы  $I_\zeta^{CH}$  и  $I_\zeta^T$  стремятся к нулю за счет экспоненты в большой отрицательной степени. Аналогичным образом в работе вычислены трехмерные интегральные вклады и показано, что они также должны быть малы. Отбросим малые вклады от  $I_\zeta^{CH}$  и  $I_\zeta^T$ , при этом уравнение (11) преобразуется к виду

$$K(\zeta) = -\nabla \cdot \left[ \frac{\nabla \zeta}{\sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2}} \right] = B = \frac{\rho}{d(\theta)} \left( \Delta - \beta V + \frac{m_v C_\infty}{T_Q} \right).$$

Выражая поверхностную функцию получим

$$(\zeta(x, y) - \zeta_0)^2 = \frac{4}{B^2} - (2C_x/B - x)^2 - (2C_y/B - y)^2. \quad (12)$$

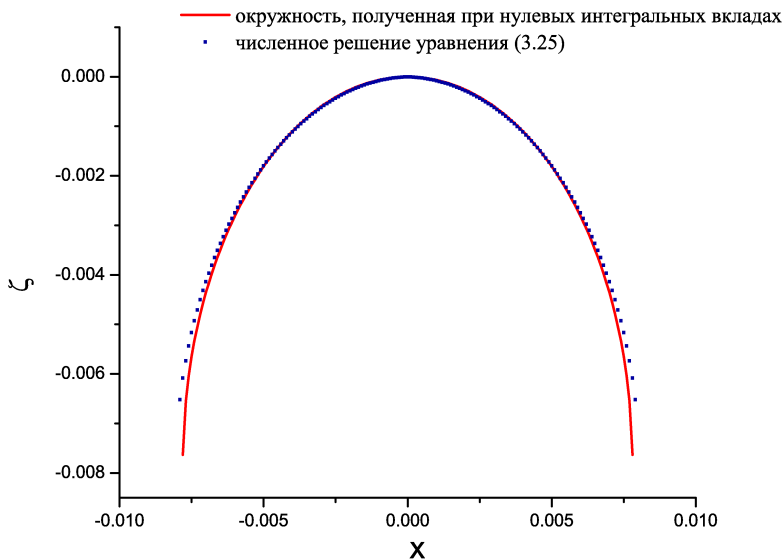


Рис. 4 — Численное решение уравнения (11) и асимптотическое приближение к нему с нулевыми интегральными вкладами.

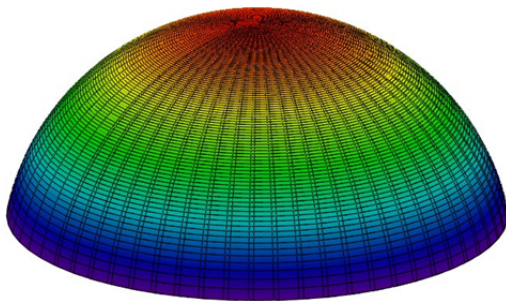


Рис. 5 — Трехмерная поверхность дендрита в окрестности его вершины, полученная вращением численного 2D решения.

Уравнение (12) 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

$$\begin{aligned} d(\theta, \varphi) &= d_0 \{1 - \alpha_d [\cos^4 \theta + \sin^4 \theta (1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)]\}, \\ \beta(\theta, \varphi) &= \beta_0 \{1 - \alpha_\beta [\cos^4 \theta + \sin^4 \theta (1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)]\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Переходя в сферические координаты и выражая радиус кривизны и скорость роста через число Пекле, которое было выбрано и зафиксировано равным единице, удалось построить поверхности, определяемые уравнением (12). Рассчитанные поверхности показаны на рисунке 6. На рисунке

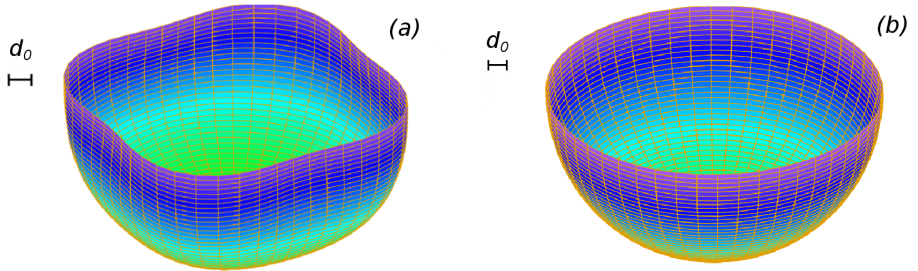


Рис. 6 — Сферическая форма дендрита в окрестности его вершины, моделирование проводилось для сплава  $Ti - Al$  в кинетическом режиме а) поверхность с учетом анизотропии б) поверхность изотропного дендрита.

