

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

Торопова Любовь Валерьевна

**Математическое моделирование устойчивой моды  
дендритного роста при различных условиях  
кристаллизации**

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.
<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> . . . . .	10
1.1 Обзор современных исследований дендритного роста . . . . .	10
1.1.1 Микроскопическое описание и анализ межфазных структур	12
1.1.2 Экспериментальные исследования и мезоскопическое моделирование дендритов . . . . .	14
1.1.3 Макроскопическое моделирование дендритов и зерен . . .	17
1.2 Методы теоретического анализа, компьютерного моделирования и эксперимента . . . . .	19
1.2.1 Модель кристаллического фазового поля . . . . .	20
1.2.2 Методы граничного интеграла и клеточных автоматов . .	22
1.2.3 Теория микроскопической разрешимости . . . . .	23
1.2.4 Экспериментальный метод электромагнитной левитации .	24
1.2.5 Термо-временной цикл обработки экспериментальных образцов . . . . .	28
1.3 Роль конвекции в кинетике дендритного роста . . . . .	32
1.4 Выводы по главе 1 . . . . .	36
<b>Глава 2. Математическое моделирование устойчивой моды         дендритного роста при различных условиях         кристаллизации</b> . . . . .	38
2.1 Модель роста кристалла . . . . .	38
2.2 Аналитическое решение для параболического дендрита . . . . .	41
2.3 Условие микроскопической разрешимости . . . . .	43
2.4 Линейный анализ морфологической устойчивости . . . . .	44
2.5 Критерий устойчивого роста вершины дендрита . . . . .	47
2.5.1 Критерий отбора для термически контролируемого роста .	47
2.5.2 Критерий отбора для химического и термо-химического роста . . . . .	51
2.6 Баланс переохлаждения . . . . .	53

	Стр.	
2.6.1	Модель полного переохлаждения . . . . .	53
2.6.2	Точное аналитическое решение . . . . .	54
2.7	Поведение основных функций . . . . .	55
2.8	Устойчивый дендритный рост при конвективных граничных условиях . . . . .	57
2.8.1	Модель роста кристалла и ее стационарное решение . . . . .	57
2.8.2	Линейный анализ устойчивости . . . . .	59
2.8.3	Критерии устойчивого роста вершины дендрита . . . . .	61
2.8.4	Баланс переохлаждения и точное аналитическое решение . . . . .	65
2.9	Выводы по главе 2 . . . . .	66
<b>Глава 3. Сравнение теоретической модели устойчивого дендритного роста с методами численного моделирования и экспериментом . . . . .</b>		<b>68</b>
3.1	Кинетические уравнения модели фазового поля . . . . .	68
3.2	Моделирование фазовым полем в дву- и трехмерной геометрии . . . . .	70
3.2.1	Двумерное моделирование дендритного роста . . . . .	71
3.2.2	Трехмерное моделирование дендритного роста . . . . .	73
3.3	Влияние порядка симметрии кристалла на кинетику роста ледяных дендритов . . . . .	76
3.4	Сравнение теоретической модели устойчивого дендритного роста с энтальпийным методом . . . . .	79
3.5	Сравнение теоретической модели устойчивого дендритного роста с экспериментом . . . . .	79
3.6	Влияние конвективного потока на затвердевание сплава $Ti_{45}Al_{55}$ . . . . .	85
3.7	Выводы по главе 3 . . . . .	88
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>90</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>		<b>92</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>95</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Рост дендритов из переохлажденной или пересыщенной среды является одним из часто встречающихся типов фазовых превращений, протекающих в различных областях науки: от физики конденсированного состояния и материаловедения до процессов получения различных соединений в химической промышленности. Это обуславливает практическую важность изучения различных механизмов роста дендритных кристаллов в пересыщенных растворах и переохлаждённых расплавах. При этом, наиболее важными процессами, играющими ключевую роль при затвердевании, являются гидродинамические течения расплава в окрестности растущих дендритных структур, нелинейный перенос тепла (и/или растворённой примеси) и атомная кинетика на межфазной границе. Эти процессы полностью определяют устанавливающуюся скорость роста  $V$ , а также соответствующий ей диаметр  $\rho$  вершин дендритов. Для нахождения величин  $V$  и  $\rho$  в зависимости от переохлаждения расплава  $\Delta T$ , а также от теплофизических параметров затвердевающего материала, была развита задача об устойчивом режиме роста дендритного кристалла, возникшая из анализа Иванцовских решений и экспериментальных данных по росту иглообразного кристалла параболической формы. Впоследствии анализ этого решения привёл к заключению, что непрерывное семейство изотропных решений Иванцова является неустойчивым: параболическая форма иглообразного кристалла нестабильна в стационарном режиме его роста. Далее было установлено, что стабилизирующее действие на параболоидальную форму дендрита оказывает кристаллическая анизотропия физических свойств подвижной границы раздела кристалл-жидкость. Поэтому решение Иванцова было использовано в качестве нулевого приближения для поиска решения устойчивого роста в первом приближении, в котором роль малого параметра играет величина анизотропии поверхностного натяжения или анизотропии кинетики роста.

После нахождения критерия устойчивой кристаллизации вершины дендрита в однокомпонентной неподвижной среде, задача была расширена на случаи конвективного движения среды и дендритного роста в бинарной (химически двух-компонентной) системе без конвекции. Во многих реальных ситуациях,

однако, необходимо проводить сравнительный анализ роста дендритов в бинарной системе с учетом конвективного течения. К этому нужно добавить, что при неизотермическом затвердевании бинарных (химически двухкомпонентных) расплавов появляется, как правило, различие в химическом составе формирующейся твердой фазы с образованием неоднородных твердых растворов, разупорядоченных кристаллических структур и кристаллической разноточности. Это, очевидно, обуславливает существенное различие в физических, механических, электрических и химических свойствах получаемого образца или материала. Настоящая работа посвящена комплексному исследованию задачи об отборе устойчивой моды дендритного роста при различных кристаллических симметриях в условиях вынужденной конвекции.

**Целью** настоящей работы является математическое моделирование устойчивого дендритного роста при различных кристаллических симметриях и реализации конвективного механизма тепло- и массопереноса вблизи поверхности растущего дендрита. Постановка задачи сделана для модели Стефана, включающей анизотропию поверхностной энергии на параболической (и параболоидальной) границе раздела кристалл-жидкость. Задача для вынужденного течения решается в приближении Осеена вследствие малости числа Рейнольдса. В рамках такой обобщенной модели анализ устойчивого режима приводит к критерию роста вершины дендритного кристалла в бинарной системе с учетом конвекции. Это позволяет прогнозировать данные по кинетике роста кристаллов в сопоставлении с данными, полученными методом фазового поля, и экспериментальными измерениями скорости роста и морфологических особенностей кристаллов, зависящих от интенсивности конвективного течения.

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

1. Сформулировать модель и решить систему уравнений устойчивого роста дендритного кристалла в условиях вынужденной конвекции в бинарной системе. Найти распределения температуры, концентрации примеси, а также компонент скорости конвективного течения расплава.
2. Провести обобщенный линейный анализ морфологической устойчивости роста вершины дендрита. Вывести уравнения и граничные условия для возмущений относительно найденных стационарных решений. Определить нелинейное дисперсионное соотношение (зависимость

частоты возмущений от волнового числа) и уравнение кривой нейтральной устойчивости процесса.

3. Вывести новые критерии отбора устойчивой кристаллизации для термического и термо-химического устойчивого роста параболического дендрита с симметрией  $n$ -ого порядка.
4. Сопоставить модельные предсказания с данными, полученными численным моделированием, а также экспериментальными данными по кинетике роста кристаллов в каплях, обрабатываемых в установках электромагнитной и электростатической левитации.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые проанализирована теоретическая модель, описывающая устойчивый рост параболического (параболоидального) термо-концентрационного дендрита с симметрией  $n$ -ого порядка.
2. На основе теории микроскопической разрешимости найдены новые критерии отбора для термического и термо-химического устойчивого роста дендритного кристалла при различных симметриях дендритного роста.
3. Развитая теория сопоставлена с данными, полученными методами численного моделирования, а также экспериментальными данными по кинетике роста кристаллов.

**Практическая значимость.** Полученные в рамках исследования результаты обусловлены практической необходимостью и значимостью как для литейной и металлургической промышленности Российской Федерации, традиционно заинтересованной в развитии наукоемких технологий, так и для получения материалов со специальными свойствами в условиях невесомости.

**Теоретическая значимость** исследования обусловлена тем, что математическое моделирование кристаллизации позволяет существенным образом оптимизировать изучаемые процессы, управлять ими и получать материалы с заданными расчетными характеристиками.

**Методология и методы исследования.** В работе используются методы математического моделирования дендритного роста на основе уравнений тепло- и массопереноса с подвижными границами, а также теории линейной устойчивости и микроскопической разрешимости.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Решение модели устойчивого роста дендритного кристалла в условиях вынужденной конвекции описывает распределения температуры,

- концентрации примеси, компоненты скорости конвективного течения расплава двумерного и трехмерного параболического (параболоидального) дендрита с учетом анизотропии поверхностного натяжения на границе кристалл-жидкость.
2. Линейный анализ морфологической устойчивости роста вершины дендрита определяет маргинальную моду (пограничный режим между устойчивостью и неустойчивостью) волнового числа для устойчивого роста дендритного кристалла.
  3. Критерии отбора и баланс переохлаждений для термического и термохимического устойчивого роста параболического дендрита с произвольной симметрией определяют зависимости нелинейного закона роста скорости и убывания радиуса вершины анизотропного дендрита от переохлаждения.
  4. Результаты математического моделирования описывают данные, полученные численными методами, а также экспериментальные данные по кинетике роста кристаллов, как для скорости роста, так и для радиуса вершины дендрита в зависимости от переохлаждения.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается сравнением теоретически рассчитанных параметров с результатами численного моделирования и экспериментальными данными. Подходы, используемые в работе, широко применимы, неоднократно обсуждались на конференциях с ведущими специалистами и не противоречат современным общепринятым представлениям. Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из теоретически построенной модели, ее анализа и сравнения с экспериментальными данными и не противоречат современным научным представлениям.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: XVII всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, Институт физики металлов УрО РАН, 2016); Структурно-фазовые превращения в материалах: теория, компьютерное моделирование, эксперимент (г. Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2017); V Международная молодежная научная конференция “Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018” (Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2018); Шестая европейская конференция по росту кристаллов

(Болгария, Институт физической химии «Ростислав Кейшев», 2018); Национальный Суперкомпьютерный Форум НСКФ-2018 (г. Переславль-Залесский, Институт программных систем имени А.К. Айламазяна РАН, 2018); Международная конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (г. Ижевск, Удмуртский государственный университет, 2019); VI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019 (г. Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2019); Всероссийский форум "Математическое моделирование в естественных науках" (г. Пермь, Пермский национальный исследовательский политехнический университет и Институт механики сплошных сред УрО РАН, 2019).

**Личный вклад.** Диссертация автора является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором, а также в соавторстве. Автор диссертации принимал личное участие в постановке модели дендритного роста, в проведении анализа устойчивости в линейном приближении и определении критериев устойчивого дендритного роста. Автором совместно с научным руководителем и коллективом проведен качественный анализ полученных теоретических результатов в сравнении с экспериментальными данными, а также данными, полученными методами численного моделирования. Обсуждение результатов для опубликования проводилось совместно с соавторами.

Работа и часть научных публикаций выполнена при поддержке гранта по выполнению гос. задания № 1.12804.2018/12.2 от 03.05.2018 и научно-исследовательского гранта в рамках программы «Михаил Ломоносов» (2018-19 гг.) на тему «Исследование и экспериментальная верификация устойчивой моды дендритного роста при различных кристаллических симметриях и реализации конвективного механизма тепло- и массопереноса», в котором соискатель являлась руководителем.

Автор выражает **благодарность** научному руководителю, профессору Уральского федерального университета Александрову Д.В., а также профессору Галенко П.К., сотруднику Йенского университета им. Фридриха Шиллера (Германия) и Уральского федерального университета, за помощь в обсуждениях, совместные публикации и плодотворную работу.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 печатных работах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, 8 из которых входят в базы данных Web of Science и Scopus. По результатам работы получены 4 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав основного содержания и заключения. Полный объём диссертации составляет 110 страниц, включая 32 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 169 наименований.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Обзор современных исследований дендритного роста

Древоподобная [1;2] кристаллическая структура, имеющая основной ствол с боковыми ветвями, которые сформированы по направлению основных кристаллографических осей кристаллической решетки называется дендритом [3–14]. Дендритная форма роста является одной из наиболее распространенных морфологий кристаллов, образующихся из переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов. Процессы переноса тепла и массы, а также кинетика присоединения атомов на межфазной границе определяют как скорость роста, так и дисперсность дендритной структуры, которая в итоге формируется на мезоскопическом ( $\sim 10^{-6}$  м) и макроскопическом пространственных масштабах ( $\sim 10^{-3}$  м) [2; 15; 16]. На рисунке 1.1 показана высокоразвитая поверхность дендритного кристалла никеля, выросшего в переохлажденном расплаве.

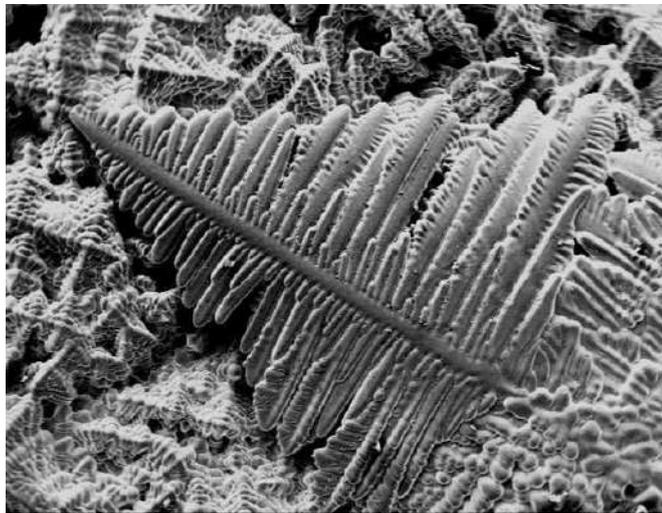


Рисунок 1.1 — Дендритный кристалл никеля в сечении затвердевшего металлического образца, который обработан в электромагнитном левитаторе (изображение получено в электронном микроскопе [17]). Длина основного дендритного ствола составляет 100 мкм.

Хорошо известно, что эволюция дендритов контролирует формирование кристаллической структуры материалов, получаемых в процессах затвердевания расплавов. Наряду с экспериментальными наблюдениями динамики дендритного роста в последнее время получены качественно новые результаты

теоретического моделирования для проверки основных концепций формирования морфологии кристаллов (см., например, [18]). Среди важных проблем можно выделить задачу об устойчивом росте вершины свободно растущего дендритного кристалла и задачу о влиянии конвективного течения на механизм отбора режима его роста. Эти проблемы имеют самостоятельное теоретическое и практическое значение.

Математическое моделирование роста дендритов и фазовых переходов в системах твердое тело - жидкость берет свое начало с работ Стефана (1889-1891 гг.), которые были посвящены математическому описанию процессов замерзания воды [19; 20]. Впервые в этих работах была сформулирована задача с граничным условием баланса тепла на подвижной границе фазового перехода (так называемое условие Стефана), закон движения которой определяется из решения модели.

При затвердевании в природе и в различных технологических процессах часто возникают различные структуры, определяющую роль в образовании которых играет эволюция границы (или нескольких границ) раздела фаз, располагающейся между чисто твердым и чисто жидким веществом. Поэтому возникает необходимость разработки новых и развития известных методов математического моделирования и моделей, описывающих процессы затвердевания расплавов и растворов, без которых нельзя понять полную картину структурно-фазовых переходов. В последнее время в теории кристаллизации при изучении движения межфазной границы затвердевания и связи ее со структурой твердого тела достигнуты существенные результаты, которые связаны с развитием методов решения задач математической физики с подвижными границами и использованием ряда идей теории динамических систем. Среди прочих, можно упомянуть методы дифференциальных рядов [21], асимптотических разложений по малым параметрам [22], приближенных решений с помощью интегральных преобразований [23].

Эксперименты показывают, что в процессе направленной кристаллизации в результате термического или концентрационного переохлаждения могут образовываться различные макроструктуры - поперечная к направлению затвердевания слоистая ликвация примеси, продольная к направлению затвердевания слоистость (ячеистые соты), дендриты и т.п. [15; 24]. С качественной точки зрения такие структуры были объяснены, однако произвести количественные

расчеты размеров неоднородностей стало возможным только на основе анализа неустойчивости. Впервые достаточно теоретически обоснованный анализ морфологической неустойчивости плоского фронта кристаллизации, движущегося с постоянной скоростью, был произведен В. Маллинзом и Р. Секеркой в работе [25]. Однако рассмотренная модель не учитывает наличия многих нелинейных эффектов, присутствующих при кристаллизации большого числа реальных систем. К их числу можно, например, отнести наличие различных стохастических флуктуаций внешних параметров, турбулентных течений жидкой фазы, зависимости коэффициентов переноса от температуры и пространственных координат и т.д. Это показывает необходимость расширения существующей теории на более широкий класс математических систем, описывающих как природные процессы замерзания океанов, так и технологические процессы синтеза материалов со специальными свойствами в условиях орбитальных станций или дорогостоящих установок, основанных на явлении электромагнитной левитации.

В течение последних трех десятилетий накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал по эволюции дендритных кристаллов: начиная с атомного уровня процессов зародышеобразования, роста кристаллов на мезоскопическом уровне и до макроскопического формирования образцов. Например, метод кристаллического фазового поля используется при исследованиях на атомном уровне, теория разрешимости и метод фазового поля представляют интерес в мезоскопическом масштабе, а теория двухфазной зоны, метод граничного интеграла и теория устойчивости позволяют проанализировать кристаллический рост на макроскопическом уровне.

### **1.1.1 Микроскопическое описание и анализ межфазных структур**

Описание дендритного роста на микроскопическом уровне напрямую связано с атомистической моделью, основанной на методе кристаллического фазового поля. В своей работе [26] Н. Проватас совместно с коллегами проанализировал процесс образования газовых пор в среде “жидкость-твёрдое вещество” междендритного пространства на последних стадиях затвердевания. Хотя такой процесс хорошо известен из более ранних экспериментов и изучался в

рамках непрерывных моделей, мотивация работы Проватаса заключалась в проведении анализа на атомистическом уровне (см. рисунок 1.2). С этой целью авторы использовали модель кристаллического фазового поля, которая описывает трехфазную смесь на уровне атомной плотности. Модель учитывала уменьшение давления жидкости и изменение давления в полости из-за усадки при затвердевании с учётом химической сегрегации типа Шейля-Гулливера. В результате авторы продемонстрировали возможность прогнозирования дефектов материала на атомном уровне.

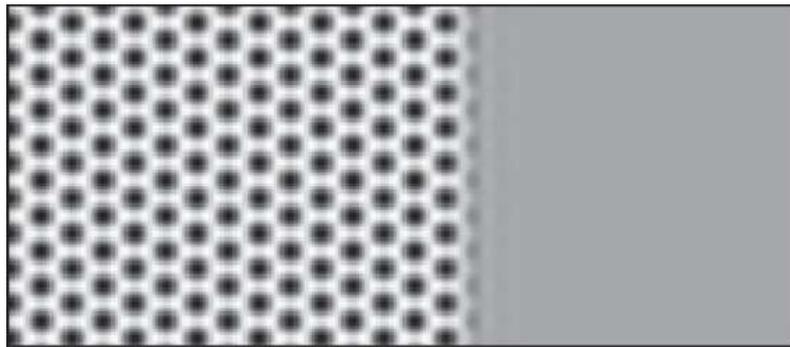


Рисунок 1.2 — Граница раздела фаз в масштабе распределения атомной плотности. Двумерный фронт образца между кристаллической треугольной решёткой (слева) и однородной жидкостью (справа) получен в результате моделирования кристаллического фазового поля (PFC) [27].

В теории математического моделирования кристаллического роста, усредняя периодическую структуру атомного профиля, можно перейти к максимальным значениям распределения атомной плотности. Выполнение такой многомасштабной процедуры [28] дало возможность вывода уравнений амплитуды, описывающих мезоскопическую динамику фазового поля. В работе [29] И. Низовцева и П. Галенко исследовали динамику переохлажденной метастабильной жидкости при помощи метода бегущих волн, распространяющихся вглубь с различной амплитудой. При использовании данного аналитического метода полученные в виде гиперболического тангенса решения определили профили, постоянную скорость и корреляционную длину амплитуд. Также эти решения используются для оценки движения поверхности дендритных кристаллов.

Далее в своей работе [30] Д. Джоу и П. Галенко, используя немарковское уравнение состояния и функции памяти, предложили специальный метод, основанный на усреднении микроскопических (атомистических) ансамблей. Их

работа была посвящена медленным и быстрым переходам между метастабильным и стабильным состояниями, которые описывались общими методами гидродинамики и термодинамики необратимых процессов [31]. В исследовании отмечено, что использование функции памяти в экспоненциальной форме определяет модель гиперболического фазового поля, подходящую для описания случаев быстрого затвердевания [32]. В дополнение к некоторым другим подходам (например, усреднение по объему или многомасштабный анализ, примененный к таким классическим теориям, как, например, функционала плотности), существующий подход для получения моделей фазового поля предлагает новое видение стохастических процессов, происходящих на атомном уровне, что особенно важно при решении задач о выделении шума из свободной энергии (см. работу [33]).

Описанные методы успешно применялись в задачах о формировании структуры из графеновых островков в двумерных пленках К. Элдера и соавторов [34] и о росте дендритных кристаллов в ферроэлектриках В. Шура и А. Ахматханова [35]. Используя двумерную модель кристаллического фазового поля, К. Элдер совместно с соавторами воспроизвел явление исчезновения графеновых хлопьев под давлением газообразного водорода. В свою очередь результаты экспериментального исследования неустойчивости формы домена и самоподобных доменных структур в одноосных ферроэлектриках были обобщены В. Шуром и А. Ахматхановым. Весьма примечательно, что оба исследования наноразмерных материалов проводились на дендритах с шестым порядком симметрии кристаллической решётки ( $n = 6$ ). Перспективным исследованием выглядит сравнение режима устойчивого роста графеновых и ферроэлектрических (ниобат-литиевых) кристаллов с уже известными моделями дендритного роста из пара или жидкости.