7 показаны поверхности раздела фаз, полученные в работе <sup>5</sup>. Сравнивая

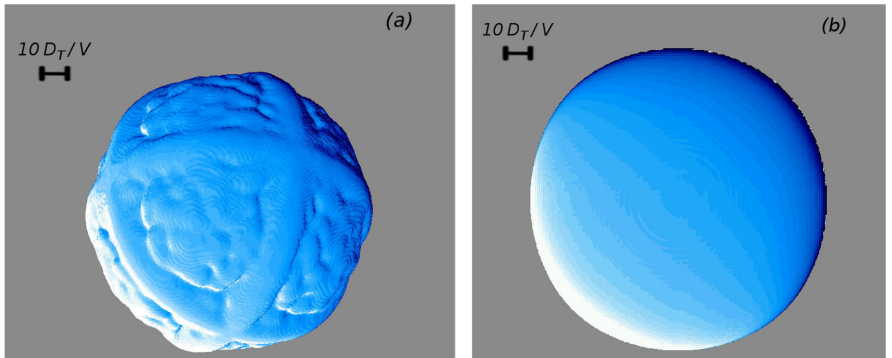


Рис. 7 — Сферическая форма кристаллов никеля, полученная методом фазового поля а) поверхность с учетом анизотропии, при переохлаждении  $\Delta T_T = 1.1 \cdot Q/c_p$  б) поверхность изотропного дендрита, при  $\Delta T_T = 1.2 \cdot Q/c_p$ .

рисунки 6 и 7 можно видеть, что полученное аналитически решение качественно согласуется с результатами моделирования методом фазового поля, для высокоскоростной кристаллизации.

В **четвертой главе** представлен аналитический метод количественной оценки нестационарного периода роста кристалла. Большинство

<sup>5</sup>Karma A., Rappel W.-J. Phys. Rev. E. (1999) 60 P. 3614—3625.

теоретических моделей процесса кристаллизации основываются на предположении роста кристалла в стационарном режиме, т.е. с постоянной скоростью. 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. Для анализа различных режимов дендритного роста используется граничное термодинамическое условие баланса жидкой и твердой фаз, зависящее от ускорения и скорости

$$\tau_\phi \frac{\partial V_n / \partial t}{\left[1 - V_n^2 / (V_\phi^B)^2\right]^{3/2}} + \frac{V_n}{\sqrt{1 - V_n^2 / (V_\phi^B)^2}} = \frac{\nu_\phi}{\gamma} \Delta G + \frac{\nu_\phi K}{\sqrt{1 - V_n^2 / (V_\phi^B)^2}}. \quad (14)$$

Рассмотрим нестационарный рост вершины дендрита из чистого (химически однокомпонентного) расплава. В этом случае можно записать

$$\Delta G = \frac{Q}{T_0} (T_0 - T). \quad (15)$$

Здесь  $T_0$  это равновесная температура затвердевания,  $T$  - температура на поверхности раздела фаз, и  $T_0 - T = \Delta T$  - переохлаждение. Аналитическое решение уравнения (14) демонстрирует качественное поведение нестационарной стадии в зависимости от скорости затвердевания и переохлаждения. Обезразмеривая переменные, выражая ускорение  $a_n$  и интегрируя его, получим

$$\tau(W_n) = \int_{-1}^{C(W_n)} \frac{d\xi}{\xi \left( \frac{-2\xi A}{\xi^2 + 1} - B - \frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 + 1} \right)}, \quad (16)$$

На рисунке 8 приведены зависимости скорости роста вершины дендрита от времени, полученные из уравнения (16), для разных значений постоянной кривизны и переохлаждения. 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 8 показывает, что при возрастании безразмерного переохлаждения время выхода на стационарную скорость  $t_n$  уменьшается, а значение стационарной скорости увеличивается. Используя результаты моделирования роста игольчатого кристалла, контролируемого процессами диффузии тепла или примеси, Альмгрен с соавторами в работе <sup>6</sup> нашли зависимость

<sup>6</sup>Almgren R., Dai W. S., Hakim V. Phys. Rev. Lett. (1993) 71 P. 201—213.



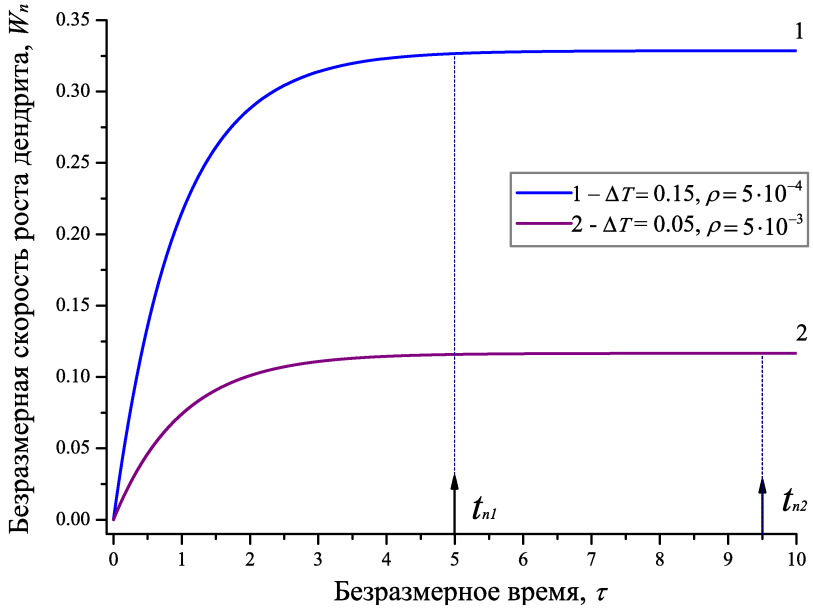


Рис. 8 — Зависимость безразмерной скорости роста дендрита от безразмерного времени.

скорости поверхности фазового перехода от времени, в случае медленного движения границы раздела фаз. Для того, чтобы использовать результаты из этой работы, будем анализировать уравнение (14) в пределе малых переохлаждений и, соответственно, малых скоростей роста, то есть при  $V_n \ll V_\phi^B$ . Тогда уравнение (14) примет вид

$$\tau_\varphi \frac{\partial V_n}{\partial t} + V_n = \frac{\nu_\varphi Q}{\gamma T_0} (T_0 - T) + \nu_\varphi \mathcal{K}. \quad (17)$$

Нормальная скорость роста, как функция времени для нестационарного периода роста, была получена в статье <sup>6</sup> в виде

$$V_n(t) = \frac{3B}{5t^{2/5}} \left( \frac{250}{27d_0 C_\varepsilon} \right)^{1/5}, \quad C_\varepsilon = \frac{8\rho^2(t)V_n(t)}{d_0}, \quad (18)$$

где  $B$  это масштабный коэффициент,  $d_0$  - постоянная капиллярной длины и  $C_\varepsilon$  определяется из критерия устойчивости, полученного Альмгреном с соавторами для нестационарного роста <sup>6</sup>.

Заметим, что уравнение (18) представляет собой критерий отбора скорости устойчивого роста дендрита, полученный для нестационарного

случая. Значение  $C_\varepsilon$  определяется анизотропией поверхности. Продифференцируем уравнение (18), чтобы получить нормальное ускорение поверхности фазового перехода:

$$\frac{\partial V_n}{\partial t} = -2 \frac{5^{3/2} V_n^{7/2}}{(3A_\varepsilon B)^{5/2}}, \quad A_\varepsilon = \left( \frac{250}{27d_0 C_\varepsilon} \right)^{1/5}. \quad (19)$$

Выражая размерную кривизну через радиус вписанной окружности в 2D случае из уравнений (18)–(19) и подставляя найденное ускорение и кривизну в уравнение Гиббса-Томсона (17), получим следующее соотношение

$$\Delta T(V_n) = \frac{\gamma T_0}{Q} \left[ \frac{V_n}{\nu_\varphi} - \frac{2\tau_\varphi}{\nu_\varphi} \frac{5^{3/2} V_n^{7/2}}{(3A_\varepsilon B)^{5/2}} + 2\sqrt{\frac{27A_\varepsilon^5 V_n}{125}} \right]. \quad (20)$$