### **1.1.2 Экспериментальные исследования и мезоскопическое моделирование дендритов**

Анализ дендритных групп, развивающихся на мезоуровне, подтверждается как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями. Рисунок

1.3 иллюстрирует рост кристалла, контролируемый анизотропными свойствами межфазной границы и процессами тепло- и массопереноса в образце.

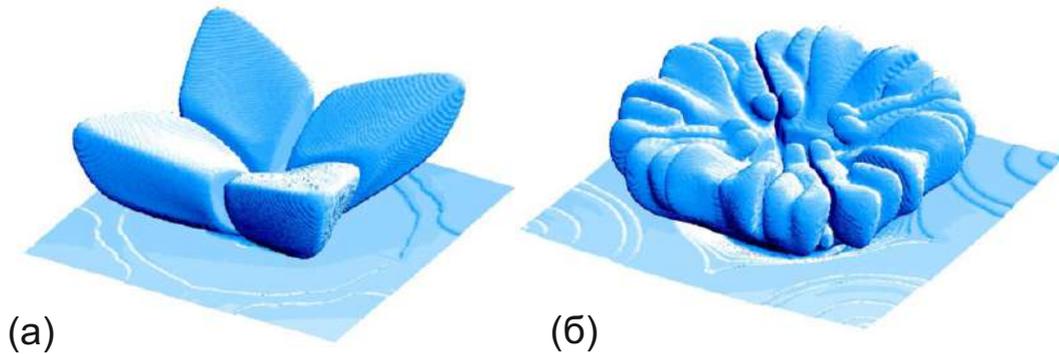


Рисунок 1.3 — Виды кристалла “цветок”, полученные методом фазового поля (PFM) (П. К. Галенко 2004, неопубликованные результаты). (а) Кристалл вида “дендритный цветок”, смоделированный при больших значениях параметра поверхностной анизотропии. (б) Кристалл вида “фрактальный цветок”, полученный при нулевом значении параметра поверхностной анизотропии.

В своей работе [36] Д. Херлах и соавторы исследовали рост полупроводниковых дендритов через измерение скорости роста кристаллов в сплавах  $Ge$ ,  $Si$  и  $Ge_{100-x}Si_x$  ( $x = 25, 50, 75$ ) как функции переохлаждения. Авторы предложили всесторонний обзор кинетических механизмов роста кристаллов. Измеренная скорость роста и полученная микроструктура затвердевших образцов позволили проанализировать поведение модели с резкой границей и обеспечили проверку современной теории роста дендритов на мезоскопическом уровне.

Влияние конвективного течения на образование дендритных кристаллов исследовал К. Периклеус совместно с коллегами [37] посредством анализа термоэлектрического магнитогидродинамического эффекта (ТЕМНД), который демонстрирует зависимость скорости роста вершины дендрита, растущего из переохлажденного расплава, от величины магнитного поля. Действительно, скорость дендрита уменьшается с увеличением напряженности магнитного поля от 0 до 6 Тл. Численное моделирование также подтвердило изменение общей микроструктуры вследствие влияния эффекта ТЕМНД. С одной стороны, магнитное поле гасило конвекцию в объеме жидкости вдалеке от фронта затвердевания, а с другой стороны, напротив, оно индуцировало появление потока в междендритном пространстве. Такая эволюция микроструктуры в затвердевающей переохлажденной капле была исследована для различного диапазона напряженности магнитного поля.

Рост эвтектических структур был проанализирован Д. Гао [38] в рамках теории эвтектических дендритов, для которых на границе “твёрдое вещество-жидкость” характерно формирование почти плоской дендритной поверхности, появляющейся вследствие наличия отрицательного температурного градиента перед фронтом затвердевания. Таким образом, была предложена эвтектическая модель роста изолированного дендрита, в которой использовался критерий устойчивости, рассчитанный для трехмерного дендритного роста одной фазы при произвольных числах Пекле. Модель была протестирована на экспериментально измеренных скоростях роста дендритов в переохлажденных эвтектических сплавах  $Ni - Sn$ .

Далее в своей работе [39] Т. Кул и П. Ворхеес, используя метод фазового поля, исследовали укрупнение дендритов в сплаве  $Pb - Sn$  при первичном затвердевании. Авторы представили результаты моделирования и провели анализ коалесценции дендритных ветвей и фрагментации дендритов с образованием вторичной структуры. Эта работа успешно продемонстрировала тот факт, что моделирование фазового поля воспроизводит соответствующую кинетику укрупнения ветвей, которая наблюдается во время проведения экспериментов. Часть экспериментов была поставлена на борту Международной космической станции для подавления эффектов конвекции в жидкой фазе образца.

Быстрый дендритный рост - это явление, при котором неравновесные эффекты играют особую роль в формировании первичных и вторичных структур. Эффект захвата примеси, возникающий при неравновесной кристаллизации, и исчезновение примесного сопротивления с увеличением скорости роста кристаллов приводят к образованию метастабильных структур в растворах, органических смесях, полупроводниках, металлических и металло-металлоидных сплавах. Данный неравновесный эффект был проанализирован М. Реттенмайером и коллегами [40] в случае быстрой дендритной кристаллизации. Разработанная модель фазового поля предполагала переход от упорядоченных кристаллов к неупорядоченным при увеличении скорости движения границы раздела фаз “твёрдое тело-жидкость”. На примере конгруэнтно плавящегося сплава авторы продемонстрировали резкое изменение скорости при некотором критическом переохлаждении в соответствии с теорией кинетических фазовых переходов и экспериментальными данными по кристаллам, быстро растущим из переохлажденных интерметаллических расплавов.

### 1.1.3 Макроскопическое моделирование дендритов и зерен

Образование дендритов на макроуровне характеризуется появлением двухфазной зоны (см. рисунок 1.4), которая представляет собой гетерогенную область между макроскопически однородной фазой (жидкой) и гомогенной твердой фазой (аморфной или кристаллической). Формирование этой области обеспечивает наиболее быстрый переход к равновесному состоянию во время фазового перехода и/или структурного превращения.

В работе [41] Е. Маковеева и Д. Александров подробно рассмотрели структуру и характерные области, появляющиеся в двухфазной зоне. Кроме того, авторы проанализировали процесс зарождения и роста недавно образовавшихся кристаллов на промежуточной стадии фазового перехода. Принимая во внимание наличие флуктуаций в скоростях роста кристаллов, то есть так называемый “диффузионный” вклад в уравнении Фоккера – Планка для функции распределения, а также потоки массы (тепла) в уравнении баланса для пересыщенных (переохлажденных) систем, авторы получили аналитическое решение интегрально-дифференциальной модели с помощью применения метода седловой точки для интеграла Лапласа.

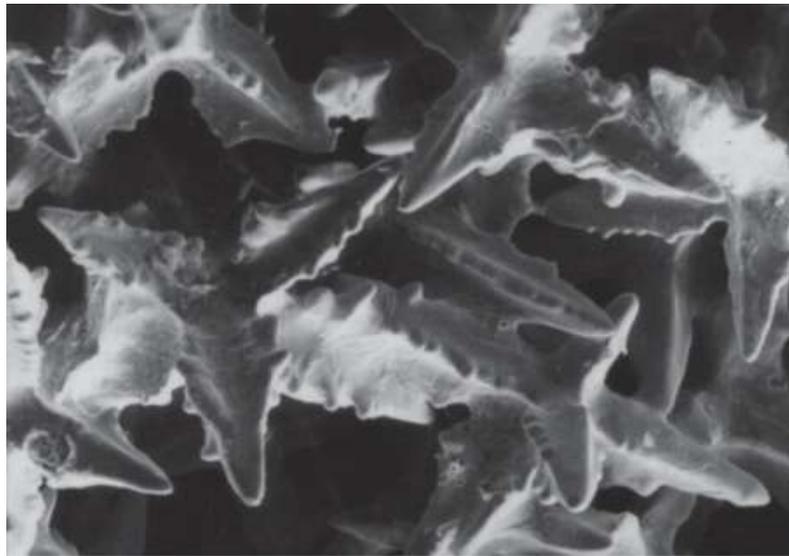


Рисунок 1.4 — Дендритный ансамбль с двухфазным слоем, который представляет собой гетерогенную зону между жидкостью и (мета)стабильным кристаллическим твердым веществом [42].

Теория двухфазной зоны далее была развита в статье [43], которая посвящена эволюции поведения направленного затвердевания с зародышеобразованием. В данной работе сформулирована и аналитически решена нелинейная система уравнений, определяющая движение границы раздела фаз, проанализировано переходное поведение функции распределения кристаллов по величине, температуре и концентрации, а также найдены динамические законы движения фронта нуклеации для кинетических и диффузионно-контролируемых режимов кристаллизации.

В вышеупомянутых статьях моделируется наиболее переохлажденная часть двухфазной зоны, в которой происходит зарождение (нуклеация) и рост кристаллов. Динамическое поведение смежной части этого слоя, заполненного дендритоподобными структурами, проанализировано в статье [44]. Стоит отметить, что ряд процессов кристаллизации, происходящих как в природных, так и в промышленных условиях, существенно зависит от стохастических колебаний, вызванных различными физическими параметрами (например, колебаниями температуры атмосферы на поверхности льда или колебаниями скорости жидкости подо льдом в океане).

Нелинейная динамика кристаллизации с двухфазной зоной, находящейся под воздействием стохастических возмущений, исследована в работе, представленной Л. Ряшко и соавторами [44]. В этой статье авторы изучают влияние стохастических флуктуаций (обусловленных влиянием температуры атмосферы и скоростью трения жидкости) на динамику процессов кристаллизации. Быстрые стохастические изменения могут приводить к различным сценариям затвердевания как в двухфазной зоне, так и на границе “твердая фаза - двухфазная зона” и “двухфазная зона - жидкая фаза”, при этом наличие шума может резко изменить динамику поведения двухфазной области по сравнению с классическим детерминированным сценарием [45; 46].

Теория неплоской (искривленной) границы раздела “твердое тело-жидкость”, которая во многих случаях предшествует образованию двухфазной зоны, проанализирована в заключительном обзоре [47]. В этой статье развита теория граничных интегралов, описывающая распространение произвольно искривленных фазовых поверхностей. Эта теория предложила решение термо-диффузионной задачи Стефана с изогнутой поверхностью раздела “твердое тело-жидкость” в виде интегро-дифференциального уравнения. Теория обобщила эволюционное поведение параболического тепло-массопереноса

и гиперболического (быстрого) массопереноса. Таким образом, было получено интегро-дифференциальное уравнение для поверхностной функции затвердевания бинарных неизотермических смесей. В статье был получен термо-химический критерий отбора для устойчивого роста дендритов. Моделированием, проведенным на основе метода граничных интегралов, были получены структуры в виде дендритных, фрактальных или плоских кристаллов, образующиеся при различных значениях переохлаждения.

Во всех вышеупомянутых научных исследованиях представлены новые методы создания эффективных теоретических и вычислительных моделей, которые являются инновационными с точки зрения их эффективной применимости на атомном, мезоскопическом и макроскопическом уровнях для широкого спектра материалов, включая полупроводники, металлы, сплавы, графен, интерметаллиды, металлоиды и сегнетоэлектрические соединения.

## **1.2 Методы теоретического анализа, компьютерного моделирования и эксперимента**

Процессы кристаллизации вещества во время фазового перехода из жидкости в твердое состояние изучаются очень давно, однако, многие детали этих процессов по-прежнему остаются плохо исследованными. В то же время эта тема является крайне актуальной и перспективной (одним из малоизученных перспективных направлений, например, является описание процесса высокоскоростного затвердевания). С точки зрения производственных технологий изучение кристаллизации представляет интерес, как минимум по двум причинам. Во-первых, параметры процесса сильно влияют на микроструктуру образующегося материала. Поэтому подробное изучение процессов затвердевания сможет позволить производить материалы с улучшенными свойствами, оптимизировать сам процесс производства и увеличить его экономическую эффективность. Во-вторых, фундаментальные знания о процессе кристаллизации могут быть использованы в производстве новых видов наноструктур, в том числе с применением принципиально новых промышленных технологий.

Параллельно с быстро развивающимися экспериментальными методами исследования, разработаны новые концепции для описания процессов неравновесного затвердевания, приводящие к метастабильным фазам. Вслед за моделями резкой границы раздела, развитыми в 1980-х годах, получила развитие модель фазового поля для количественного описания как принципиальных аспектов кинетики затвердевания, так и моделирования фазовых переходов в многокомпонентных сплавах, имеющих промышленный интерес (1990-е годы). В настоящее время стало возможным включить в теоретическое описание также изменения в кинетике роста благодаря тепло- и массопереносу на поверхности раздела кристалл-жидкость. В этом отношении, сравнение научных результатов, полученных на Земле и в космосе (например, на борту МКС — международной космической станции), приводит к новым горизонтам исследования затвердевания.

Для изучения динамики кристаллического роста и процессов кристаллизации, особое значение в анализе дендритной морфологии имеют такие методы теоретического анализа и компьютерного моделирования [3; 48], как модель кристаллического фазового поля [49], метод граничного интеграла [50], метод клеточных автоматов [42; 51], теории устойчивости и микроскопической разрешимости [52].

### 1.2.1 Модель кристаллического фазового поля

Процесс роста кристаллической структуры в веществе возможно описать с помощью математической модели кристаллического фазового поля — КФП, которая также называется моделью Phase Field Crystal (PFC). PFC — это эффективная модель для описания структурно-фазовых переходов типа “твердое тело–жидкость” на диффузионных временных и атомно пространственных масштабах. Эта модель описывает поле, которое связано с локальной атомной плотностью, и является пространственно-периодическим для твердой фазы вещества и постоянным для жидкой фазы.

Впервые модель кристаллического фазового поля [53] была предложена для объединения теории, которая описывает физические процессы, происходящие на диффузионных масштабах времени и атомных пространственных

масштабах. Модель КФП была основана на понятии функционала свободной энергии в форме Свифта-Хоэнберга [54], которое описывает поле величины атомной плотности, имеющее периодическое распределение в случае твердой фазы вещества и константы в случае жидкости. Часто модель РФС определяют как консервативную версию модели Свифта-Хоэнберга, что позволяет использовать ее для моделирования динамики кристаллических паттернов в ходе фазового перехода типа “твердое тело–жидкость” [55; 56], динамики дислокаций и пластичности [57; 58], коллоидного затвердевания [59], эпитаксиального роста [60; 61], стеклования [62] и поверхностных перестроений [63]. Условия значительного переохлаждения (разницы свободной энергии, соответствующей состоянию химического равновесия сложившейся кристаллической структуры, и изначальной свободной энергии системы) приводят к тому, что скорость атомной диффузии становится соизмеримой со скоростью распространения фронта структурных трансформаций в веществе. Это приводит к образованию как метастабильных фаз, так и областей сосуществования нескольких фаз, которые не находятся в состоянии химического равновесия.

Первоначально РФС-модель была сформулирована в параболической форме для описания только диссипативной динамики [53; 54], но позже модель РФС была расширена за счет включения дополнительных степеней свободы, которые связаны с инерцией из-за распространения режимов фазового превращения. Такая модифицированная модель РФС (МКФП) описывается дифференциальным уравнением в частных производных гиперболического типа и позволяет исследовать как быстрые, так и медленные процессы в фазовых превращениях путем включения дополнительного внутреннего термина [58; 60–65].

В настоящее время КФП является развитым методом моделирования структуры, дефектов, химического состава, гидродинамических процессов и фазовых превращений, происходящих в конденсированных средах и мягкой материи, поэтому КФП имеет широкий спектр применения в физическом материаловедении.

## 1.2.2 Методы граничного интеграла и клеточных автоматов

Методы аналитического и численного решения задач с подвижной границей (задача Стефана) можно разделить на два главных подхода: нахождение температуры и концентрации примеси в объеме вещества с учетом условий на межфазных границах [66–68] и решение задачи о нахождении положения границы раздела фаз [50; 69–73]. Второй подход был предложен Г. Нэшем [69] для вычисления граничного интеграла, далее метод развивался в работах Г. Нэша и М. Гликсмана [70], а затем независимо Д. Лангером и Л. Турски [71; 72]. Этот метод использует формулу Грина для уравнений тепло- и массопереноса и, таким образом, позволяет определить одно интегро-дифференциальное уравнение на границе раздела фаз. Отметим, что Д. Лангер и Л. Турски [71; 72] разработали свою теорию для получения граничного интеграла в симметричной модели (модель Изинга), когда две фазы контактируют друг с другом на границе фазового перехода. Эта теория стала основой для решения задач устойчивости и отбора реализующихся дендритных поверхностей [74–85]. До недавнего времени такая обобщенная термо-диффузионная задача с использованием теории граничных интегралов изучалась только в рамках модели линейного градиента температуры, впервые предложенной в работах Кесслера и соавторов [86], а обобщение этой задачи было рассмотрено в работе [87].

Метод клеточных автоматов (СА), развиваемый учеными М. Раппазом и Ч. Гандином [88–91], основывался на подходе, в котором затвердевающая структура делится на очень мелкие регулярные клетки. Особенности расчета сил взаимодействия между подвижными клеточными автоматами позволили описать в рамках единого подхода поведение как гранулированных, так и сплошных сред. Важным преимуществом этого метода была возможность моделирования разрушения материала, включая генерацию повреждений, распространение трещин, фрагментацию и перемешивание вещества. Впоследствии метод клеточных автоматов был объединен с методом конечных элементов (FE) и стал применяться для учета эффекта конвекции и макросегрегации [92; 93].

### 1.2.3 Теория микроскопической разрешимости

В постановке задачи о движении свободной границы понимается, что поверхность раздела фаз имеет нулевую толщину при фазовом превращении. При этом могут наблюдаться резкие скачки потоков или разрывы в свойствах и термодинамических функциях при переходе через поверхность раздела. Подобные модели с резкой поверхностью раздела смогли описать многие физические явления в различных системах. Например, в теории затвердевания задача о движении свободной границы решается в постановке Стефана для резкой поверхности раздела. Стефан сформулировал модель для промерзания воды, а также плавления айсбергов. В его модели тепло при плавлении подводится от океана к плавящейся поверхности раздела для того, чтобы обеспечить нужное количество скрытой теплоты, а также требуемого количества соли, так как равновесные концентрации соли в твердой и жидкой фазах различны. Эта задача до сих пор остается одной из наиболее значительных и используемых при решении проблем, связанных с кристаллизацией, плавлением и затвердеванием полупроводников, металлов, сплавов и растворов.

Принимая во внимание модель резкой поверхности раздела для однокомпонентной системы, долгое время предполагалось, что дендриты растут с максимальной скоростью, следуя критерию экстремума [70]. Однако, теоретические исследования не подтверждались экспериментальными методами. Это наблюдение привело [94] к предположению, что действительная точка растущего дендрита может быть определена из анализа маргинальной устойчивости вершины дендрита.

Гипотеза маргинальной устойчивости была основана на предположении, что дендриты достигают радиуса, который соответствует критической волне возмущения для плоской поверхности раздела. Соответственно, область устойчивой вершины находится между маргинально устойчивым радиусом и точкой экстремума. Однако, как было показано, гипотеза маргинальной устойчивости приводит к неустойчивости вершины дендрита в связи с изотропной поверхностью раздела, которая была принята в исходной постановке задачи [80]. Гипотеза была основана на ошибочном предположении, что устойчивый рост возможен для непрерывного спектра скоростей и радиусов вершин дендритов

(что следовало из решения Иванцова для стационарно растущего дендрита иглообразной формы). Введение в модель кристаллической анизотропией [74; 77; 79; 95] позволило найти решение уравнения устойчивого роста обходя приближение изотропности поверхности роста.

Теория, позволяющая решить задачу об отборе устойчивой анизотропной поверхности, называется «теорией микроскопической разрешимости». В решениях задач такого рода анизотропия играет ключевую роль, и в этом случае существует дискретный спектр возможных устойчивых решений, и только одно, с самой большой скоростью роста, является линейно устойчивым относительно разделения (дробления) вершины дендрита [74; 77; 79; 95].

В случае анизотропного роста из дискретного множества решений линейно устойчивым является только решение с максимальной скоростью, что было доказано как численно [86], так и аналитически [80]. Это условие микроскопической разрешимости вида  $\sigma^* = 2d_0 D_T / (\rho^2 V)$  представляет уникальный метод для определения радиуса вершины дендрита, справедливый как для малых, так и для больших чисел Пекле [72]. Существенно однако то, что теория микроскопической разрешимости определяет параметр устойчивости в зависимости от параметра анизотропии. Этот параметр учитывает направление роста кристалла вдоль предпочтительных кристаллографических направлений. Численное моделирование позволяет дать количественную корреляцию между устойчивым состоянием и параметром анизотропии [50].

Таким образом, теория микроскопической разрешимости является физически оправданной и обоснованной, на основе которой решена задача о нахождении критерия отбора устойчивого дендритного роста в данном исследовании.

#### 1.2.4 Экспериментальный метод электромагнитной левитации

В последние годы достигнут существенный прогресс как в экспериментальных методах, так и в теоретической интерпретации результатов экспериментов. В частности, широко используются методы левитации, такие как электромагнитная или электростатическая левитация, для переохлаждения капель диаметром несколько миллиметров существенно ниже температуры плавления.

Этот метод позволяет определить как морфологию, так и динамику быстро распространяющейся границы раздела кристалл-жидкость в переохлажденном расплаве.

Метод электромагнитной левитации (ЭМЛ) является методом безконтейнерного плавления и кристаллизации металлических и полупроводниковых образцов. При безконтейнерном способе отсутствует влияние стенок тигля на гетерогенное зарождение новой фазы, а циклическая обработка жидкой фазы в режиме “нагрев-охлаждение” позволяет очистить образец от примесных образований (пылинок, инокуляторов, кластерных образований, активирующих зарождение).



Рисунок 1.5 — Установка TEMPUS, предназначенная для измерения теплофизических и кинетических свойств жидких металлов, расположенная: (а) на борту самолета, выполняющего параболические полеты в рамках совместных программ европейского космического агентства (ESA) и германского аэрокосмического центра (DLR); (б) на международной космической станции в Европейском отсеке COLUMBUS.