Выразим время из уравнения (18)

$$t = \left( \frac{3A_\varepsilon B}{5V_n} \right)^{5/2} \quad (21)$$

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

$$t_n = -\frac{t}{\ln \tilde{V}}, \quad (22)$$

где  $\tilde{V} = V_n d_0 / D_T = \exp(-t/t_n)$  - безразмерная скорость роста вершины дендрита и зависимость  $V_n$  от переохлаждения  $\Delta T$  задается ранее полученной формулой (20). Устойчивый дендритный рост возможен при условии, что время нестационарной стадии роста много меньше, чем общее время первичной кристаллизации всего образца, то есть

$$t_n \ll t_s. \quad (23)$$

Для оценки полного времени кристаллизации всего образца рассмотрим одномерную задачу Стефана о затвердевании переохлажденного расплава в полубесконечной области. Решение этой задачи приводится в работе <sup>7</sup> в виде

$$t_s = \frac{1}{D_T} \left( \frac{X_{sl}}{2\lambda_0} \right)^2. \quad (24)$$

где  $t_s$  - это время кристаллизации,  $X_{sl}$  - это толщина затвердевшего слоя и множитель  $\lambda_0$  определяется как

$$\lambda_0 \exp(\lambda_0^2) \operatorname{erfc}(\lambda_0) = \pi^{1/2} \Delta T / T_Q. \quad (25)$$

<sup>7</sup> Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heats in Solids. 2nd ed. Oxford : Clarendon Press, 1986. -- 522 p.

Решая систему уравнений (24) - (25) найдем зависимость времени затвердевания  $t_s$  от переохлаждения  $\Delta T$ . После этого мы можем сравнить полученную зависимость  $t_s(\Delta T)$  с функцией  $t_n(\Delta T)$ , задаваемой уравнениями (20), (21) и (22). На рисунке 9 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. Рас-

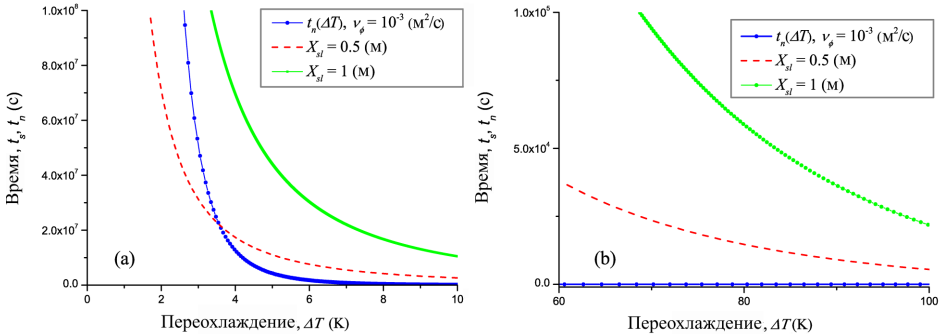


Рис. 9 — Время нестационарного периода  $t_n$  и время затвердевания образца в целом  $t_s$  в зависимости от переохлаждения  $\Delta T$ .

четы были выполнены для изолированного дендрита никеля, растущего из переохлажденного беспримесного расплава. Как видно из рисунка 9 (a), 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 (16). Также из анализа кривых на графике 9 (a), следует, что достижимость стационарного роста при кристаллизации зависит от размера исследуемого образца, и переохлаждения. Обращаясь к рисунку 9 (b), заметим, что время нестационарной стадии будет в несколько раз меньше, чем время затвердевания всего образца, при увеличении переохлаждения,  $60 < \Delta T(K) < 120$ .

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. Оценим время нестационарности вторичных ветвей дендритов для двумерного случая. В работе <sup>8</sup>

<sup>8</sup>Barber M. N., Barbieri A., Langer J. S. Phys. Rev. A. (1987) 36 P. 3340—3349.