Метод ЭМЛ в условиях пониженной гравитации используется в установке TEMPUS (рис. 1.5) на аэробусах при параболических полетах и в европейском

отсеке международной космической станции. TEMPUS является инструментом для измерения термодинамических и кинетических свойств расплавов, таких как поверхностное натяжение, вязкость и электропроводность. Измерения производятся как выше температуры плавления, так и в метастабильном режиме переохлажденной жидкости ниже температуры плавления [96]. Эти параметры материала необходимы для количественного моделирования затвердевания по развиваемым теоретическим моделям. Поскольку процессы переноса находятся под сильным влиянием гравитационного поля Земли, то эксперименты при пониженной гравитации дают возможность для высокоточных измерений термодинамических и кинетических свойств исследуемых образцов. Также TEMPUS обеспечивает проведение уникальных экспериментов для исследования кинетики затвердевания переохлажденных расплавов. Эксперименты по переохлаждению и измерению скоростей движения фронта рекалесценции обеспечивают информацию по первичной кристаллизации метастабильных фаз и даже по вторичной перекристаллизации в стабильные фазы [97]. Измерения скорости роста как функции переохлаждения важны для нахождения критерия образования микроструктур, например, при дендритном и эвтектическом росте, которые контролируются кондуктивным и конвективным переносом тепла и массы.

Рисунок 1.6(а) показывает вид камеры ЭМЛ при проведении экспериментов по разогреву и охлаждению дробинки. Инициирование кристаллизации происходит триггерной иглой (выполненной из того же самого материала, что и исходная дробинка) или при спонтанном зарождении новой фазы. В обоих случаях начальное переохлаждение контролируется пирометром, а скорость роста далее определяется по скорости прохождения фронта рекалесценции в образце. В ЭМЛ образец левитирует в неоднородном электромагнитном поле, генерируемом коническим (иногда цилиндрическим) сердечником (катушкой) (рис. 1.6(б)).

На рис. 1.7 приведена схема центральной части камеры в установке ЭМЛ с левитируемой каплей. Когда переменный ток протекает через сердечник (катушку), электромагнитное поле индуцирует вихревые токи в твердой электропроводящей дробинке. Эти токи приводят к возникновению силы отталкивания (силы Лоренца  $|\vec{F}_L|$ ), направленной противоположно основному полю, и к тепловыделению, которое является причиной плавления дробинки. При установлении баланса между силами гравитации и Лоренца, т.е. при  $|\vec{F}_L| = |\vec{F}_G|$ ,

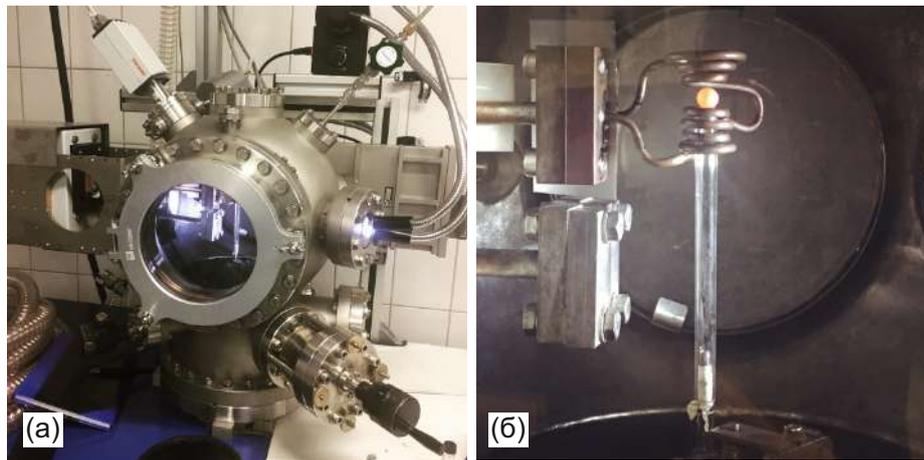


Рисунок 1.6 — Экспериментальная установка электромагнитной левитации в Институте исследований материалов имени Отто Шотта при физико-астрономическом факультете Йенского университета имени Фридриха Шиллера. (а) Общий вид установки ЭМЛ. (б) Держатель образца с системой охлаждения и катушкой переменного тока.

дробинка начинает левитировать и одновременно плавиться при ее нагреве. Расплавленная дробинка в виде капли жидкости может быть далее переохлаждена ниже равновесной температуры затвердевания благодаря охлаждающему газу, проходящему через рабочий объем ЭМЛ. Переодический нагрев и охлаждение выше температуры ликвидуса обеспечивают очистку жидкой фазы от инородных частиц и кластерных образований, которые могут служить центрами гетерогенного зарождения кристаллов.

После начала затвердевания (инициированного триггерной иглой или спонтанно, см. рис. 1.8(а)), выделяющаяся скрытая теплота разогревает кристаллизующуюся часть образца с подвижным фронтом рекалесценции (см. рис. 1.8(б)). Этот фронт является геометрической огибающей вершин первичных кристаллов, которые обычно имеют дендритное строение. Перенос тепла и массы во фронте рекалесценции контролирует кинетику роста таких дендритных кристаллов. Регистрация высокоскоростного фронта кристаллизации производится высокоскоростной кино-камерой (см. рис. 1.7), имеющей скорость записи до  $4 \cdot 10^5$  кадров в секунду. Компьютерные фильмы и изображения, получаемые с высокоскоростной видеокамеры, позволяют регистрировать фронт рекалесценции и количественно оценивать скорость его продвижения в переохлажденной капле [16; 98].

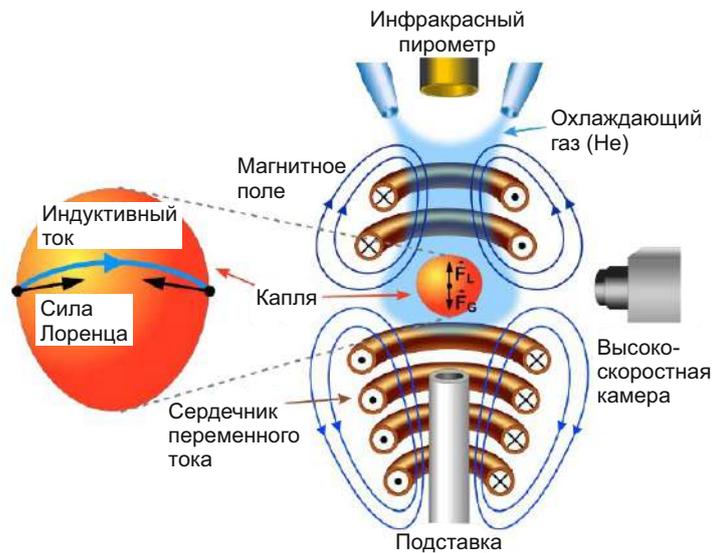


Рисунок 1.7 — Левитируемый образец (капля, дробинка) в сердечнике установки ЭМЛ - электромагнитного левитатора. Образец левитирует благодаря установившемуся балансу между силой тяжести  $|\vec{F}_G|$  и силой Лоренца  $|\vec{F}_L|$ , т.е. при  $|\vec{F}_L| = |\vec{F}_G|$ .

При плавлении дробинки и ее дальнейшей циклической обработке в ЭМЛ наводится интенсивная вынужденная конвекция в жидкой фазе капли [99–102], которая может существенно повлиять на морфологию кристаллов и кинетику их роста (см. работы [103]).

### 1.2.5 Термо-временной цикл обработки экспериментальных образцов

Профиль «температура-время» на рис. 1.9 показывает нагревание, плавление и кристаллизацию образца в интервале между  $T_L$  (температура ликвидуса) и  $T_S$  (температура солидуса). После нагрева расплава выше  $T_L$ , образец переохлаждается до температуры  $T_N$ , при которой зародышеобразование кристаллов инициируется извне триггерной иглой или спонтанно внутри капли. Кристаллизация приводит к быстрому подъему температуры во время рекалесценции. Дендриты, образованные в точке зародышеобразования, быстро растут через объем расплава, но, как только температура достигает значения между  $T_L$  и  $T_S$ , оставшийся внутри дендритный расплав затвердевает во время «плато» в условиях термодинамического квазиравновесия. Длительность плато  $\Delta t_{pl}$



Рисунок 1.8 — Схема распространения фронта затвердевания, инициированного триггерной иглой. (а) Скорость роста кристаллов  $V$  определяется диаметром капли  $d$  и разностью времени  $\Delta t$ , отсчитываемого от момента  $t_0$  начала до момента  $t_n$  окончания затвердевания капли. (б) Временная последовательность затвердевающей капли в ЭМЛ. Фронт затвердевания указан как поверхность раздела твердой и жидкой фазы и является огибающей вершин (дендритных кристаллов), где начинает интенсивно выделяться скрытая теплота кристаллизации. Это определяет фронт рекалесценции, разделяющий яркую (светлую) область кристаллизующегося материала и темную область переохлажденной жидкости.

определяется теплопереносом от образца в окружающую среду (то есть в объем камеры ЭМЛ) и количественно оценивается по профилю «температура-время». Время  $\Delta t_{pl}$  - экспериментально управляемый параметр, который может изменяться при изменении скорости охлаждения.

Период после рекалесценции может приводить к формированию принципиально различной микроструктуры кристаллов. На рисунке 1.10 показаны термические кривые, определяющие возможные пути затвердевания с формированием различных микроструктур. При переохлаждении  $\Delta T < \Delta T_{hyp}$  температура возрастает во время рекалесценции в области двухфазной зоны таким образом, что первичные кристаллы заполняют объем капли частично с наличием остаточной междендритной жидкости. Только часть образца затвердевает во время рекалесценции в неравновесных условиях, а оставшаяся часть застывает в квазиравновесных условиях при температуре плато. При этом возможны два сценария с образованием крупно-зеренной или мелко-сферической структурой, показанные на рис. 1.11. Однако, при переохлаждении  $\Delta T \geq \Delta T_{hyp}$  вся жидкость превращается в твердое вещество в неравновесных условиях с образованием метастабильной кристаллической фазы из-за неравновесного захвата тепла и примесных элементов жидкости сверхравновесной концентрации.

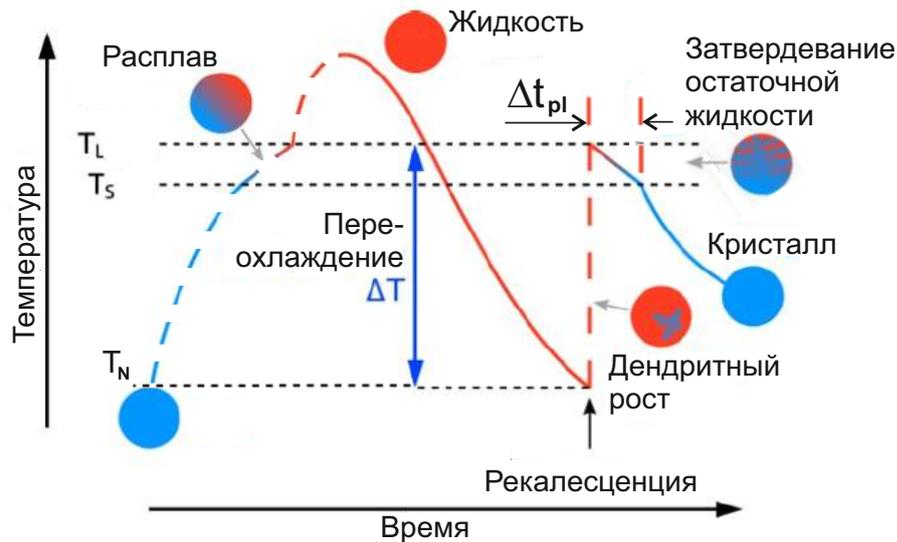


Рисунок 1.9 — Схема изменения температуры и формирования первичной структуры в каплях, обрабатываемых в установке ЭМЛ. Изменение температуры в капле (пунктирная линия слева):  $T < T_S$  - нагрев,  $T_S < T < T_L$  - плавление;  $T > T_L$  - перегрев и дезактивация гетерогенных включений. Охлаждение и кристаллизация (сплошная линия слева):  $T > T_L$  - охлаждение жидкости;  $T_L < T < T_N$  - охлаждение метастабильной жидкости.  $T < T_N$  - зарождение кристалла(ов) при фиксированном переохлаждении  $\Delta T$  и начало распространения фронта рекалесценции (см. рис. 1.8 (б)). В интервале  $T_N < T \leq T_L$  (пунктирная линия справа) образец кристаллизуется за время порядка  $t \sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$  (с) с фиксированием фронта рекалесценции на высокоскоростную фотокамеру. При  $T_S \leq T \leq T_L$  (сплошная линия справа) происходит затвердевание оставшейся междендритной жидкости за время  $\Delta t_{pl}$  (здесь индекс *pl* обозначает “plateau”, т.е. “плато”). При  $T \leq T_S$  (сплошная линия справа) происходит охлаждение полностью затвердевшего образца.

Для термической кривой рисунка 1.10 (б1), после того, как первичные кристаллы заполнили каплю и фронт рекалесценции достиг противоположного полюса капли, возможны два случая для формирования микроструктуры капли в процессе ее охлаждения до комнатной температуры. Во-первых, первичная структура остается (почти) неизменной, если время неустойчивости дендритных стволов  $\Delta t_{bu}$  больше времени  $\Delta t_{pl}$  нахождения капли при температуре плато, т.е. при  $\Delta t_{bu} > \Delta t_{pl}$  (см. рис. 1.11). Образующаяся крупная (грубозеренная) микроструктура капли может изменяться в твердом состоянии за счет диффузионного отжига и релаксации термических напряжений.

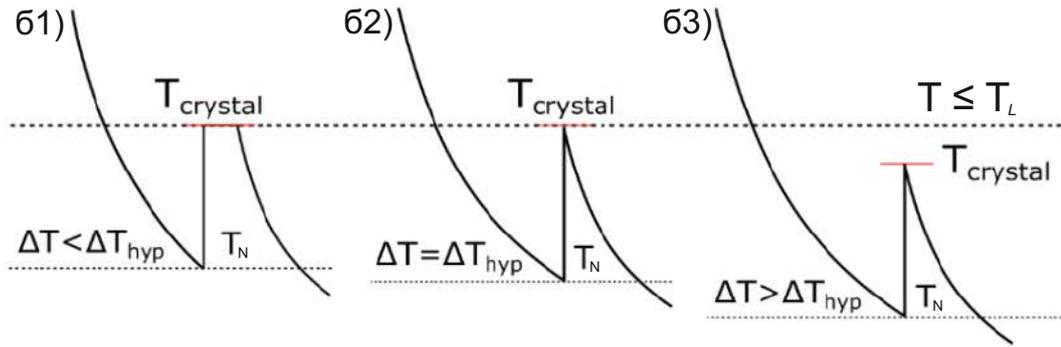


Рисунок 1.10 — Различные случаи термических кривых, влияющие на формирование микроструктуры. При  $\Delta T < \Delta T_{hyp}$  затвердевает остаточная междендритная жидкость с двумя различными сценариями эволюции микроструктуры. При  $\Delta T = \Delta T_{hyp}$  имеем, что исходного переохлаждения  $\Delta T$  достаточно для адиабатического затвердевания образца (с исчезновением плато у ликвидуса). При  $\Delta T > \Delta T_{hyp}$  адиабатическое затвердевание образца происходит с образованием метастабильной микроструктуры, часто переходящей в более стабильную, например, через плавление или прерывистый распад [104].

Во-вторых, первичная структура дендритов радикально изменяется, если времени для неустойчивости дендритных стволов  $\Delta t_{bu}$  вполне достаточно, чтобы не превышать время  $\Delta t_{pl}$  нахождения капли на температурном плато, т.е. при  $\Delta t_{bu} < \Delta t_{pl}$ . Дендритный ствол разрушается в массив квазисферических частиц вследствие неустойчивости формы подобно неустойчивости стержне-подобных эвтектических смесей. В общем случае неустойчивость дендритной формы является следствием классической неустойчивости Рэля для жидкого потока, т.е. фрагментация дендритного ствола является прямой гидродинамической аналогией этого процесса [105]. В результате неустойчивости дендритного каркаса, разрушения первичных дендритов и их боковых ветвей с подплавлением границ зерен образуются (почти) сферические элементы кристаллов (см. рис. 1.11). Этот процесс управляется действием поверхностного натяжения: система минимизирует площадь поверхности раздела “кристалл-жидкость” благодаря теплопереносу и атомной диффузии в объеме фаз. Таким образом, переход между двумя структурами, крупно-зеренной и измельченно-округлой микроструктурой, определяется по соотношению  $\Delta t_{bu}(\Delta T^*) \approx \Delta t_{pl}$ .

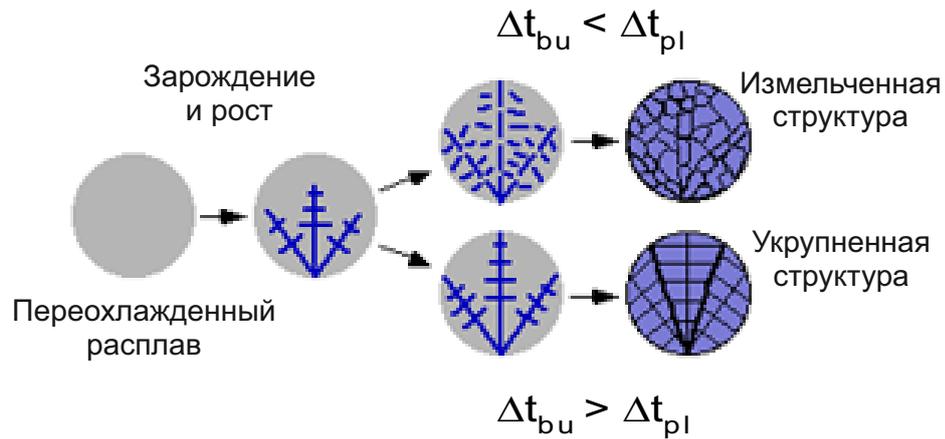


Рисунок 1.11 — Схема формирования первичной структуры в каплях, обрабатываемых в установке ЭМЛ. Разрушение дендрита требует характерного времени  $\Delta t_{bu}(\Delta T)$  (здесь индекс *bu* обозначает “break-up”, т.е. “разрушение”), которое зависит от переохлаждения  $\Delta T$ . Если  $\Delta t_{bu} < \Delta t_{pl}$ , происходит разрушение дендритного скелета с образованием зеренно измельченной равноосной микроструктуры. Если  $\Delta t_{bu} > \Delta t_{pl}$ , разрушения дендрита не происходит и образуется грубозеренная дендритная микроструктура.

### 1.3 Роль конвекции в кинетике дендритного роста

Естественная конвекция (например, термогравитационная конвекция в наземных условиях или термокапиллярная конвекция в условиях микрогравитации) играет ключевую роль в процессах переноса у межфазной границы кристалл-расплав. Конвективные потоки приводят к существенному изменению локальных градиентов температуры и концентрации примеси, варьируя таким образом эволюционные характеристики фронта затвердевания [106]. В частном случае роста дендритных структур, скорость и форма роста управляются температурным и концентрационным градиентами, устанавливающимися в результате как кондуктивного (молекулярного), так и конвективного тепло-массопереноса около движущейся межфазной границы [106–108]. Экспериментальные методы и простейшие оценочные расчеты [107; 108], а также моделирование по методу фазового поля [109–111] показывают значительное влияние конвекции расплава на формирование дендритной структуры, растущей в переохлажденном потоке жидкости.

Рисунок 1.12 дает сравнение микроструктур образцов из  $Ni - Al$  сплава, закристаллизованных в наземных условиях при единичной силе тяжести  $1g$  и в условиях микрогравитации  $mg$ . Вынужденная конвекция, индуцированная в наземных условиях переменным электромагнитным полем, обуславливала формирование протяженных и цельных дендритных кристаллов (см. рисунок 1.12(а)). При кристаллизации в неподвижном расплаве затвердевшая микроструктура представлена измельченными дендритными кристаллами см. рисунок 1.12(б)). Благодаря отсутствию конвективного теплопереноса при затвердевании в  $mg$ -условиях нахождение капли в двухфазном состоянии было более продолжительным, чем в  $1g$ -условиях. В результате первичные дендриты измельчались (“grain-refinement effect” [105]), и окончательная микроструктура оказывалась существенно плотнее для образцов, закристаллизованных в  $mg$ -условиях.

Как было установлено, конвекция оказывает воздействие на процессы фазового отбора [112], измельчение зерна [113] и в целом на кристаллическое структурообразование [114].

Переменное магнитное поле индуцирует электрический ток, который вызывает движение расплава так, что в жидкости образуется два пространственных тора (рис. 1.13(а)). С нижней стороны капли (около ее южного полюса) течение в средней части образца направлено вниз, а в верхней части (около ее северного полюса), оно направлено вверх. Сразу после начала процесса затвердевания конвективное течение, имеющее среднюю скорость  $U$ , направлено навстречу растущим дендритным кристаллам в нижней части капли (рис. 1.13(б) и рис. 1.13(в)). Это приводит к увеличению скорости роста  $V$  и формированию наиболее развитых основных стволов дендритов, растущих в направлении против потока жидкой фазы, как показано на рис. 1.13(г). Расчеты конвективных структур в каплях, обрабатываемых в ЭМЛ [99; 100; 115], подтверждают подобную схему конвективных торов, возникающих после плавления и при кристаллизации дробинки [98].

Для качественного понимания влияния потока жидкости на скорость и морфологию растущего кристалла приведем результаты расчетов по методу фазового поля. Метод фазового поля является вычислительным инструментом для описания динамики движения границы раздела фаз сложного строения [109–111; 116–119].

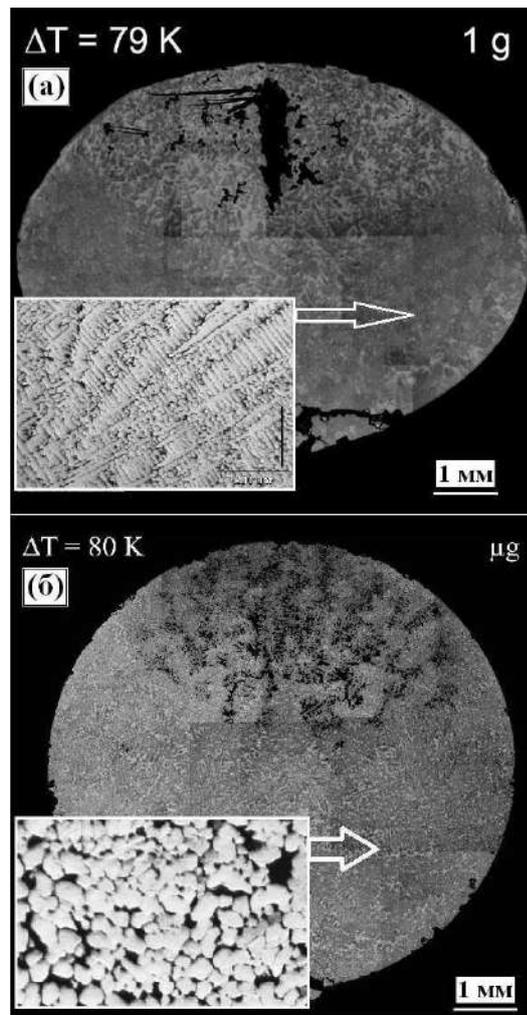


Рисунок 1.12 — Микроструктура закристаллизованной капли из сплава  $\text{Ni}_{60}\text{-Al}_{40}$  [114]. (а) Кристаллизация в наземных условиях (в  $1g$ -условиях). (б) Кристаллизация в условиях микрогравитации (в  $\mu g$ -условиях). Вставки со стрелками показывают микроструктуру при увеличенном разрешении микроскопа.

Рисунок 1.14 показывает двумерный дендрит сукцинонитрила, полученный фазово-полевым моделированием для трех различных анизотропий поверхностной энергии без конвекции (рис. 1.14(а)-(в)) и с конвекцией (рис. 1.14(г)-(е)) [116]. Видно, что форма дендритов существенно зависит как от анизотропии, так и от потока. С одной стороны, увеличение анизотропии ведет к увеличению скорости роста. С другой стороны, скорость роста верхней ветви дендрита намного выше, чем у нижней ветви, направленной перпендикулярно течению. Действительно, набегающий поток уменьшает толщину теплового пограничного слоя на верхней ветви дендрита, приводит к более интенсивному отводу скрытой теплоты кристаллизации и, как следствие, к увеличению скорости роста.

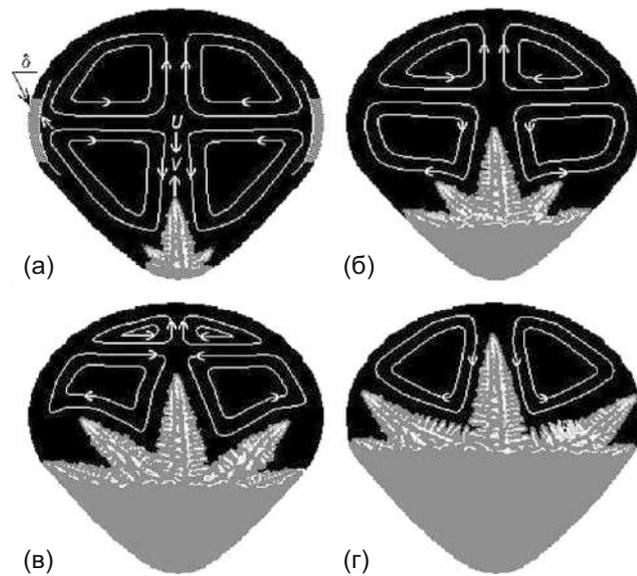


Рисунок 1.13 — Схема линий тока конвективных ячеек жидкой фазы при дендритной кристаллизации капли в ЭМЛ - электромагнитном левитаторе [98]. Двухмерное сечение капли на схеме показывает ячеистую структуру жидкости, которая в трех пространственных измерениях представлена двумя торами. Здесь:  $V$  - скорость вершины дендрита и  $U$  - осредненная скорость потока жидкости. (а) Направление конвективного потока сразу после начала затвердевания. (б) Рост дендрита в набегающем потоке нижнего конвективного тора. (в) Постепенное вырождение верхнего конвективного тора. (г) Рост дендрита и направление потока на финальной стадии затвердевания образца; поток все еще имеет противоположное направление, которое направлено против роста дендрита.

Эволюция роста нижней части дендрита относительно замедляется по сравнению с ростом по диффузионному механизму из-за образования застойной зоны. Горизонтальные поверхности дендрита слегка начинают расти вверх из-за асимметрии тепловых потоков на верхней и нижней частях горизонтальной ветви.

На рисунке 1.15 показаны результаты моделирования пространственно трехмерного роста дендрита никеля без конвекции (рис. 1.15(а)) и с конвекцией в расплаве (рис. 1.15(б)) [117; 120]. В случае отсутствия конвективного потока, дендрит растет симметрично вдоль кристаллографических осей (рис. 1.15(а)). Затвердевание, происходящее под влиянием конвективного потока, вызванного электромагнитным перемешиванием в капле, обуславливает рост дендрита преимущественно в направлении противоположном потоку (рис. 1.15(б)).

Двумерное и трехмерное моделирование методом фазового поля, проведенное на принципиально разных по составу образцах (сукцинонитрил на рис.

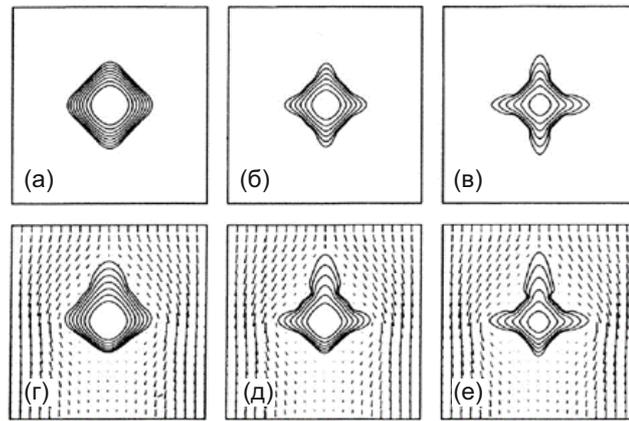


Рисунок 1.14 — Результаты пространственно двумерного моделирования дендрита сукцинонитрила, растущего в среде без конвекции (а)-(в) и в среде с конвекцией (г)-(е) при различных анизотропиях поверхностной энергии: (а), (г) 1 % анизотропии между  $\langle 10 \rangle$  - и  $\langle 11 \rangle$  - направлением роста; (б), (д) 3 % анизотропии между  $\langle 10 \rangle$  - и  $\langle 11 \rangle$  - направлением роста; (в), (е) 5 % анизотропии между  $\langle 10 \rangle$  - и  $\langle 11 \rangle$  - направлением роста. Стрелки на рисунках (г)-(е) показывают величину и направление скорости потока жидкой фазы.

1.14 и никель на рис. 1.15), подтверждает факт формирования наиболее развитых основных стволов дендритов, растущих в направлении против потока жидкой фазы. Учитывая этот результат, сформулируем основные выводы.

#### 1.4 Выводы по главе 1

В главе рассмотрена проблема дендритного роста в процессах затвердевания переохлаждённых расплавов, ответственных за формирование различных типов микроструктур, которые формируются в твёрдой фазе материалов. При этом, наиболее важными факторами, играющими ключевую роль, являются нелинейный перенос тепла (и/или растворённой примеси), гидродинамические течения расплава в окрестности растущих дендритных структур, а также атомная кинетика на межфазной границе. Эти факторы полностью определяют устанавливающуюся в процессе скорость роста вершин дендритов, а также соответствующий ей диаметр вершин. Для нахождения этих величин в зависимости от переохлаждения расплава, а также от теплофизических параметров затвердевающего материала, была разработана теория микроскопической разрешимости.

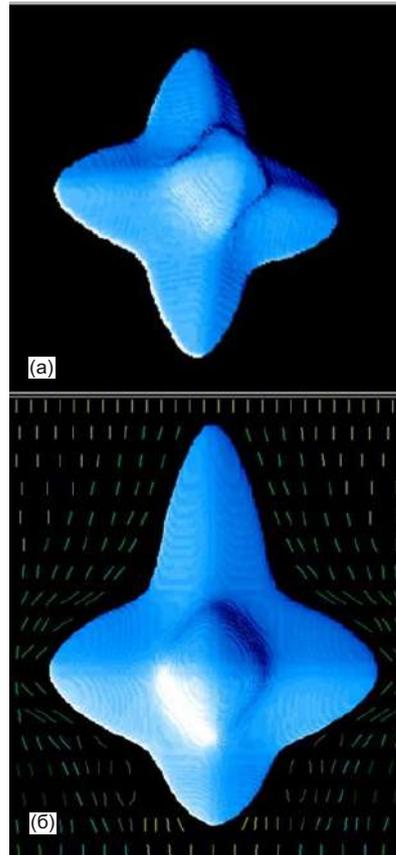


Рисунок 1.15 — Результаты пространственно трехмерного моделирования дендрита никеля, растущего в неподвижном расплаве (а) и в расплаве с конвекцией (б).

Важным обстоятельством является то, что данная теория отбора была развита в основном для кондуктивного теплопереноса в окрестности растущего дендритного кристалла. Однако, обтекание жидкостью дендритных кристаллов может быть настолько интенсивным, что при ее перемешивании процесс тепло-массопереноса вблизи межфазной границы становится процессом переноса тепла и массы конвективного типа. Это подтверждается экспериментами, простейшими оценочными расчетами, а также моделированием методом фазового поля. Как установлено, конвекция оказывает воздействия на процессы фазового отбора, измельчение зерна и в целом на кристаллическое структурообразование. Поэтому в настоящей работе проводится комплексное исследование устойчивой моды дендритного роста при различных кристаллических симметриях в условиях вынужденной конвекции при кондуктивных и конвективных граничных условиях.

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

## Глава 2. Математическое моделирование устойчивой моды дендритного роста при различных условиях кристаллизации

### 2.1 Модель роста кристалла

Рассмотрим процесс устойчивого роста дендритного кристалла вдоль пространственной оси  $z$  в условиях набегающего конвективного потока жидкости (см. рисунок 2.1). Температура  $T_{\text{int}}$  межфазной границы кристалл-жидкость определяется скрытой теплотой  $Q$ , выделяемой на единицу объема твердого тела, удельной теплотой  $c_p$ , локальной кривизной фронта  $\mathcal{K}$ , анизотропной капиллярной длиной  $d(\theta, \varphi)$ , температурой плавления  $T_m$  чистого вещества и интенсивностью атомной кинетики, задаваемой анизотропным кинетическим коэффициентом роста  $\tilde{\beta}(\theta, \varphi)$  и сферическими углами  $\theta$  и  $\varphi$  между направлением роста и направлениями минимальных функций  $d(\theta, \varphi)$  и  $\tilde{\beta}(\theta, \varphi)$ . В этом случае температурное поле на границе фазового перехода (на поверхности дендрита) непрерывно и удовлетворяет соотношению Гиббса-Томсона

$$T_{\text{int}} = T_l = T_s = T_m - mC_l - T_Q d(\theta, \varphi) \mathcal{K} - \tilde{\beta}(\theta, \varphi) v_n, \quad (2.1)$$

где  $T_Q = Q/c_p$  - температура адиабатического затвердевания,  $v_n = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})$  - нормальная скорость роста,  $\mathbf{n}$  - единичная нормаль к поверхности,  $m$  - наклон линии ликвидуса,  $C_l$  - концентрация примеси в жидкой фазе,  $T_l$  и  $T_s$  - температуры жидкой и твердой фаз соответственно. Кривизна линии фронта определяется следующими выражениями

$$\mathcal{K} = \begin{cases} 1/R, & \text{двумерное пространство (2D),} \\ (R_1 + R_2)/(R_1 R_2), & \text{трехмерное пространство (3D),} \end{cases} \quad (2.2)$$

где  $R$  - радиус вершины дендрита в двумерном случае, а  $R_1$  и  $R_2$  являются основными радиусами кривизны для трехмерной вершины дендрита.

В случае кубической симметрии роста кристалла капиллярная длина  $d(\theta, \varphi)$  и коэффициент анизотропного роста  $\tilde{\beta}(\theta, \varphi)$  определяются следующими уравнениями [121]

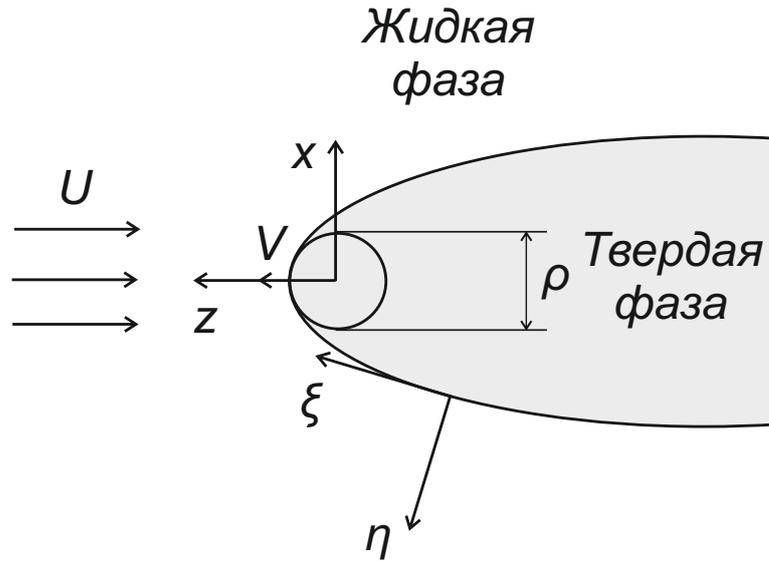


Рисунок 2.1 — Схема растущего дендритного кристалла во встречном потоке жидкости.

$$d(\theta, \varphi) = d_0 \{1 - \alpha_d [\cos^4 \theta + \sin^4 \theta (1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)]\}, \quad (2.3)$$

$$\tilde{\beta}(\theta, \varphi) = \beta_0 \{1 - \alpha_\beta [\cos^4 \theta + \sin^4 \theta (1 - 2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)]\}, \quad (2.4)$$

где  $d_0$  - капиллярная константа,  $\beta_0$  - константа кинетического коэффициента роста,  $\alpha_\beta \ll 1$  - кинетический параметр анизотропии,  $\alpha_d \ll 1$  параметр, определяющий прочность (жесткость), которая зависит от малого параметра анизотропии поверхностной энергии  $\varepsilon_c$ .

Рассмотрим рост дендрита параболической формы. Уравнение (2.3) перепишем, усреднив его по значению угла  $\varphi$  (см. работу [78]):  $d(\theta) = d_0 \{1 - \alpha_d \cos(4\theta)\}$ , при прочности  $\alpha_d = 15\varepsilon_c$ , где  $\varepsilon_c$  является малым параметром анизотропии поверхностной энергии кристалла. В этом случае, принимая во внимание значение параметра анизотропии (2.3) или (2.4) и следуя работам [76;122], предполагаем, что критерий отбора  $\sigma^*$  пропорционален параметру  $\sigma^* \propto \alpha_d^{7/n}$  со значением экспоненты  $7/n$ . Следовательно, для нахождения критерия отбора  $\sigma^*$ , будем использовать простейшую форму анизотропии в предположении, что окончательное масштабирование может применяться к трехмерному дендритному росту, в котором параметры  $d(\theta)$  и  $\tilde{\beta}(\theta)$  определены для симметрии  $n$ -ого порядка:

$$d(\theta) = d_0 \{1 - \alpha_d \cos [n(\theta - \theta_d)]\}, \quad \tilde{\beta}(\theta) = \beta_0 T_Q \{1 - \alpha_\beta \cos [n(\theta - \theta_\beta)]\}, \quad (2.5)$$

где  $\theta_d$  и  $\theta_\beta$  обозначают углы между направлениями роста и минимумами функций  $d(\theta)$  и  $\tilde{\beta}(\theta)$ . В самом деле, если  $\theta = \theta_d$  и  $\theta = \theta_\beta$ , то имеем  $\cos(\theta - \theta_d) = 1$ ,  $\cos(\theta - \theta_\beta) = 1$ , а  $d(\theta)$  и  $\tilde{\beta}(\theta)$  - принимают минимальное значение из-за знаков “минус” в уравнении (2.5).

Как следует из уравнения (2.1), наибольшее значение параметра  $v_n$  (самое большое переохлаждение и высокая скорость) достигается при минимальном значении параметров  $d(\theta)$  (что эквивалентно максимуму поверхностной энергии твердого тела) и  $\tilde{\beta}(\theta)$ . Действительно, переходы между разными направлениями роста были подтверждены экспериментально и объясняются обменом анизотропиями [123]. Для кристаллов с симметрией четвертого порядка полученные выражения из уравнения (2.5) были использованы в численном моделировании методом граничного интеграла [50] и в аналитическом исследовании нелокальной проблемы теплопроводности [83], решение которой объясняет переходы между направлениями роста из-за разности углов  $\theta_d$  и  $\theta_\beta$  между анизотропиями в разных диапазонах переохлаждения (пересыщения).

В результате вышеприведенных предположений, вместо значений  $d(\theta, \varphi)$  и  $\tilde{\beta}(\theta, \varphi)$  будем использовать значения параметров  $d(\theta)$  и  $\tilde{\beta}(\theta)$ , определяемые уравнениями (2.5) при выполнении условия Гиббса-Томсона (2.1).

На поверхности дендрита запишем условия баланса тепла и массы как:

$$T_Q(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) = D_T(\nabla T_s - \nabla T_l) \cdot \mathbf{n}, \quad (2.6)$$

и

$$(1 - k_0)C_l(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) + D_C \nabla C_l \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (2.7)$$

где  $k_0$  представляет собой равновесный коэффициент распределения,  $D_T$  и  $D_C$  - коэффициенты теплопроводности и диффузии соответственно.

Конвективные уравнения тепло- и массопереноса в жидкой и твердой фазах принимают вид

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} + (\mathbf{w} \cdot \nabla) T_l = D_T \nabla^2 T_l, \quad \frac{\partial T_s}{\partial t} = D_T \nabla^2 T_s, \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} + (\mathbf{w} \cdot \nabla) C_l = D_C \nabla^2 C_l, \quad (2.9)$$

где  $\mathbf{w}$  - скорость потока. Здесь традиционно пренебрегаем атомной диффузией в твердом теле и рассматриваем случай одинаковых коэффициентов теплопроводности в обеих фазах. Эта гипотеза не влияет на значение параметра

критерия отбора, так как различные коэффициенты температуропроводности оказывают влияние только на константу отбора.

Для описания гидродинамического потока воспользуемся моделью для вязкой жидкости в приближении Осеена [124–126], а также запишем уравнение непрерывности

$$U \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_l} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{w}, \quad \nabla \cdot \mathbf{w} = 0. \quad (2.10)$$

Здесь  $U$  - скорость потока вдали от вершины дендрита (см. рис. 2.1),  $p$  - давление,  $\rho_l$  - плотность жидкости и  $\nu$  - кинематическая вязкость.

Задача конвективного тепло-массопереноса (2.1)-(2.10) в случае  $n$ -кратной симметрии роста кристалла позволяет найти обобщенный критерий отбора, учитывающий влияние конвекции и кинетики для произвольных чисел Пекле.

## 2.2 Аналитическое решение для параболического дендрита

Запишем решение Иванцова для устойчивого роста двумерного и трехмерного дендрита в набегающем конвективном потоке. Введем параболические координаты  $\xi$ ,  $\eta$  (и  $\varphi$  в трехмерном пространстве), связанные с декартовыми (параболоидальными) координатами  $x$ ,  $y$  и  $z$  соотношениями

$$\begin{aligned} x &= \rho \sqrt{\xi \eta}, & z &= \frac{\rho}{2} (\eta - \xi), & (2D), \\ x &= \rho \sqrt{\xi \eta} \cos \varphi, & y &= \rho \sqrt{\xi \eta} \sin \varphi, & z &= \frac{\rho(\eta - \xi)}{2}, & (3D), \end{aligned} \quad (2.11)$$

где  $\rho/2$  - радиус вершины дендрита,  $\varphi$  - полярный угол, лежащий в плоскости перпендикулярной набегающему потоку, а межфазная граница находится на уровне  $\eta = 1$ .

Гидродинамическое уравнение в приближении Осеена и уравнение непрерывности (2.10) позволяют определить компоненты скорости жидкости  $u_\eta$ ,  $u_\xi$  (и  $u_\varphi$  для трехмерного случая) в параболических (параболоидальных) координатах [126; 127]. Учитывая граничные условия прилипания жидкости на

поверхности дендрита и заданную скорость набегающего потока, запишем результат в виде

$$u_\eta = -\frac{f_{2D}}{2\sqrt{\xi + \eta}}, \quad u_\xi = \frac{\sqrt{\xi\eta}}{\sqrt{\xi + \eta}} \frac{df_{2D}}{d\eta}, \quad (2D),$$

$$u_\eta = -\frac{f_{3D}}{\sqrt{\xi + \eta}}, \quad u_\xi = \sqrt{\frac{\xi}{\xi + \eta}} \frac{d}{d\eta} (\sqrt{\eta} f_{3D}(\eta)), \quad u_\varphi = 0, \quad (3D),$$
(2.12)

где введены следующие функции

$$f_{2D}(\eta) = 2(U + V)\sqrt{\eta} - 2Ug_{2D}(\eta), \quad f_{3D}(\eta) = (U + V)\sqrt{\eta} - 2Ug_{3D}(\eta),$$

$$g(\eta) = \begin{cases} g_{2D}(\eta) = \sqrt{\eta} \frac{\operatorname{erfc}\sqrt{\eta\Re/2}}{\operatorname{erfc}\sqrt{\Re/2}} \\ + \frac{\sqrt{2/(\pi\Re)}}{\operatorname{erfc}\sqrt{\Re/2}} \left[ \exp\left(-\frac{\Re}{2}\right) - \exp\left(-\frac{\eta\Re}{2}\right) \right], \quad (2D), \\ g_{3D}(\eta) = \frac{\sqrt{\eta}E_1(\eta\Re/2)}{2E_1(\Re/2)} + \frac{\exp(-\Re/2) - \exp(-\eta\Re/2)}{\sqrt{\eta\Re}E_1(\Re/2)}, \quad (3D), \end{cases} \quad (2.13)$$

которые учитывают интенсивность течения в зависимости от величины числа Рейнольдса  $\Re = \rho U/\nu$ .