методом ВКБ была получена поверхностная функция в следующем виде:

$$\zeta(x,t) = -\frac{x^2}{2} + \zeta_0(x) + f(2z)^{1/8} \sigma^{*1/4} \operatorname{Im} \left( \exp \left( \frac{(2z)^{1/4}}{c^3 \sqrt{\sigma^*}} \left( 1 - i \frac{z-t}{\sqrt{2z}} \right)^{3/2} \right) \right).$$

Возводя комплексное выражение  $1 - i(z-t)/\sqrt{2z}$  в степень  $3/2$ , разделяя вещественную и мнимую части функции  $\zeta(x,t)$ , обезрамеривая уравнение и выражая диаметр вершины и скорость роста через число Пекле из оборного соотношения, получим

$$\tau_T \approx \frac{2D_T P_T c^2}{\delta^{2/3} (V(P_T))^2} \left( \frac{d_0 V(P_T)}{2D_T P_T^2} \right)^{1/3}. \quad (26)$$

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).

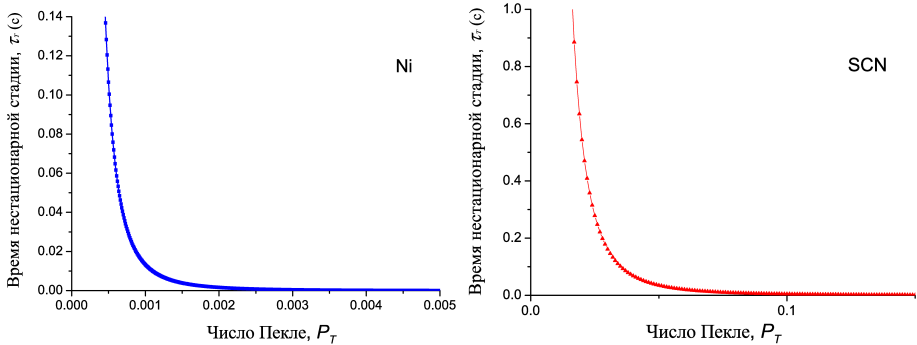


Рис. 10 — Зависимость времени нестационарности  $\tau_T$  от теплового числа Пекле  $P_T = \rho V / (2D_T)$  для сукцинонитрила и никеля.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые 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 несесимметричных 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 переохладений, 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 переохладениях. 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 переохладениях. Выполнено 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 переохладения) кривизне. Для малых чисел Пекле выведена зависимость времени нестационарной стадии от переохладения. Показано, что полученные значения продолжительности нестационарного периода роста дендрита могут быть меньше общего времени затвердевания всего образца.

**Публикации автора по теме диссертации в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:**

1. *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. — (0,23 п. л./0,077 п. л.) (Scopus).
2. *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. — (0,7 п. л./0,233 п. л.) (Scopus).
  3. *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. — (0,345 п. л./0,115 п. л.) (Scopus).
  4. *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. — (0,23 п. л./0,23 п. л.) (Scopus).
  5. *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. — (2,127 п. л./0,709 п. л.) (Scopus/WoS).
  6. *Titova E. A.* 2D Dendrite shape in the large chemical Péclet number limit // AIP Conference Proceedings. — 2018. — Vol. 2015. — P. 020102. — (0,23 п. л./0,23 п. л.) (Scopus).
  7. *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. — (0,46 п. л./0,153 п. л.)
  8. *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. — (0,403 п. л./0,134 п. л.) (Scopus).
  9. *Titova E. A., Alexandrov D. V., Galenko P. K.* A relaxation time of secondary dendritic branches to their steady-state growth // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — Vol. 192. — P. 012002. — (0,287 п. л./0,096 п. л.) (Scopus).
  10. *Titova E. A., Alexandrov D. V., Galenko P. K.* On the unsteadiness time of primary dendritic growth // Vestnik Udmurtskogo Universiteta: Matematika, Mekhanika, Komp'yuternye Nauki. — 2016. — Vol. 26. — P. 439—444. — (0,345 п. л./0,115 п. л.) (Scopus).

### **Свидетельство о гос. регистрации программ для ЭВМ**

11. *Александров Д.В., Титова Е.А., Торопова Л.В.* DendriteShape. — Свидетельство о гос. регистрации программ для ЭВМ № 2018616311 от 29.05.2018 г.

*Титова Екатерина Александровна*

ДИНАМИКА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ПРОЦЕССАХ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ: ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_.\_\_\_\_.\_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография \_\_\_\_\_