Уравнения тепло- (2.8) и массопереноса (2.9) могут быть проинтегрированы в соответствии с граничными условиями в параболических (параболоидальных) координатах (2.11). При этом получим распределение температуры и концентрации примеси для двумерного и трехмерного случаев

$$T_i(\eta) = T_i + (T_\infty - T_i) \frac{I_T(\eta)}{I_T(\infty)}, \quad C_i(\eta) = C_i + (C_{i\infty} - C_i) \frac{I_C(\eta)}{I_C(\infty)}, \quad (2.14)$$

где

$$I_T(\eta) = \int_1^\eta \exp \left[ (j-1)P_f \int_1^{\eta'} \frac{g(\eta'')}{\sqrt{\eta''}} d\eta'' - P_0\eta' \right] \frac{d\eta'}{\eta'^{(j-1)/2}},$$

$$I_C(\eta) = \int_1^\eta \exp \left[ (j-1)P_f \frac{D_T}{D_C} \int_1^{\eta'} \frac{g(\eta'')}{\sqrt{\eta''}} d\eta'' - P_0 \frac{D_T}{D_C} \eta' \right] \frac{d\eta'}{\eta'^{(j-1)/2}},$$
(2.15)

$$T_i = T_\infty + T_Q P_g \exp(P_0) I_T(\infty), \quad P_0 = P_g + P_f,$$

$$C_i = \frac{C_{i\infty}}{1 - (1 - k_0) \exp(P_0 D_T/D_C) P_g I_C(\infty) D_T/D_C}, \quad E_1(q) = \int_q^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du.$$

$T_\infty$  и  $C_{l_\infty}$  - температура и концентрация в жидкости вдали от границы раздела фаз,  $P_g = \rho V / (2D_T)$  и  $P_f = \rho U / (2D_T)$  - ростовое и потоковое числа Пекле,  $j = 2$  и  $j = 3$  обозначают двух- и трехмерную геометрию соответственно.

### 2.3 Условие микроскопической разрешимости

Анизотропия поверхностной энергии для различных быстрорастущих граней составляет не более 1.5-2.0% для традиционных металлов и сплавов и до 5.0% в случае сильно анизотропных кристаллических материалов. При таком относительно небольшом эффекте анизотропии поверхностного натяжения принимается, что решения с постоянной скоростью роста дендрита могут быть найдены в окрестности классических решений параболического дендрита Иванцова. Математически это означает, что выполняется условие микроскопической разрешимости, которое находится как приближенное решение осесимметричной задачи при линеаризации условий тепло- и массопереноса на поверхности параболического дендрита Иванцова [78; 86]. Это условие позволяет отобрать устойчивый режим роста кристалла через скорость  $V$  и радиус  $\rho/2$  вершины анизотропного дендрита (то есть при наложенной симметрии кристаллической решетки, учитывающей анизотропию преимущественного направления роста кристалла) [80; 86]. Далее будем использовать условие микроскопической разрешимости вида [52]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G [X_0(l)] Y_m(l) dl = 0, \quad Y_m(l) = \exp \left[ i \int_0^l k_m(l_1) dl_1 \right]. \quad (2.16)$$

Выражение (2.16) может быть использовано для анализа различного вида подвижных границ, например, “вязких пальцев” Саффмана-Тэйлора [4; 86]. Для этого должны быть известны оператор кривизны  $G$  и решения  $X_0(l)$ , из которых могут быть найдены функции  $k_m(l)$  локальной ненулевой маргинальной моды сопряженного дисперсионного уравнения для возмущений (см., например, работу [4]). Соотношение (2.13) выводится с помощью метода Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна (ВКБ-метода [128]), который был применен для нахождения режимов распространения фронтов пламени [129] и дендритной

структуры [130]. Ниже определены функции  $Y_m(l)$ , входящие в соотношение (2.16), при наличии набегающего на дендрит потока вязкой бинарной жидкости.

## 2.4 Линейный анализ морфологической устойчивости

Анализ устойчивости в линейном приближении позволяет определить реакцию поверхности дендрита вблизи его вершины по отношению к малому возмущению. Нахождение областей устойчивости, неустойчивости и маргинального (пограничного) состояния в функции волнового числа возмущения является основной задачей анализа. Маргинальная мода (пограничный режим между устойчивостью и неустойчивостью) находится по критическому значению волнового числа  $k_m$ , отвечающего кривой нейтральной устойчивости. Для нахождения критического волнового числа  $k_m$  на вершине дендрита используем результаты линейного анализа устойчивости работы [52]. В этой работе скорость роста возмущений имела длину волны намного меньшую по сравнению с характерным пространственным масштабом невозмущенного решения.

Разложим стационарные компоненты скорости (2.12) в ряды по переменной  $\eta - 1$  в окрестности параболы, задаваемой уравнением  $\eta = 1$ . Учитывая только основные вклады, получим

$$u_\eta = -\frac{V}{\sqrt{1+\xi}}, \quad u_\xi = \sqrt{\frac{\xi}{1+\xi}} [V + Ua(\Re)(\eta - 1)], \quad (2.17)$$

где

$$a(\Re) = \begin{cases} \sqrt{\frac{\Re}{2\pi}} \frac{\exp(-\Re/2)}{\operatorname{erfc}(\sqrt{\Re/2})}, & (2D), \\ \frac{\exp(-\Re/2)}{E_1(\Re/2)}, & (3D). \end{cases} \quad (2.18)$$

Из выражений (2.17) и (2.18) следует, что только касательная составляющая скорости  $u_\xi$  зависит от скорости набегающего потока жидкости в окрестности растущей параболической вершины дендрита.

Введем новые локальные декартовы координаты  $x_c$  и  $y_c$ , связанные с кристаллом, которые соответственно обозначают тангенциальную и нормальную оси к межфазной поверхности в точке, где нормаль к поверхности образует с

осью роста угол  $\theta$ . Эти координаты позволяют представить компоненты скорости и градиент температуры через  $\theta$  и  $y_c$  в виде

$$\bar{u} = -V \sin \theta - \frac{aU}{\rho} \sin \theta \cos \theta y_c, \quad \bar{v} = -V \cos \theta, \quad \frac{d\bar{T}_l}{dy_c} = -\frac{T_Q V}{D_T} \cos \theta. \quad (2.19)$$

Обозначим через  $u'$ ,  $v'$  и  $T'$  возмущения соответствующих величин, а через  $\xi'$  - возмущение стационарной межфазной поверхности с длиной волны  $\lambda$ , которая много меньше, чем радиус  $\rho/2$  вершины дендрита. Это условие позволяет пренебречь конвективным членом в уравнениях Осена (2.10) и перейти к следующим гидродинамическим уравнениям для возмущений

$$\nabla p' = \nu \rho_1 \nabla^2 \mathbf{w}', \quad \nabla \cdot \mathbf{w}' = 0, \quad (2.20)$$

где  $p'$  и  $\mathbf{w}'$  являются возмущениями давления и скорости жидкости соответственно.

Учитывая, что стационарное распределение температуры не зависит от  $x_c$ , запишем следующие из уравнений (2.8) температурные возмущения в жидкой и твердой фазах в виде

$$\frac{\partial T'_{l,s}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial T'_{l,s}}{\partial x_c} + \bar{v} \frac{\partial T'_{l,s}}{\partial y_c} + v' \frac{d\bar{T}_{l,s}}{dy_c} = D_T \nabla^2 T'_{l,s}. \quad (2.21)$$

На границе твердой и жидкой фаз, где  $y_c = 0$ , получим следующие выражения для возмущений

$$\begin{aligned} T'_s &= -T'_l + \frac{T_Q V}{D_T} \cos \theta \xi' = T_Q d(\theta) \frac{\partial^2 \xi'}{\partial y_c^2} - \tilde{\beta}(\theta) \frac{\partial \xi'}{\partial t}, \\ u' &= 0, \quad v' = -\frac{\partial \xi'}{\partial t}, \\ \frac{T_Q}{D_T} \frac{\partial \xi'}{\partial t} &= \frac{\partial T'_s}{\partial y_c} - \frac{\partial T'_l}{\partial y_c} - \frac{T_Q V^2 \cos^2 \theta}{D_T^2} \xi'. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Из уравнений (2.20) следует, что возмущения компонент давления и скорости могут быть выражены как

$$\begin{aligned} p' &= 2\nu \rho_1 A \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c), \\ u' &= (B - i\varepsilon A y_c) \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c), \\ v' &= [A(y_c + \varepsilon/k) + iB\varepsilon] \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c), \end{aligned} \quad (2.23)$$

где параметры  $A$  и  $B$  обозначают амплитуды возмущений,  $\omega$  и  $k$  представляют инкремент (частоту) и волновое число возмущений,  $i$  является мнимой единицей и параметр  $\varepsilon$  имеет тот же знак, что и вещественная часть  $k$ , поскольку возмущения не могут неограниченно возрастать при условии  $y_c \rightarrow \infty$ .

Подстановка возмущений (2.23) в граничные условия (2.22) позволяет определить параметры  $A$  и  $B$  как

$$A = -C(\omega K \varepsilon + iakU \sin \theta \cos \theta / \rho), \quad B = CaU \sin \theta \cos \theta / \rho. \quad (2.24)$$

Здесь параметр  $C$  представляет амплитуду возмущений поверхности дендрита  $\xi' = C \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c)$ .

Подстановка температурных возмущений  $T'_{s,l} = \tilde{T}_{s,l} \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c)$ , где  $\tilde{T}_{s,l}$  - амплитуды температуры в твердой и жидкой фазах, в уравнения (2.21) и граничные условия (2.22) позволяет определить дисперсионный закон  $\omega(k)$ . Выполнение этого закона на кривой нейтральной устойчивости при  $\omega = 0$  приводит к маргинальной моде волнового числа  $k_m$  (см. работы [127; 131]), которая определяется следующим кубическим уравнением

$$k_m^3 = \frac{V \exp(i\theta)}{2d(\theta)D_T} k_m + \frac{iaU \sin \theta \cos \theta}{8\rho D_T} k_m - \frac{iV \sin \theta}{2D_T} k_m^2 + \frac{V^2 \cos \theta \exp(i\theta)}{4d(\theta)D_T^2} + \frac{iV \tilde{\beta}(\theta) \sin \theta}{d(\theta)T_Q} k_m^2. \quad (2.25)$$

Покажем теперь, что выражение (2.25) содержит предельные переходы к ранее развитым теориям дендритного роста. Для однокомпонентной неподвижной жидкости (при  $U = 0$  и  $C_i = 0$ ) получим волновое число  $k_{mMS}$  Маллинза-Секерки [4; 52] в виде

$$k_{mMS} = -\sqrt{\frac{V \exp(i\theta)}{2d(\theta)D_T}}. \quad (2.26)$$

Для однокомпонентной системы при наличии встречного потока жидкости находим решение  $k_{mBP}$ , полученное Буиссу и Пелсе [127; 131]

$$k_{mBP} = k_{mMS} \sqrt{1 + \frac{iaUd(\theta)}{8\rho V} \sin(2\theta) \exp(-i\theta)}. \quad (2.27)$$

Далее, учитывая случай больших чисел Пекле, решение (2.25) приводит к волновому числу  $k_{mAG}$  [132; 133] в виде

$$k_{mAG} = k_{mBP} + \frac{V \exp(-i\theta)}{4D_T}. \quad (2.28)$$

Теперь для кинетически ограниченного роста кристаллов без конвекции, описанного Бренером в работе [83], найдем аналитическое решение кубического уравнения (2.25) с помощью формулы Кардано ( $d_0 \neq 0$ ) при росте дендрита с симметрией четвертого порядка [132] в виде

$$k_m = k_{mAG} + \frac{iV \tilde{\beta}(\theta) \sin \theta}{2d(\theta)T_Q}. \quad (2.29)$$

При условии кинетически ограниченного роста ( $d_0 \rightarrow 0$ ), уравнение (2.25) принимает вид [132]

$$k_m = \frac{iT_Q \exp(i\theta)}{2D_T \tilde{\beta}(\theta) \sin \theta} + \frac{V \cos \theta}{2D_T}. \quad (2.30)$$

Таким образом, обобщенное решение (2.25), включающее вышеупомянутые предельные случаи (2.26)-(2.30), дает критическое волновое число для возмущений на вершине дендрита в рамках задачи тепло-массопереноса с учетом встречного потока жидкости, натекающего на дендрит.

## 2.5 Критерий устойчивого роста вершины дендрита

### 2.5.1 Критерий отбора для термически контролируемого роста

Для нахождения критерия устойчивого роста дендрита рассмотрим термический режим затвердевания, описываемый выражением (2.29), где  $\alpha_d \ll 1$ ,  $\alpha_\beta \ll 1$ ,  $\theta_d = 0$  и  $\theta_\beta \neq 0$ . Подставляя волновое число (2.29) в условие микроскопической разрешимости (2.16), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta G[X_0(\eta)] \exp \left\{ -i \int_0^\eta \left[ \frac{P_g(1 - i\eta_1)}{2} + \frac{i\rho V \beta_0 \eta_1}{2d_0} - \sqrt{\frac{(1 + i\eta_1)(1 + \eta_1^2)^{\lambda_n} + i\alpha \eta_1 B_n(\eta_1)}{\sigma^* B_n(\eta_1)}} \right] d\eta_1 \right\} = 0, \quad (2.31)$$

где

$$l_1 = -\frac{\rho}{2} \left[ \frac{\operatorname{tg} \theta}{\cos \theta} + \ln \left( \frac{1}{\cos \theta} + \operatorname{tg} \theta \right) \right],$$

$$\eta = \operatorname{tg} \theta, \quad \alpha = \frac{aUd_0}{4\rho V}, \quad \lambda_n = \frac{n+1}{2}, \quad \sigma^* = \frac{2d_0D_T}{\rho^2V},$$

$$B_n(\eta) = (1 + \eta^2)^{n/2} - \alpha_d \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \eta^{n-k} \cos \frac{(n-k)\pi}{2}.$$

Выражение (2.31) учитывает ранее сформулированную теорию разрешимости [127] для роста кристалла с симметрией четвертого порядка ( $n = 4$ ). Стоит отметить, что выражение (2.31) сводится к уравнениям (39) и (40), полученными Буиссу и Пелсе [127] при условии, что  $n = 4$ ,  $P_g \ll 1$  и  $\beta_0 = 0$ .

Волновое число при кинетически ограниченном режиме можно получить, объединив уравнения (2.16) и (2.30), при условии, что  $\theta_\beta = 0$  и  $\theta_d \neq 0$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta G[X_0(\eta)] \exp \left\{ -i \int_0^\eta \left[ P_g + \frac{i\rho(1+i\eta_1)(1+\eta_1^2)^{\lambda_n}}{2D_T\beta_0\eta_1 B'_n(\eta_1)} \right] d\eta_1 \right\} = 0, \quad (2.32)$$

$$B'_n(\eta) = (1 + \eta^2)^{n/2} - \alpha_\beta \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \eta^{n-k} \cos \frac{(n-k)\pi}{2}.$$

Теперь оценим условие микроскопической разрешимости (2.31) в двух случаях. В первом случае рассмотрим “термически контролируемый” рост кристалла, при котором можно пренебречь кинетическим вкладом (пропорциональным  $\beta_0$  в (2.31)). Полагая  $\beta_0 = 0$ , запишем уравнение условия микроскопической разрешимости (см. также [127]) в виде

$$\sigma^* = \frac{2d_0D_T}{\rho^2V} = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n}}{\left(1 + a_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_g\right)^2 (1 + b\tau_n^{\nu_n})}, \quad (2.33)$$

где

$$\tau_n = \alpha \alpha_d^{-3/n} A_n^{-3/n}, \quad \nu_n = \frac{n+7}{2(n+3)}, \quad A_n = 2^{-3n/4} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} i^{n-k} \cos \frac{(n-k)\pi}{2},$$

$\sigma_0$  и  $b$  являются константами. В самом деле, если мы рассмотрим рост дендрита с симметрией четвертого порядка, при которой  $A_4 = 1$  и  $\nu_4 = 11/14$ , обобщенный критерий (2.33) сводится к ранее полученному выражению (см.

критерий (6) в работе [133] и критерий (25) в работе [132]). В этом случае параметр  $a_1$  запишем в виде

$$a_1 = \left(\frac{8\sigma_0}{7}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{56}\right)^{3/8}.$$

Второй этап оценки интеграла (2.31) - это анализ режима роста дендрита с учетом кинетического вклада (пропорционального  $\beta_0$ ). В этом случае пренебрегаем слагаемым, пропорциональным ростовому числу Пекле в уравнении (2.31), и переходим к следующему выражению

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n}}{\left[1 + a'_1 \alpha_d^{2/n} P_g D_T \beta_0 A_n^{2/n} / d_0\right]^2 (1 + b \tau_n^{v_n})}, \quad (2.34)$$

где  $a'_1$  является новой константой, ранее рассчитанной для роста кристалла с симметрией четвертого порядка ( $n = 4$ ) [83]

$$a'_1 = 20\sqrt{\sigma_0/3}.$$

Таким образом, критерий отбора (2.34) становится идентичным асимптотическому критерию (25), полученному Бренером в работе [83] при  $n = 4$ ,  $U = 0$  и условии, что второй вклад в квадратных скобках в знаменателе во много раз больше единицы.

Объединяя полученные выражения (2.33) и (2.34) для предельных случаев, запишем обобщенный критерий отбора в виде

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n}}{\left[1 + a_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_g (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0)\right]^2 (1 + b \tau_n^{v_n})}, \quad (2.35)$$

где  $a'_1 = a_1 \delta_0$  и  $\delta_0$  представляют собой константы, определяемые численно. Специально отметим, что константы  $\sigma_0$  и  $b$  могут быть найдены экспериментально или методом фазово-полевого моделирования для разных симметрий кристалла  $n$  аналогично случаю для роста кристалла с симметрией четвертого порядка ( $n = 4$ ), см. в работах [116; 134–136].

Учитывая, что  $\sigma^* = 2d_0 D_T / (\rho^2 V) = d_0 V / (2D_T P_g^2)$ , перепишем критерий отбора (2.35) с учетом скорости роста вершины дендрита  $V$  как

$$V = \frac{2D_T P_g^2 \sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n} / d_0}{\left[1 + a_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_g (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0)\right]^2 (1 + b \tau_n^{v_n})}. \quad (2.36)$$

Уравнение (2.36) совпадает с выражением  $V \propto D_T \alpha_d^{3/4} d_0^{-1} f(\sqrt{\alpha_d} P_g)$  из работы [82] для неподвижной жидкой фазы при симметрии четвертого порядка  $n = 4$  (функция  $f$  изображена на рисунке 8 в работе [82]).

Критерии отбора (2.35) и (2.36) соответствуют ранее полученным результатам (29) и (30) из работы [132] при  $n = 4$ . Отличие заключается в наличии слагаемых  $\alpha_d$  и  $\tau_n$ , определяющих анизотропию и конвекцию соответственно.

Обобщенные критерии отбора (2.35) и (2.36) учитывают ранее сформулированные режимы роста дендрита в однокомпонентном расплаве при  $n = 4$  и  $n = 6$ . В частности, уравнения (2.35) и (2.36) описывают следующие предельные случаи:

- (i) без конвекции и кинетики роста при малых числах Пекле ( $\alpha = 0$ ,  $\beta_0 = 0$ ,  $P_g \ll 1$ ,  $n = 4$ ) [52; 137];
- (ii) без кинетики роста при малых числах Пекле ( $\beta_0 = 0$ ,  $P_g \ll 1$ ,  $n = 4$ ) [127; 131];
- (iii) без конвекции и кинетики роста при произвольных числах Пекле ( $\alpha = 0$ ,  $\beta_0 = 0$ ,  $n = 4$ ) [133; 138];
- (iv) без конвекции при малых числах Пекле ( $\alpha = 0$ ,  $P_g \ll 1$ ,  $n = 4$ ) [83];
- (v) без конвекции с учетом анизотропии при  $n = 4$  и  $n = 6$  [85; 132].

Наконец, рассмотрим режим роста дендрита с преобладающим вкладом кинетики анизотропии. Для предельного случая малой кинетической анизотропии  $\alpha_\beta \ll 1$  в уравнении (2.32) получим критерий отбора в виде

$$V = \frac{\sigma_0 \alpha_\beta^{5/n} A_n^{5/n} P_g}{\beta_0 \left(1 + h_n \alpha_\beta^{2/n} A_n^{2/n} P_g\right)}. \quad (2.37)$$

Это выражение описывает кинетически ограниченное затвердевание дендрита, происходящее только при больших числах Пекле. В этом случае  $h_n$  является константой, которую можно определить, приравняв выражения (2.36) и (2.37), и при условии  $P_g \gg 1$ :

$$h_n = \frac{d_0 \alpha_\beta^{3/n} a_1^2 (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0)^2}{2 D_T \beta_0 \alpha_d^{3/n}}.$$

Также уравнение (2.37) можно переписать для диаметра вершины дендрита  $\rho$  как

$$\rho = \frac{2 D_T \beta_0 \left(1 + h_n \alpha_\beta^{2/n} A_n^{2/n} P_g\right)}{\sigma_0 \alpha_\beta^{5/n} A_n^{5/n}}. \quad (2.38)$$

Выражение (2.37) сводится к критерию (16) из работы [83] при достаточно малых числах Пекле. Действительно, при заданной кинетической анизотропии  $\alpha_\beta$ , радиус вершины (2.38) зависит от числа Пекле во всем диапазоне скоростей роста. В отличие от этого, используя оценки  $h_n < 1$  и  $\alpha_\beta^{2/n} < 1$ , предельный режим роста при малых числах Пекле  $P_g \ll 1$  может быть найден из уравнения (2.37) как  $V = \sigma_0 \alpha_\beta^{5/n} A_n^{5/n} P_g / \beta_0$ . Этот результат был сформулирован в уравнении (16) (см. работу [83]) для симметрии кристалла четвертого порядка ( $n = 4$ ), который эквивалентен выражению

$$\rho = \frac{2D_T \beta_0}{\sigma_0} \alpha_\beta^{-5/n} A_n^{-5/n}.$$

Здесь показано, что для данной кинетической анизотропии  $\alpha_\beta$ , радиус вершины дендрита принимает постоянное значение для каждой произвольно выбранной скорости роста.

Таким образом, оба критерия (2.37) и (2.38) подтверждают ключевую роль кинетики по сравнению с анизотропией поверхностной энергии для высокоскоростного дендритного роста, развитого в работах [139; 140].

### 2.5.2 Критерий отбора для химического и термо-химического роста

Рассмотрим химический дендрит, растущий в двухкомпонентном расплаве под влиянием конвекции при постоянной температуре. Решение задачи и анализ критерия разрешимости могут быть сформулированы в соответствии с вышеупомянутой теорией для термически контролируемого роста дендрита. Разница обусловлена тем, что химический дендрит описывается так называемой “односторонней моделью” (диффузия в жидкости контролирует рост дендрита, а диффузия в твердом состоянии пренебрежимо мала). Это условие дает масштабный коэффициент «2» в критерии отбора. Кроме того, учитывая множитель корреляции  $mC_i(1 - k_0)/T_Q$ , возникающий в результате перехода от чисто термической к химической задаче Стефана, приходим к критерию устойчивости  $\sigma_{CD}^*$ , описывающему дендритный рост в двухкомпонентной изотермической системе с вынужденным конвективным потоком в виде:

$$\sigma_{CD}^* = \frac{2d_0 D_C}{\rho^2 V} = \frac{[2mC_i(1-k_0)/T_Q] \sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n}}{\left[1 + a_2 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_C (1 + \delta_0 D_C \beta_0 / d_{0CD})\right]^2 (1 + b\tau_{nCD}^v)}, \quad (2.39)$$

где

$$\tau_{nCD} = \frac{\alpha_{CD}}{\alpha_d^{3/n} A_n^{3/n}}, \quad \alpha_{CD} = \frac{aUd_{0CD}}{2\rho V}, \quad d_{0CD} = \frac{T_Q d_0}{2mC_i(1-k_0)}, \quad P_C = \frac{\rho V}{2D_C}$$

и  $a_2 = \sqrt{2}a_1$  [133].

Оба выражения для определения критерия отбора (2.35) и (2.39), полученные для термического и химически устойчивого дендритного роста, могут быть объединены в единый критерий для решения термо-концентрационной задачи.

Единый критерий отбора, определяющий комбинацию между скоростью  $V$  и диаметром вершины  $\rho$  для дендритного роста в двухкомпонентном расплаве под влиянием конвекции и учитывающий анизотропию кинетики роста и поверхностной энергии, может быть записан как

$$\sigma^* = \frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V} = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n}}{1 + b\bar{\tau}_n^v} \left\{ \frac{1}{\left[1 + a_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_g (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0)\right]^2} + \frac{2mC_i(1-k_0)D_T}{\left[1 + a_2 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_C (1 + \delta_0 D_C \beta_0 / d_{0CD})\right]^2 T_Q D_C} \right\}, \quad (2.40)$$

где

$$\bar{\tau}_n = \alpha_d^{-3/n} A_n^{-3/n} \left( \frac{aUd_0}{4\rho V P} + \frac{aUd_0 D_T}{2\rho V P D_C} \right), \quad P = 1 + \frac{2mC_i(1-k_0)D_T}{T_Q D_C}.$$

Выражение (2.40) определяет масштабный фактор  $\sigma^*$  при произвольных числах Пекле в рамках параболической модели тепло-массопереноса. Стоит особо отметить, что этот критерий описывает ранее сформулированные предельные случаи для термического дендритного роста (2.35) (первое слагаемое в фигурных скобках выражения (2.40)), а также следующие случаи:

(vi) без конвекции и кинетики роста для малых чисел Пекле и постоянной температуре ( $\alpha = 0$ ,  $\beta_0 = 0$ ,  $P_g \ll 1$ ) [141];

(vii) для термо-концентрационной задачи при  $n = 4$  [131–133].

## 2.6 Баланс переохлаждения

В этой секции определено второе уравнение для нахождения двух параметров: скорости роста  $V$  и диаметра вершины дендрита  $\rho$  в зависимости от баланса переохлаждения  $\Delta T$ . Это соотношение, а также критерий отбора, позволяют получить пару наиболее важных параметров для первичного затвердевания дендритного кристалла при заданном переохлаждении  $\Delta T$ .

### 2.6.1 Модель полного переохлаждения

Термо-химический критерий разрешимости (2.40), рассчитанный для симметрии кристалла  $n$ -ого порядка, определяет первое соотношение между скоростью роста  $V$  вершины дендрита и ее диаметром  $\rho$  как  $\sigma^* = 2d_0D_T/(\rho^2V)$ . Это выражение является результатом решений, лежащих в окрестности стационарных решений Иванцова, которые определяют температуру и концентрацию на поверхности двух- или трехмерного дендрита.

Второе соотношение для  $V$  и  $\rho$  может быть найдено из баланса переохлаждения, который определяется движущей силой роста кристаллов. Общее переохлаждение  $\Delta T = T_m - T_\infty$ , где  $T_m$  - температура плавления вещества и  $T_\infty$  - температура вдали от вершины дендрита, представляет собой суммарный баланс переохлаждения на вершине дендрита в виде

$$\Delta T = \Delta T_T + \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_K. \quad (2.41)$$

Здесь вклады  $\Delta T_T$  и  $\Delta T_C$  определяют термическое и концентрационное переохлаждения соответственно, вклад  $\Delta T_R = 2d_0T_Q/R$  в двумерном и  $\Delta T_R = 2d_0T_Q(R_1+R_2)/(R_1R_2)$  в трехмерном пространстве - это переохлаждение, возникающее на вершине дендрита из-за искривления межфазной границы (эффект Гиббса-Томсона) и вклад  $\Delta T_K = V/\mu_k$  определяет интенсивность атомной кинетики вследствие кинетического переохлаждения ( $\mu_k$  - кинетический коэффициент, характеризующий механизм присоединения атомов к границе раздела фаз). Полный баланс переохлаждения (2.41) связывает температуру  $T_i$  на

поверхности и температуру  $T_\infty$  вдали от вершины дендрита во время его стационарного роста.

Введем модифицированные термические и концентрационные функции Иванцова

$$\begin{aligned} \text{Iv}_T^*(P_g, P_f) &= P_g \exp(P_0) I_T(\infty), \quad P_0 = P_g + P_f, \\ \text{Iv}_C^*(P_C, P_{cf}) &= P_C \exp(P_C + P_{cf}) I_C(\infty), \end{aligned} \quad (2.42)$$

а термический и концентрационный вклады запишем в виде

$$\begin{aligned} \Delta T_T &= T_Q \text{Iv}_T^*(P_g, P_f), \\ \Delta T_C &= \frac{mC_\infty(1 - k_0) \text{Iv}_C^*(P_C, P_{cf})}{1 - (1 - k_0) \text{Iv}_C^*(P_C, P_{cf})}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

где  $P_{cf} = \rho U / (2D_C)$ . Выражения (2.41)-(2.43) задают неявное соотношение для скорости  $V$  и диаметра  $\rho$  как функции от переохлаждения  $\Delta T$ .

## 2.6.2 Точное аналитическое решение

Два уравнения (2.40) и (2.41) определяют устойчивый режим роста кристалла в двухкомпонентной системе. При условии отсутствия влияния конвекции ( $U = 0$ ) эти уравнения можно решить аналитически. Действительно, термический и концентрационный интегралы (2.15) зависят только от ростового числа Пекле  $P_g$

$$I_T(P_g) = \int_1^\infty \frac{\exp(-P_g \eta')}{\eta'^{(j-1)/2}} d\eta', \quad I_C(P_g) = \int_1^\infty \frac{\exp(-P_g D_T \eta' / D_C)}{\eta'^{(j-1)/2}} d\eta', \quad (2.44)$$

а модифицированные функции Иванцова (2.42) для тепло- и массопереноса определяются как

$$\text{Iv}_T^*(P_g) = P_g \exp(P_g) I_T(P_g), \quad \text{Iv}_C^*(P_g) = \frac{P_g D_T}{D_C} \exp\left(\frac{P_g D_T}{D_C}\right) I_C(P_g). \quad (2.45)$$

Концентрация на поверхности  $C_i$ , переохлаждение  $\Delta T_i$  и  $d_{0CD}$  зависят от  $P_g$  и могут быть определены как

$$\begin{aligned} C_i(P_g) &= \frac{C_{l\infty}}{1 - (1 - k_0) \text{Iv}_C^*(P_g)}, \quad \Delta T_i(P_g) = \frac{(1 - k_0) m C_i(P_g)}{k_0 T_Q}, \\ d_{0CD}(P_g) &= \frac{T_Q d_0}{2m C_i(P_g) (1 - k_0)}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

В этом случае критерий разрешимости (2.40) запишем в виде

$$\frac{d_0}{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n} \rho P_g} = \frac{1}{\left[1 + a_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_g (1 + \delta_0 D_T \beta_0 / d_0)\right]^2} + \frac{2k_0 \Delta T_i(P_g) D_T}{\left[1 + a_2 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} P_g (1 + \delta_0 D_C \beta_0 / d_0 C_D(P_g)) D_T / D_C\right]^2 D_C} \equiv \Lambda(P_g). \quad (2.47)$$

Далее уравнение (2.47) перепишем для определения диаметра вершины дендрита  $\rho$  как функции от  $P_g$  в виде

$$\rho(P_g) = \frac{d_0}{\sigma_0 \alpha_d^{7/n} A_n^{7/n} P_g \Lambda(P_g)}. \quad (2.48)$$

Принимая во внимание параметрические решения (2.44)-(2.48) и выражая скорость роста  $V$  через  $P_g$ , получим

$$V(P_g) = \frac{2D_T P_g}{\rho(P_g)}. \quad (2.49)$$

Теперь перепишем баланс переохлаждения (2.41) в зависимости от числа Пекле  $P_g$

$$\Delta T = \Delta T_T(P_g) + \Delta T_C(P_g) + \frac{4d_0 T_Q}{\rho(P_g)} + \frac{2D_T P_g}{\mu_k \rho(P_g)}, \quad (2.50)$$

где

$$\Delta T_T(P_g) = T_Q \text{Iv}_T^*(P_g), \quad \Delta T_C(P_g) = \frac{mC_\infty(1 - k_0) \text{Iv}_C^*(P_g)}{1 - (1 - k_0) \text{Iv}_C^*(P_g)}.$$

Таким образом, выражения (2.48)-(2.50) представляют собой точные параметрические решения (с параметром  $P_g$ ) при отсутствии конвективного течения жидкости.

## 2.7 Поведение основных функций

Рисунок 2.2 иллюстрирует зависимость скорости роста вершины дендрита  $V_d = Vd_0/D_T$  и его диаметра  $\rho_d = \rho/d_0$ , рассчитанных с помощью аналитических решений (2.48) и (2.49), в зависимости от числа Пекле. Сплошные кривые показывают термически контролируемый рост, определяемый

критериями отбора (2.35), (2.36) или (2.40), тогда как пунктирные линии обозначают кинетически ограниченный режим роста, описываемый критериями отбора (2.37) и (2.38).

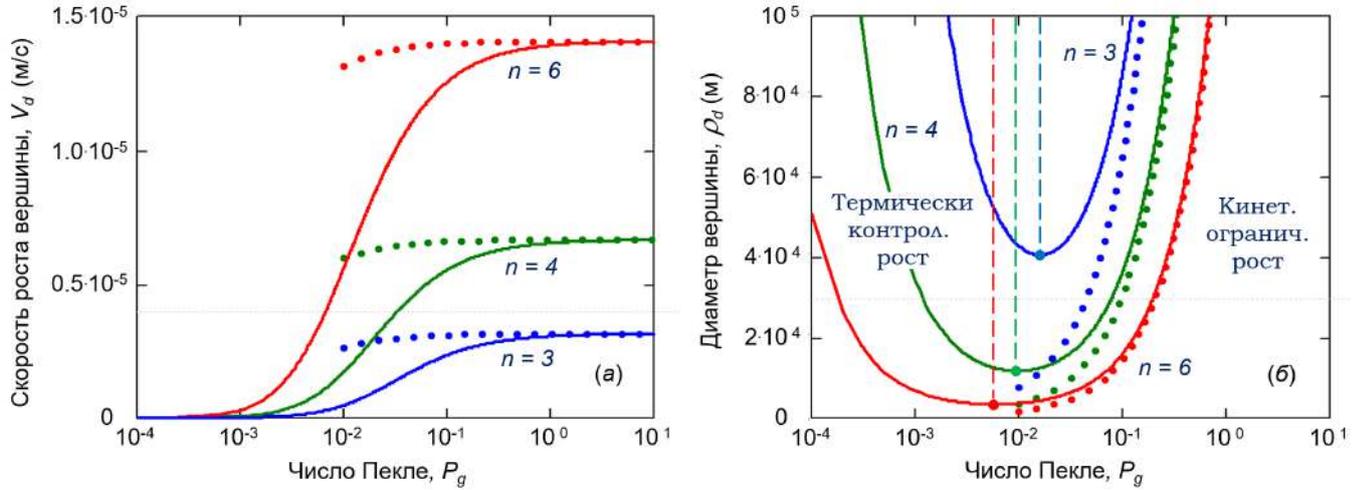


Рисунок 2.2 — Скорость роста вершины дендрита  $V_d = Vd_0/D_T$  и его диаметр  $\rho_d = \rho/d_0$ , представленные в зависимости от числа Пекле  $P_g$ . Физические параметры:  $\sigma_0 = 2$ ,  $U = 0$ ,  $\alpha_d = \alpha_\beta = 0.1$ ,  $D_T\beta_0/d_0 = 20$ ,  $a_1 = 0.5$ ,  $\delta_0 = 32.4$ .

Сплошные и пунктирные кривые построены при  $\theta_d = 0$  и  $\theta_\beta = 0$  соответственно для различных симметрий роста кристалла:  $n = 6$  (красная),  $n = 4$  (зеленая) и  $n = 3$  (синяя). Вертикальные линии, построенные по точкам минимума для каждой кривой, разделяют параметрические области термически контролируемого и кинетически ограниченного режимов роста.

На рисунке 2.2(а) показано, что, *во-первых*, дендритные кристаллы с большей симметрией роста (с большими значениями  $n$ ) развиваются быстрее, чем соответствующие кристаллы с меньшей симметрией. В этом случае диаметр их вершины  $\rho$  меньше, а кристаллы тоньше. *Во-вторых*, минимумы кривых, изображенных на рисунке 2.2(б), иллюстрируют переход от термически контролируемого к кинетически ограниченному режиму роста. Видно, что термически контролируемый рост (сплошные кривые на рисунке 2.2) асимптотически стремится перейти к кинетически ограниченному росту (пунктирные кривые на рисунке 2.2) с увеличением числа Пекле. И, *в-третьих*, скорость роста  $V$  и диаметр вершины  $\rho$  дендрита, заданные критериями отбора (2.35) и (2.36) для термически контролируемого роста, плавно стремятся к значениям, определяемым критериями отбора (2.37) и (2.38) для кинетического режима. Следует обратить внимание, что выражения (2.35), (2.36) и (2.40) были получены для режима роста, контролируемого анизотропией поверхностной энергии  $\alpha_d$ , в то

время как выражения (2.37) и (2.38) рассчитаны для режима, определяемого кинетической анизотропией  $\alpha_\beta$ . Другими словами, эти критерии отбора описывают два физически различных сценария затвердевания. Заметим, что в почти асимптотической области ( $10^{-1} \lesssim P_g \lesssim 1$ ) скорость роста может резко изменяться между режимами с термически контролируемым ростом и кинетически ограниченным (то есть между сплошными и пунктирными линиями на рисунке 2.2).

## 2.8 Устойчивый дендритный рост при конвективных граничных условиях

В некоторых случаях поле скоростей жидкости вблизи растущих дендритных кристаллов может быть настолько интенсивным, что механизм кондуктивного тепло-массопереноса (2.6) и (2.7) становится неприменимым. Тогда при интенсивном перемешивании жидкости процесс вблизи межфазной границы становится процессом переноса тепла и массы конвективного типа [46; 142–147]. Далее развивается теория отбора устойчивой моды дендритного роста при конвективном тепло-массопереносе в расплаве вблизи поверхности растущего дендрита. Такие потоки могут быть вызваны, например, турбулентным перемешиванием в пограничном слое океана под ледяным покровом.

### 2.8.1 Модель роста кристалла и ее стационарное решение

При наличии существенного потока жидкости вблизи поверхности дендрита, скорость его роста зависит от конвективных (или турбулентных) потоков тепла и массы в жидкой фазе. В этом случае граничные условия (2.6) и (2.7) на поверхности дендрита заменим на [46; 142; 143; 145; 149]

$$\frac{T_Q}{D_T} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \nabla T_s \cdot \mathbf{n} + \frac{\alpha_h \rho_l c_l u_*}{k_s} (T_i - T_\infty), \quad (2.51)$$

$$(1 - k_0) C_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \alpha_m u_* (C_i - C_{l\infty}), \quad (2.52)$$

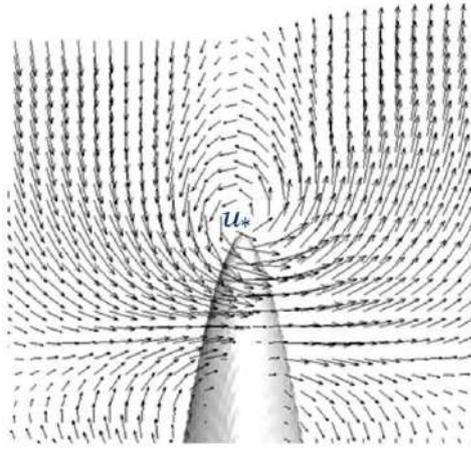


Рисунок 2.3 — Схематическое изображение завихрения потока, вызванного интенсивным конвективным течением вблизи поверхности дендрита.

Завихрение определяет перенос тепла и массы [выражения (2.51) и (2.52)] скоростью  $u_*$  на поверхности дендрита. Распределение скоростей, показанных на рисунке стрелками, описано в работе [148].

где индекс  $i$  обозначает температуру и концентрацию растворенного вещества на поверхности дендрита,  $\alpha_h$  и  $\alpha_m$  - конвективные (турбулентные) коэффициенты для тепла и массы,  $\rho_l$  и  $c_l$  - плотность и удельная теплоемкость жидкой фазы,  $k_s$  - коэффициент теплопроводности твердой фазы и  $u_*$  представляет скорость трения (проскальзывания) (см. рис. 2.3). Стоит отметить, что скорость трения обозначается как  $u_* = \sqrt{\tau_s/\rho_l}$ , где  $\tau_s$  - напряжение сдвига [150]. Отношение коэффициентов  $\alpha_h/\alpha_m$  зависит от молекулярной диффузии тепла  $D_T$  и примеси  $D_C$ , так что  $\alpha_h/\alpha_m = (D_T/D_C)^{\bar{n}}$  [142; 146] при  $2/3 < \bar{n} < 4/5$  [149; 151; 152].

Далее проинтегрируем уравнения (2.8) и (2.9) в параболических координатах (2.11). Принимая во внимание граничные условия (2.51) и (2.52), получим следующее решение задачи в жидкой фазе для температуры и концентрации (2.14), где  $I_T$ ,  $I_C$ ,  $T_i$  и  $C_i$  определяются следующими выражениями

$$I_T(\eta) = \int_1^\eta \frac{\exp(-P_g \eta')}{\eta'^{(j-1)/2}} d\eta', \quad I_C(\eta) = \int_1^\eta \frac{\exp(-P_C \eta')}{\eta'^{(j-1)/2}} d\eta', \quad (2.53)$$

$$T_i = T_\infty + \frac{T_Q V k_s}{\alpha_h \rho_l c_l u_* D_T}, \quad C_i = \frac{\alpha_m u_* C_{l\infty}}{\alpha_m u_* - (1 - k_0) V}$$

при  $j = 2$  и  $j = 3$  в дву- и трехмерном случае соответственно.

## 2.8.2 Линейный анализ устойчивости

Как уже отмечалось, аналитические решения, описывающие устойчивый дендритный рост, можно найти в окрестности классических решений (2.14) и (2.53) параболического дендрита Иванцова при малых параметрах анизотропии поверхностной энергии и кинетики роста. В этом случае, для нахождения маргинальной моды волнового числа  $k_m$ , рассмотрим анализ линейной устойчивости в случае конвективного тепло-массопереноса по аналогии с тепло-массопереносом кондуктивного типа.

Температурные возмущения в жидкой  $T'_l$  и в твердой  $T'_s$  фазах определяются уравнением (2.21). Для нахождения возмущения концентрации  $C'_l$  заменим  $D_T$  на  $D_C$  и  $T'_l$  на  $C'_l$ . В настоящей модели скорость течения  $U = 0$ , а значит гидродинамические потоки характеризуются скоростью трения  $u_*$  (см. рис. 2.3), поэтому параметры  $\bar{u}$  и  $\bar{v}$  из уравнения (2.19) имеют только основные вклады. Следовательно,  $\bar{u} = -V \sin \theta$  и  $\bar{v} = -V \cos \theta$ .

В соответствии с вышеупомянутой теорией возмущения полей температуры  $T'_{l,s}$  и концентрации  $C'_l$  на поверхности дендрита  $\xi'$  можно найти в виде

$$\begin{aligned} T'_l &= (T_{l0} + T_{l1}y_c + T_{l2}y_c^2) E(t, x_c, y_c), & T'_s &= (T_{s0} + T_{s1}y_c + T_{s2}y_c^2) E(t, x_c, y_c), \\ C' &= (C_0 + C_1y_c + C_2y_c^2) E(t, x_c, y_c), & \xi' &= CE(t, x_c, y_c), \end{aligned} \quad (2.54)$$

где  $E(t, x_c, y_c) = \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c)$ ,  $\omega$  и  $k$  - частота и волновое число возмущений, параметр  $\varepsilon$  имеет тот же знак, что и действительная часть  $k$ ,  $\partial \xi' / \partial t = -v'$  на поверхности, индексы  $l$  и  $s$  обозначают решения в жидкой и твердой фазах соответственно.

Подставим теперь (2.54) в уравнения температуры и концентрации и свяжем коэффициенты амплитуды соотношениями

$$\begin{aligned} T_{l,s2} &= \frac{\omega C}{4D_T} \frac{d\bar{T}_{l,s}}{dy_c}, & T_{l,s1} &= \frac{3\omega C}{4\varepsilon k D_T} \frac{d\bar{T}_{l,s}}{dy_c} - \frac{[\omega + Vk(\varepsilon \cos \theta - i \sin \theta)] T_{l,s0}}{2\varepsilon k D_T}, \\ C_2 &= \frac{\omega C}{4D_C} \frac{d\bar{C}_l}{dy_c}, & C_1 &= \frac{3\omega C}{4\varepsilon k D_C} \frac{d\bar{C}_l}{dy_c} - \frac{[\omega + Vk(\varepsilon \cos \theta - i \sin \theta)] C_0}{2\varepsilon k D_C}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Производные  $d\bar{T}_l/dy_c = h_1$  и  $d\bar{C}_l/dy_c = h_2$  на поверхности дендрита (при  $y_c = 0$ ), входящие в уравнения (2.55), могут быть найдены из стационарных

решений (2.14) и (2.53). В этом случае они принимают следующий вид

$$h_1 = -\frac{2T_Q V k_s \exp(-P_g)}{\rho \alpha_h \rho_l c_l u_* D_T I_T(\infty)}, \quad h_2 = -\frac{2(1-k_0) V C_{l\infty} \exp(-P_C)}{\rho [\alpha_m u_* - (1-k_0)V] I_C(\infty)}. \quad (2.56)$$

Теперь, последовательно возмущая граничные условия (2.1), (2.51) и (2.52), приходим к следующим выражениям на поверхности дендрита (при  $y_c = 0$ )

$$\begin{aligned} T'_l &= -(h_1 + mh_2) \xi' - mC'_l - dT_Q \frac{\partial^2 \xi'}{\partial y_c^2} + \tilde{\beta} \frac{\partial \xi'}{\partial t}, \\ T'_s &= mh_2 \xi' + mC'_l + dT_Q \frac{\partial^2 \xi'}{\partial y_c^2} - \tilde{\beta} \frac{\partial \xi'}{\partial t}, \quad \frac{T_Q}{D_T} \frac{\partial \xi'}{\partial t} = \frac{\partial T'_s}{\partial y_c} - 2bh_1 \xi' - 2bT'_l, \\ &\frac{1-k_0}{\alpha_m u_*} \left( V \cos \theta C'_l + V \cos \theta h_2 \xi' + C_i \frac{\partial \xi'}{\partial t} \right) + C'_l + h_2 \xi' = 0, \end{aligned} \quad (2.57)$$

где  $b = \alpha_h \rho_l c_l u_* / (2k_s)$ .

Подстановка возмущений (2.54) в граничные условия (2.57) приводит к четырем уравнениям для амплитуд возмущений  $T_{l0}$ ,  $T_{s0}$ ,  $C_0$  и  $C$ . Далее, приравняв детерминант этой системы к нулю, получаем дисперсионное уравнение для функции  $\omega(k)$ .

Теперь рассмотрим систему координат, движущуюся в направлении нормали к межфазной границе дендрита со скоростью  $V \cos \theta$ . Вследствие вращательной симметрии системы возмущение с волновым числом  $k$  возрастает со скоростью  $\omega(k)$ . Однако, если начало системы координат движется вдоль оси  $z$  с постоянной скоростью  $V$ , то скорость роста возмущения принимает вид  $\omega(k) - iV k \sin \theta$  вследствие наличия тангенциальной скорости  $V \sin \theta$  в новой системе координат [127]. Поэтому, делая замену  $\omega(k)$  на  $-iV k \sin \theta$  на кривой нейтральной устойчивости (где  $\omega$  обращается в нуль) и полагая  $\varepsilon = -1$ , а также заменяя  $i$  на  $-i$  в соответствии с предыдущими теорией [127], получим следующее уравнение для маргинальной моды волнового числа  $k = k_m$

$$\begin{aligned} k^2 + \left( 2b - \frac{i\beta V \sin \theta}{d} - \frac{iB \sin \theta}{dA} \right) k \\ - \frac{2bi\beta V \sin \theta}{d} - \frac{iV \sin \theta}{D_T d} - \frac{2biB \sin \theta}{dA} = 0, \end{aligned} \quad (2.58)$$

где

$$A = 1 + \frac{(1-k_0)V \cos \theta}{\alpha_m u_*}, \quad B = \frac{(1-k_0)mC_i V}{\alpha_m u_* T_Q}, \quad \beta(\theta) = \frac{\tilde{\beta}(\theta)}{T_Q}.$$

### 2.8.3 Критерии устойчивого роста вершины дендрита

#### Критерий отбора для термически контролируемого роста в однокомпонентной системе

При росте дендрита в однокомпонентной системе без примесей ( $C_{l\infty} = C_i = 0$ ) найдем следующее выражение для волнового числа  $k$  из уравнения (2.58)

$$k = -b\sqrt{1 + \frac{iqV \sin \theta}{bd}} - b + \frac{i\beta V \sin \theta}{2d}, \quad (2.59)$$

где мы предполагаем, что  $\alpha_\beta \ll 1$ ,  $V \lesssim 10$  м/с и  $q = \beta_0 + 1/(bD_T)$ .

Далее подставим  $k$  из (2.59) в условие разрешимости (2.16) при малых параметрах анизотропии ( $\alpha_d \ll 1$  и  $\alpha_\beta \ll 1$ ) и нулевом угле между направлением роста и минимумом поверхностной энергии при  $\theta_d = 0$  (см. уравнение (2.5))

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi G[X_0(\eta(\varphi))] \\ & \exp \left\{ \int_{1/\sqrt{2\alpha_d}}^{\varphi} \left[ \sqrt{\frac{2^{3/n} \rho^2 b q V \alpha_d^{5/n} A^{5/n} \left( \varphi'^{\frac{n+1}{2}} - \tilde{\tau} \varphi (\varphi'^{n/2} - 1) \right)}{d_0 (1 - \varphi'^{n/2})}} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\rho A_n^{2/n}}{2^{\frac{3n+4}{4}}} \sqrt{\alpha_d} \alpha_d^{\frac{n-4}{2n}} d_0 \left( 2^{\frac{3n+7}{4}} \alpha_d^{\frac{n+1}{n}} A_n^{1/n} b d_0 \sqrt{\varphi'} + 2^{3n/4} \beta_0 V \alpha_\beta \right) \right] d\varphi' \right\}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

где введены следующие обозначения [4; 52; 127; 131]

$$\tilde{\tau} = \tau A_n^{1/n} \alpha_d^{\frac{(n-1)(n-4)}{4n}}, \quad \tau = \frac{2^{3/4} \alpha_d^{\frac{5-n}{4}} b d_0}{qV}.$$

Необходимо отметить два главных вклада в этот интеграл: вклад от петли и вклад от стационарных фазовых точек. Первый вклад может быть рассчитан между расстоянием  $\sim \tilde{\tau}^{2/3}$  (расстояние между стационарными фазовыми точками) на пересечении резкой траектории спуска и вещественной оси и  $\varphi' \sim 1$ .

Это условие приводит к осциллирующему фактору экспоненциально малой величины интеграла

$$\cos \left[ \bar{A}_1 \sqrt{\frac{\rho^2 b q V \alpha_d^{5/n} A_n^{5/n}}{d_0}} \left( 1 + \bar{B}_1 \tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}} \right) + \frac{2a_1}{3} \tilde{\tau}^{\frac{3}{n-1}} + a_2 \tilde{\tau}^{\frac{2}{n-1}} \right], \quad (2.61)$$

$$a_1 = 2^{5/4} A_n^{3/n} \alpha_d^{3/n} \rho b, \quad a_2 = \frac{\alpha_\beta A_n^{2/n} \rho \beta_0 V}{\sqrt{2} d_0 \alpha_d^{\frac{n-2}{n}}}.$$

Вклад от стационарных фазовых точек имеет следующую осциллирующую часть

$$\cos \left[ \bar{A}_2 \sqrt{\frac{\rho^2 b q V \alpha_d^{5/n} A_n^{5/n}}{d_0}} \left( 1 + \bar{B}_2 \tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}} \right) + \frac{2a_1(1 - \tilde{\tau}^{\frac{3}{n-1}})}{3} + a_2 \left( 1 - \tilde{\tau}^{\frac{2}{n-1}} \right) \right] \quad (2.62)$$

Здесь  $\bar{A}_1$ ,  $\bar{A}_2$ ,  $\bar{B}_1$  и  $\bar{B}_2$  - константы. Зануление суммы вкладов (2.61) и (2.62) определяет критерий отбора теплового дендритного роста при конвективном теплообмене в жидкой фазе для симметрии кристалла  $n$ -ого порядка

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{5/n} A_n^{5/n} (1 + b D_T \beta_0) \left( 1 + \mu \tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}} \right)^2}{\left[ 1 + \nu_1 \left( \alpha_d^{3/n} A_n^{3/n} \rho b + \frac{3 \alpha_d^{1/4} A_n^{2/n} \rho \beta_0 V}{2^{5/4} d_0} \right) \right]^2}, \quad (2.63)$$

где  $\sigma_0$ ,  $\mu$  и  $\nu_1$  являются константами.

Стоит отметить, что константа  $\nu_1$  может быть определена из предельного случая высоких скоростей роста кристалла в кинетическом режиме. Действительно, полагая  $b \rightarrow 0$ ,  $\tilde{\tau} \rightarrow 0$  и  $\rho \beta_0 V / d_0 \gg 1$ , приходим к следующему выражению из (2.63)

$$\sigma^* = \frac{2^{11/2} \sigma_0 \alpha_d^{5/4} d_0^2 \alpha_d^{\frac{2(n-2)}{n}}}{36 \nu_1^2 \beta_0^2 \alpha_\beta^2 D_T^2 P_g^2}, \quad P_g = \frac{\rho V}{2 D_T}. \quad (2.64)$$

Критерий отбора, ранее рассчитанный для дендритного роста в вынужденном ламинарном потоке при  $n = 4$  и  $A_n = 1$  в том же пределе принимает вид

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{3/4} d_0^2}{\gamma \beta_0^2 D_T^2 P_g^2}, \quad \gamma = \frac{400 \sigma_0}{3}. \quad (2.65)$$

Теперь, объединяя выражения (2.64) и (2.65), получим

$$\nu_1^2 = \frac{\sqrt{2}}{9} a_1^2 \sigma_0^2.$$

Таким образом, критерий отбора (2.63) содержит только две константы  $\sigma_0$  и  $\mu$ , которые могут быть определены на основе экспериментальных данных или методом моделирования фазового поля [116; 135].

### Критерий отбора для термо-химического роста

Для определения критерия отбора для двухкомпонентного сплава рассмотрим два разных случая. Первый случай относится к очень разбавленным системам, в которых  $\beta_1 = \beta_0 + mC_i(1 - k_0)/(T_Q\alpha_s u_*) \ll \sqrt{d_0/(VD_T)}$  или  $\beta_1 \ll bd_0/V$  и  $A \sim 1$  (последняя оценка следует из граничного условия (2.52)). В этом пределе волновое число  $k$  маргинального режима возьмем из выражения (2.59), где  $\beta_0$  заменим на  $\beta_0 + mC_i(1 - k_0)/(T_Q\alpha_s u_*)$ . Критерий устойчивости можно получить аналогично критерию для однокомпонентных систем. В этом случае масштабный фактор  $\sigma^*$  принимает следующий вид (2.63), где полагаем  $\beta_1$  вместо  $\beta_0$

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{5/n} A_n^{5/n} (1 + bD_T \beta_1) \left(1 + \mu \tilde{\tau}_1^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)^2}{\left[1 + \nu_1 \left(\alpha_d^{3/n} A_n^{3/n} \rho b + \frac{3\rho \alpha_d^{1/4} A_n^{2/n} \beta_1 V}{2^{5/4} d_0}\right)\right]^2}, \quad (2.66)$$

$$\tilde{\tau}_1 = \frac{\alpha_d^{1/n} A_n^{1/n} \rho b^2 d_0}{2^{1/4} P_g (1 + bD_T \beta_1)}.$$

Предел применимости этого критерия  $\beta_1 \ll \sqrt{d_0/(VD_T)}$  или  $\beta_1 \ll bd_0/V$ .

Волновое число во втором предельном случае  $\beta_1 \gg \sqrt{d_0/(VD_T)}$  может быть найдено из уравнения (2.58) в виде

$$k = \frac{i\beta_1 V \sin \theta}{d}. \quad (2.67)$$

Подставляя  $k$  из (2.67) в условие разрешимости (2.16), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varphi G [X_0(\eta(\varphi))] \exp \left( \frac{\sqrt{2}\rho V \beta_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n}}{d_0} \int_{1/\sqrt{2\alpha_d}}^{\varphi} \frac{\varphi'^{m/2} d\varphi'}{\varphi'^{m/2} - 1} \right). \quad (2.68)$$

Выражение (2.68) является доминирующим из-за вклада от петли [127], который дает осциллирующий множитель экспоненциально малой величины

интеграла

$$\cos \left( \frac{\bar{A}_3 \rho V \beta_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n}}{d_0} \right),$$

где  $\bar{A}_3$  - константа. Этой функцией можно пренебречь для выбранных значений аргумента. Теперь приравняем последнее выражение к нулю и получим критерий в следующем виде

$$\sigma^* = \frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V} = \frac{2\sigma_0 D_T \beta_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n}}{\rho}, \quad (2.69)$$

где  $\sigma_0$  обозначает константу, которая может быть найдена экспериментально или методом моделирования фазовым полем. Заметим, что предел применимости критерия (2.69)  $\beta_1 \gg \sqrt{d_0/(VD_T)}$ .

Стоит отметить, что  $\sigma^*$  из уравнения (2.66), справедливое при  $\beta_1 \ll \sqrt{d_0/(VD_T)}$ , стремится к нулю при больших  $\beta_1$ . С другой стороны,  $\sigma^*$  из (2.69), полученное в пределе  $\beta_1 \gg \sqrt{d_0/(VD_T)}$ , стремится к нулю при малых  $\beta_1$ . Такое поведение позволяет нам получить единый критерий разрешимости, объединив выражения (2.66) и (2.69) при различных  $\beta_1$ . Следовательно, обобщенный критерий отбора можно записать в виде

$$\sigma^*(\rho, V) = \frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V} = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{5/n} A_n^{5/n} (1 + bD_T \beta_1) \left(1 + \mu \tilde{\tau}_1^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)^2}{\left[1 + \nu_1 \left(\alpha_d^{3/n} A_n^{3/n} \rho b + \frac{3\alpha_d^{1/4} A_n^{2/n} P_g \beta_1 D_T}{2^{1/4} d_0}\right)\right]^2 + \frac{2\sigma_0 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n} D_T \beta_1}{\rho}} \quad (2.70)$$

Таким образом, критерий отбора (2.70) определяет комбинацию между  $V$  и  $\rho$  в случае анизотропного термо-концентрационного дендритного роста с симметрией кристалла  $n$ -ого порядка при условии конвективного тепло-массо-переноса в жидкости.

## 2.8.4 Баланс переохлаждения и точное аналитическое решение

Выражение для полного переохлаждения  $\Delta T = T_m - T_\infty$ , представляющее собой второе уравнение модели (2.70), содержит следующие вклады

$$\begin{aligned}\Delta T_T &= T_i - T_\infty = \frac{T_Q V k_s}{\alpha_h \rho_l c_l u_* D_T}, \\ \Delta T_C &= m(C_i - C_{l\infty}) = \frac{(1 - k_0) V m C_{l\infty}}{\alpha_m u_* - (1 - k_0) V},\end{aligned}\tag{2.71}$$

а также  $\Delta T_R = 2d_0 T_Q / R$  в двумерном или  $\Delta T_R = 2d_0 T_Q (R_1 + R_2) / (R_1 R_2)$  в трехмерном пространстве и  $\Delta T_K = V / \mu_k$  ( $R = \rho / 2$ ). Выражения (2.71) для  $\Delta T_T$  и  $\Delta T_C$  являются независимыми от  $\rho$ . Принимая во внимание, что полное переохлаждение  $\Delta T = T_m - T_\infty$  является постоянной величиной и объединяя выражения (2.41) и (2.71), выразим явную функцию  $\rho(V)$  в виде

$$\rho(V) = \frac{4d_0 T_Q}{\Delta T - \Delta T_T(V) - \Delta T_C(V) - V / \mu_k}.\tag{2.72}$$

Теперь, подставляя  $\rho(V)$  из (2.72) в (2.70), получим неявное уравнение для скорости роста дендрита  $V$  в виде

$$\frac{\rho^2(V) V}{2d_0 D_T} \sigma^*(\rho(V), V) = 1,\tag{2.73}$$

где  $\sigma^*(\rho(V), V)$  обозначает правую часть уравнения (2.70) после замены  $\rho(V)$  из выражения (2.72). Таким образом, соотношения (2.72) и (2.73) представляют собой точное аналитическое решение в случае конвективного тепло-массопереноса, определяющего устойчивый рост дендритного кристалла.

На рисунке (2.4) проиллюстрирован критерий отбора в случае конвективного теплопереноса по сравнению с таковым в случае кондуктивного теплопереноса (2.35). Видно, что оба критерия имеют схожее поведение. Отличительной особенностью конвективного теплопереноса является то обстоятельство, что при фиксированном значении скорости роста  $V$  значение диаметра  $\rho$  вершины дендрита больше, чем при кондуктивном переносе тепла. Кроме этого, с увеличением скорости трения  $u_*$  диаметр вершины дендрита растёт. Это может быть вызвано более интенсивным теплоотводом при конвективном механизме теплопереноса для расчётной системы параметров.

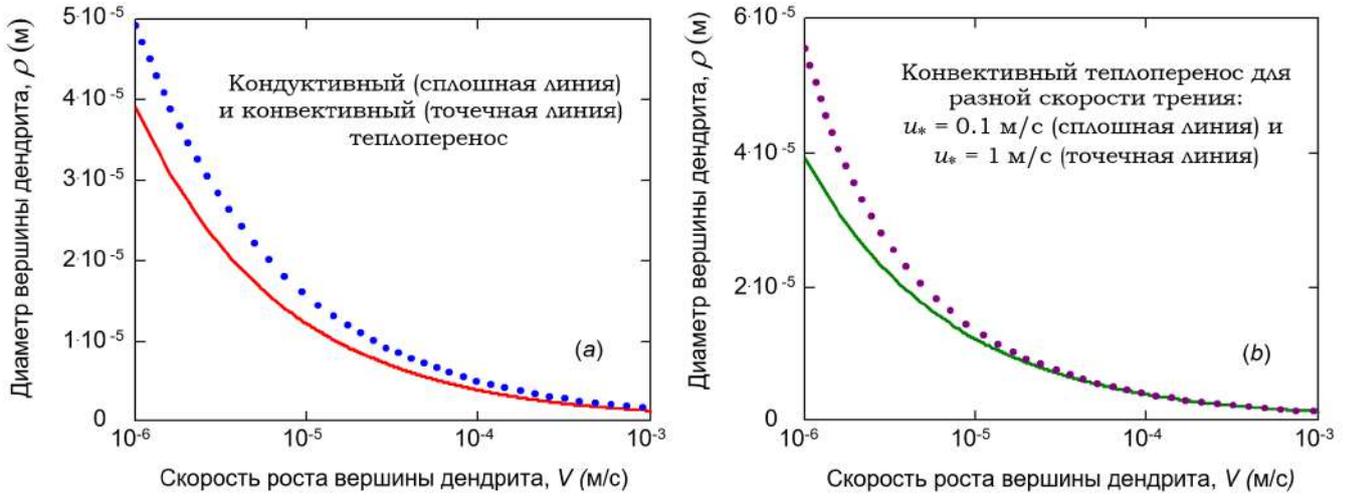


Рисунок 2.4 — Критерий отбора для кондуктивного теплопереноса (2.35) (в плоскости параметров  $n = 4$  и  $U = 0$ ) в сравнении с критерием для конвективного переноса тепла (2.63), вызванным интенсивным потоком

жидкости (при  $u_* = 0.1$  м/с). Физические параметры [85; 143; 152]:

$$\alpha_h = 0.0095, k_s = 2.03 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}, \rho_l = 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}, c_l = 4187 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, d_0 = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \alpha_d = 0.35, \sigma_0 = 0.17, D_T = 1.17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \mu = 0 \text{ и } \beta_1 = \beta_0 = 0.$$

## 2.9 Выводы по главе 2

1. Сформулирована и решена модель устойчивого роста дендритного кристалла в условиях вынужденной конвекции в бинарной системе.
2. Найдены области устойчивости, неустойчивости и маргинального (пограничного) состояния для функции волнового числа возмущения при использовании результатов линейного анализа устойчивости. Получено уравнение для маргинальной моды волнового числа в случае кондуктивного и конвективного тепло-массопереноса.
3. Получены критерии для термического и термо-химического устойчивого роста двумерного и трехмерного параболического дендрита при различных симметриях кристаллической решетки.
4. Графически показана зависимость скорости роста и диаметра вершины от числа Пекле для разных симметрий роста кристаллов при кондуктивных граничных условиях.

5. Проиллюстрировано сравнение критериев отбора в случае кондуктивного и конвективного теплопереноса.

## Глава 3. Сравнение теоретической модели устойчивого дендритного роста с методами численного моделирования и экспериментом

### 3.1 Кинетические уравнения модели фазового поля

В настоящей главе рассматривается теоретический анализ дендритного роста в сравнении с моделированием кристаллов льда по методу фазового поля (PFM). Исследование проводилось на суперкомпьютере *Myria of Normandy* в университете г. Руан во Франции. Это устройство позволяет выполнять массивные параллельные вычисления, которые обеспечивают необходимую вычислительную мощность с помощью памяти и распределения вычислений между ядрами. При таких расчётах [153; 154] моделирование ледяных дендритов проводится с использованием стандартной компьютерной программы для распараллеливания вычислительных алгоритмов уравнений, записанных с помощью преобразований Фурье линейных вкладов, а затем сравнивается с теоретической моделью (2.40)-(2.50) для описания параметров скорости  $V$  и диаметра вершины дендритов  $\rho$ , имеющих неосесимметричную морфологию с произвольной симметрией кристаллической решетки.

Для сопоставления теорий выбрана структура дендрита с гексагональной морфологией кристаллической решетки, имеющей симметрию шестого порядка в базальной плоскости [85; 155] и симметрию второго порядка в вертикальной плоскости. Сравнительный анализ показал, что данные по скорости роста и кривизне поверхности дендритов с неосесимметричной морфологией, полученные методом фазового поля, хорошо описываются теоретической моделью с резкой границей.

Метод фазового поля, представленный в данном исследовании, мотивирован недавно разработанной моделью фазового поля [156–159] для роста ледяных кристаллов в пересыщенной атмосфере [153; 154]. При этом кинетика затвердевания определяется величиной параметра порядка  $\psi$ , относящегося к твердой (+1) и жидкой (−1) фазам, и переохлаждением  $\Theta = (T - T_m)/T_Q$ , которые следуют из уравнения фазового поля:

$$A(\mathbf{n})^2 \partial_t \psi = -f(\psi) - \lambda B(\mathbf{n}) g'(\psi) \Theta \quad (3.1)$$

$$+ \frac{1}{2} \nabla_{\Gamma} \cdot \left( |\nabla_{\Gamma} \psi|^2 \frac{\partial [A(\mathbf{n})^2]}{\partial \nabla \psi} + A(\mathbf{n})^2 \nabla_{\Gamma} \psi \right)$$

$$\partial_t \Theta = \tilde{D} \nabla_{\Gamma}^2 \Theta + \frac{L}{2c_p} B(\mathbf{n}) \partial_t \psi, \quad (3.2)$$

где параметры длины и времени масштабируются по диффузионной ширине поверхности  $W_0$  и времени релаксации поверхности  $\tau_0$  соответственно. В уравнении (3.1) двухъямный потенциал  $f(\psi) = -\psi^2/2 + \psi^4/4$ , представляющий собой плотность свободной энергии системы при температуре плавления  $g'(\psi) = (1 - \psi^2)^2$ , является интерполяционной функцией и  $\lambda$  - численным параметром.

Первым вкладом в анизотропию роста кристалла является анизотропия поверхностной энергии  $A(\mathbf{n})$ , где  $\mathbf{n} = -\nabla \psi / |\nabla \psi|$  - это единичный вектор нормали  $\psi$ , определяемый в дву- и трехмерном случаях как:

$$A(\mathbf{n}) = \begin{cases} 1 + \varepsilon_{\theta} \cos(6\theta) & (2D) \\ 1 + \varepsilon_{\theta} \cos(6\theta) + \varepsilon_{\varphi} \cos(2\varphi) & (3D), \end{cases} \quad (3.3)$$

где  $\varepsilon_{\theta}$  (в дву- и трехмерной геометрии) и  $\varepsilon_{\varphi}$  (только в трехмерной геометрии) - горизонтальные и вертикальные константы анизотропии соответственно, а  $\theta$  (в дву- и трехмерной геометрии) и  $\varphi$  (только в трехмерной геометрии) - это полярный и азимутальный углы вектора нормали ( $\mathbf{n}$ ), определяемые как  $\theta = \arctan[n_y/n_x]$  и  $\varphi = \arctan[(n_x^2 + n_y^2)^{1/2}/n_z]$ . Параметр  $A(\mathbf{n})$  учитывает горизонтальную симметрию шестого порядка (в дву- и трехмерной геометрии) и вертикальную симметрию второго порядка (только в трехмерной геометрии).

Вторым вкладом в анизотропию является параметр  $B(\mathbf{n}) = (n_x^2 + n_y^2 + \Gamma^2 n_z^2)^{1/2}$ , впервые принятый во внимание для трехмерных вычислений в работе [154] ( $B(\mathbf{n}) = 1$  в двумерном случае). В сочетании с вертикально масштабируемой поверхностью, которая является следствием анизотропного пространственного градиента  $\nabla_{\Gamma} = (\partial_x, \partial_y, \Gamma \partial_z)$ , данный вклад замедляет диффузию в направлении медленного роста ( $\nabla_{\Gamma} = \nabla$  в двумерном случае). В уравнении (3.2) параметр  $\tilde{D}$  представляет собой коэффициент термодиффузии, а параметры  $\lambda$ ,  $W_0$ ,  $\tau_0$  и  $\tilde{D}$  связаны друг с другом вследствие устремления к нулю ширины двухфазной зоны [156; 157]:  $W_0 = d_0 \lambda / a_1$ ,  $\tilde{D} = a_2 \lambda$ , где  $d_0$  - изотропная капиллярная длина,  $\tau_0 = a_2 \lambda W_0^2$ ,  $a_1 = 0.8839$  и  $a_2 = 0.6267$  [158].

### 3.2 Моделирование фазовым полем в дву- и трехмерной геометрии

Уравнения (3.1) и (3.2) решены в дву- и трехмерной геометрии с помощью метода неявного интегрирования по времени и преобразования Фурье в пространстве [160] с периодическими граничными условиями. Моделирование проводилось на сетке с шагом  $\Delta x = 0.8$  и временным шагом  $\Delta t = 0.05$  в области моделирования  $3000 \times 800$  в двумерной геометрии и  $2000 \times 500 \times 300$  в области трехмерной геометрии. Начальное условие - сферическое ядро радиуса  $4\Delta x$ , а параметры  $\lambda = 3.0$  и  $\Gamma = 0.5$  были приняты в соответствии с работами [153; 154].

Моделирование методом фазового поля проводилось в уменьшенных пространственных единицах  $W_0$  и временных единицах  $\tau_0$ . Затем результаты были переведены в реальные единицы измерения с использованием физических параметров системы лед/вода (см. таблицы 1 и 6), учитывая, что  $W_0 = \lambda d_0/a_1 = 1.43 \times 10^{-9}$  м и  $\tau_0 = \lambda a_2 W_0^2/D_T = 2.58 \times 10^{-11}$  с. Моделирование проводилось для переохлаждений в диапазоне от  $\Delta T = -39.6$  К ( $\Theta = -0.45$ ) до  $\Delta T = -57.2$  К ( $\Theta = -0.65$ ) в двумерном случае и от  $\Delta T = 26.4$  К ( $\Theta = 0.3$ ) до  $\Delta T = 52.8$  К ( $\Theta = 0.6$ ) в трехмерном случае до достижения стационарного режима.

На рисунке 3.1 показан пример двумерного и трехмерного моделирования ледяного кристалла. При двумерном моделировании (см. рисунок 3.1(а)) вершина дендрита описывается двумя параметрами - скоростью роста  $V$  и радиусом  $R$  ( $R = \rho/2$ ). При трехмерном моделировании дендрит не является осесимметричным (см. рисунок 3.1(б)) и, следовательно, к нему нельзя применить модель параболоида вращения (модель Иванцова, используемая в двумерной геометрии). В этом случае были введены горизонтальные и вертикальные радиусы  $R_1$  и  $R_2$  соответственно, полученные разделением вершины дендрита двумерными плоскостями ( $Oxy$ ) (см. рисунок 3.1(в)) и ( $Oyz$ ) (см. рисунок 3.1(г)). При этом параметры  $(V, R)$  в двумерном случае и  $(V, R_1, R_2)$  в трехмерном случае сопоставляются с данными, полученными методом фазового поля в стационарном режиме для различных переохлаждений.

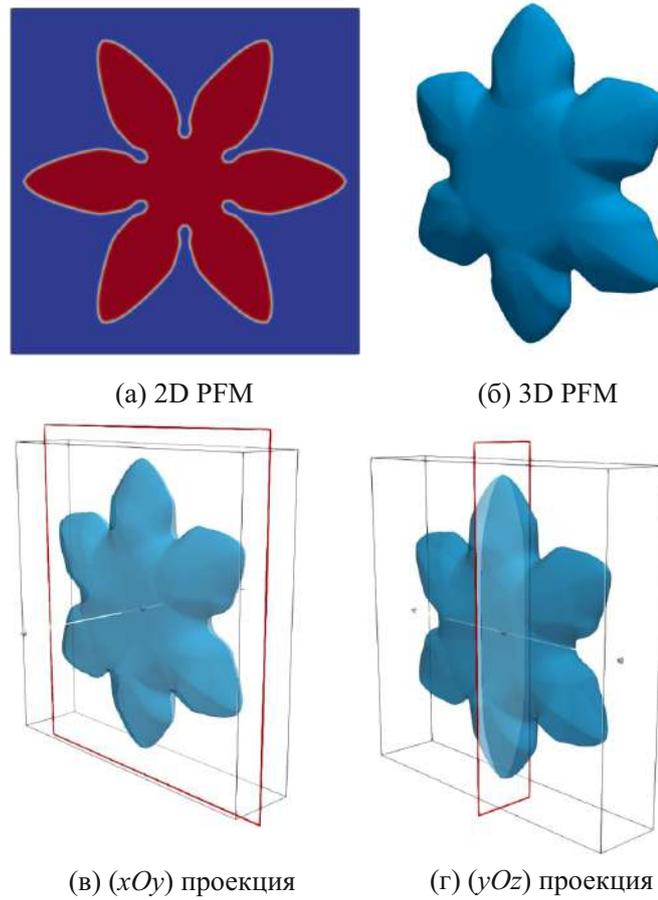


Рисунок 3.1 — Моделирование дендритного роста методом фазового поля. (а) 2D моделирование (симметрия 6-порядка) при  $\Delta T = -61.6K$  и шаге  $10^4$ . (б) 3D моделирование (симметрии 6- и 2-порядка) при  $\Delta T = -52.8K$  и шаге  $4 \times 10^3$ . (в) Проекция в горизонтальной плоскости. (г) Проекция в вертикальной плоскости.

### 3.2.1 Двумерное моделирование дендритного роста

При двумерной геометрии дендритного роста кривизна линии фронта в уравнении (2.2) определяется выражением  $\mathcal{K} = 1/R$ . Уравнения (2.36) и (2.50) аналитической модели были решены численно в случае симметрии шестого порядка кристаллической решетки при  $A_n = 2^{1/2}$  (см. ур. (2.33) с учётом параметров материала, принятых при моделировании роста ледяных кристаллов и указанных в таблице 1. На рисунке 3.2 показано сравнение теоретической модели (Calc.) и моделирования методом фазового поля (PFM) для скорости роста  $V$  и радиуса вершины дендрита  $R$  как функции переохлаждения  $\Delta T$  при симметрии 6-ого порядка кристаллической решетки. Аналитические и численные

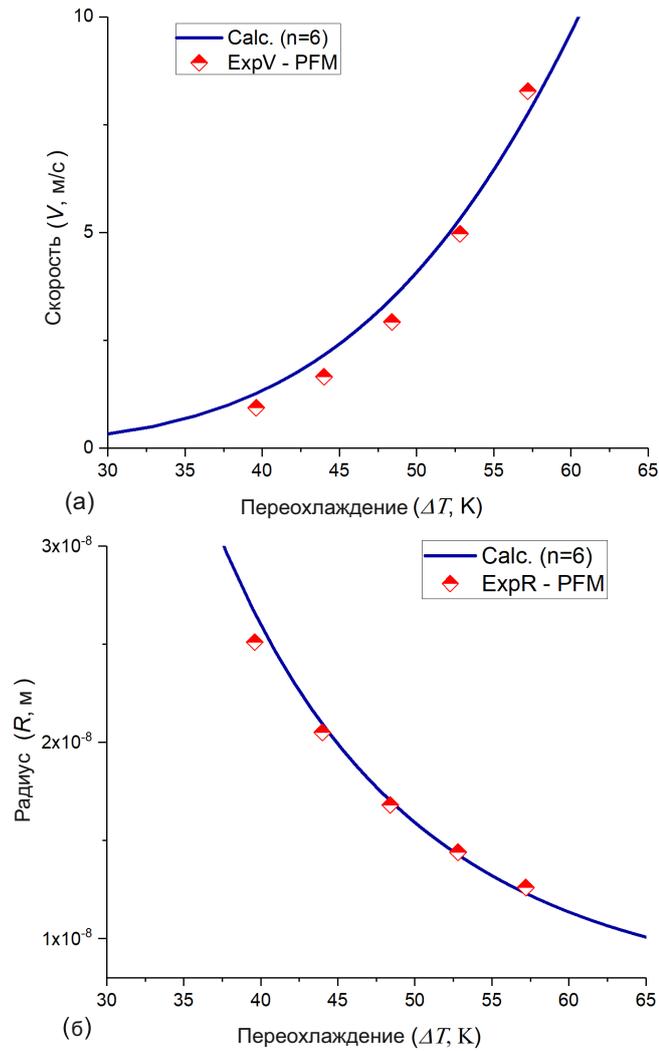


Рисунок 3.2 — Сравнение теоретической модели (Calc.) и моделирования методом фазового поля (PFM) для скорости роста  $V$  (а) и радиуса вершины дендрита  $R$  (б) как функции переохлаждения  $\Delta T$  при симметрии 6-ого порядка кристаллической решетки.

результаты хорошо согласуются как для скорости роста  $V$ , так и для радиуса вершины дендрита  $R$ .

Значения параметров в таблице 1 также подтверждают хорошее соответствие аналитической модели и модели фазового поля (см., например, значения параметров анизотропии  $\epsilon_\theta$  и капиллярной длины  $d_0$ ). Это подтверждает правильность применения теоретической модели с резкой границей (см рис. 3.2) для описания устойчивого дендритного роста в двумерном случае и позволяет применить теорию для трехмерной геометрии роста кристаллов.

Таблица 1 — Физические и численные параметры, принятые при двумерном математическом моделировании (Calc.) и методом фазового поля (PFM) при симметрии 6-ого порядка кристаллической решетки. Постоянные подбора в аналитическом расчете обозначены символом (\*).

Параметр	Обозначение	Calc.	PFM
Температура плавления (К)	$T_m$	270	270
Переохлаждение (К)	$T_Q$	88	88
Температуропроводность ( $\cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ )	$D_T$	1.48	1.48
Капиллярная постоянная (nm)	$d_0$	0.42	0.42
Параметр анизотропии	$\epsilon_\theta$	0.02	0.02
Постоянная разрешимости	$\sigma_0$	(*)0.2	—
Постоянная устойчивости	$a_1$	(*)0.02	—
Постоянная подбора	$\delta_0$	(*)23.80	—

### 3.2.2 Трехмерное моделирование дендритного роста

При трехмерной геометрии дендритного роста кривизна линии фронта в уравнении (2.2) определяется выражением  $\mathcal{K} = (R_1 + R_2)/(R_1 R_2)$ . Уравнения модели (2.36) и (2.50) были решены численно в случае симметрии шестого порядка кристаллической решетки ( $A_n = 2^{1/2}$  в ур. (2.33)) для определения радиуса вершины  $R_1$ , а также в случае симметрии второго порядка ( $A_n = 2^{-1/2}$  в ур. (2.33)) для нахождения радиуса вершины  $R_2$  с учётом параметров материала, принятых при моделировании роста ледяных кристаллов и указанных в таблице 2. Следует обратить внимание, что расчеты для радиусов  $R_1$  и  $R_2$  выполнены для одинакового значения скорости  $V$ . Результат сравнения теоретической модели (Calc.) и моделирования методом фазового поля (PFM) для скорости роста  $V$  и радиусов вершин дендрита  $R_1$  и  $R_2$  как функций переохлаждения  $\Delta T$  продемонстрирован на рисунке 3.3.

Как показано на рисунке 3.3, трехмерная геометрия роста дендрита с неосесимметричной кристаллической решеткой 6-ого и 2-ого порядков в горизонтальной и вертикальной плоскостях соответственно, хорошо описывается трехмерной моделью с резкой границей и моделированием методом фазового поля при  $n = 6$  для  $R_1$  и  $n = 2$  для  $R_2$ . Полученные данные согласуются как

Таблица 2 — Физические и численные параметры, принятые при трехмерном математическом моделировании (Calc.) и методом фазового поля (PFM) при симметрии 6-ого порядка кристаллической решетки в горизонтальной плоскости ( $R_1$ ,  $n = 6$ ) и симметрии 2-ого порядка в вертикальной плоскости ( $R_2$ ,  $n = 2$ ). Постоянные подбора в аналитическом расчете обозначены символом (\*).

Обозначение	Calc. $R_1$	Calc. $R_2$	PFM $R_1$	PFM $R_2$
$T_m$ (K)	270	270		270
$T_Q$ (K)	88	88		88
$D_T$ ( $\cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ )	1.48	1.48		1.48
$d_0$ (nm)	(*)0.12	(*)0.12		0.42
$\varepsilon_{\theta, \varphi}$	(*)0.04	(*)0.06	0.02	0.05
$\sigma_0$	(*)0.09	(*)0.09		—
$a_1$	(*)1.48	(*)0.95		—
$\delta_0$	(*)23.80	(*)23.80		—

для скорости роста  $V$ , так и для радиуса вершины  $R_2$ . Кривая радиуса  $R_1$ , рассчитанная аналитически, находится в пределах ошибки и удовлетворительно описывает данные, полученные моделированием фазового поля.

Значения параметров  $\varepsilon_{\theta}$  и  $\varepsilon_{\varphi}$  в таблице 2 также находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом фазового поля. Однако, как и следовало ожидать, среди этих двух значений менее точная оценка соответствует параметру  $\varepsilon_{\theta}$ , что согласуется с погрешностью радиуса кривизны  $R_1$ . Действительно, чем выше значение параметра анизотропии, тем выше скорость роста вершины дендрита и тем меньше радиус кривизны. Однако, значения параметра капиллярной длины  $d_0$  совпадают для  $R_1$  и  $R_2$  в аналитической модели, что свидетельствует о согласованности двух полученных решений для радиусов вершин  $R_1$  и  $R_2$ .

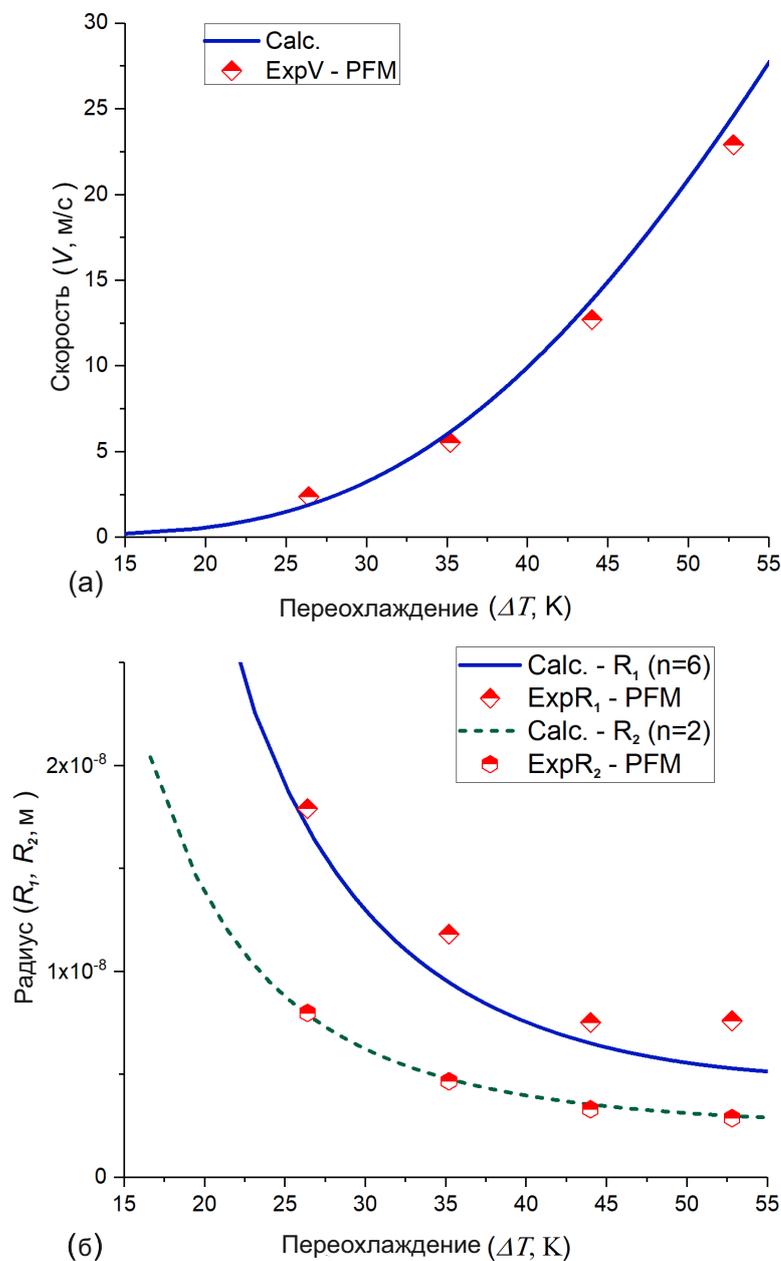


Рисунок 3.3 — Сравнение теоретической модели (Calc.) для скорости роста  $V$  (а) и радиусов вершин дендрита  $R_1$  и  $R_2$  (б) как функций от переохлаждения  $\Delta T$  при симметрии 6-ого порядка (сплошная синяя линия) и 2-ого порядка (зеленая штриховая линия) кристаллической решетки соответственно с моделированием методом фазового поля (PFM) (красные точки).

### 3.3 Влияние порядка симметрии кристалла на кинетику роста ледяных дендритов

В настоящее время теоретические модели и экспериментальные тесты в большинстве случаев выполнены для дендритов, имеющих заданную симметрию кристаллической решётки (например, для симметрии четвертого порядка  $n = 4$ ), вследствие чего отсутствует сравнительный анализ дендритного роста, демонстрирующий полный спектр кристаллических симметрий. В данной секции экспериментальные результаты по кинетике роста кристаллов льда, образующихся из переохлажденной воды (см. рисунок 3.4), сопоставляются с теоретическими предсказаниями модели дендритного роста для различных симметрий кристаллической решетки.

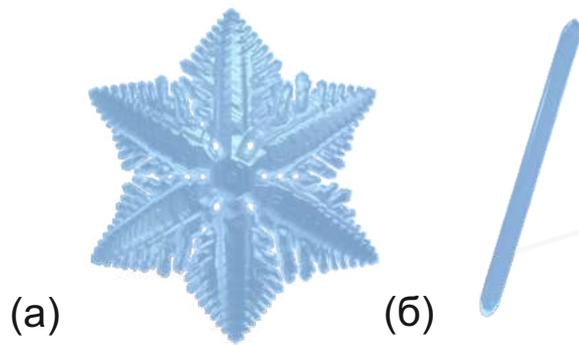


Рисунок 3.4 — Результаты моделирования дендритного кристалла, выполненного с использованием программного обеспечения Блендера [153; 154]. (а) Свободно растущий дендрит с симметрией шестого порядка ( $n = 6$ ). (б) Игольчатый дендрит с симметрией второго порядка ( $n = 2$ ).

Для нахождения скорости  $V$  и диаметра вершины  $\rho$  система уравнений (2.48)-(2.50) была решена численно с учётом параметров материала, принятых при моделировании роста ледяного кристалла и указанных в таблице 3.

Рисунок 3.5 иллюстрирует зависимость скорости роста  $V$  вершины дендрита от переохлаждения  $\Delta T$  для различных симметрий кристалла. Единственный параметр, варьируемый при вычислении, - порядок симметрии  $A_n$  (см. уравнение (2.33) и таблицу 4). Видно, что для заданного переохлаждения  $\Delta T$ , самый высокий порядок симметрии ( $n = 10$ ) дендрита соответствует самой высокой

Таблица 3 — Параметры материала, принятые при моделировании роста ледяного кристалла (обобщены по результатам расчетов в работах [85; 153; 155]).

Параметр	Обозначение	Величина	Ед. измерения
Постоянная анизотропии	$\sigma_0$	0.15	—
Капиллярная постоянная	$d_0$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	м
Температуропроводность	$D_T$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Переохлаждение	$T_Q$	81.56	К
Параметр анизотропии	$\alpha_d$	0.80	—
Коэффициент кинетического роста*	$\beta_0$	0.003	$\text{с} \cdot \text{м}^{-1}$
Постоянная устойчивости	$a_1$	0.25	—
Постоянная устойчивости	$a_2$	0.35	—
Постоянная подбора	$\delta_0$	23.80	—

(\*)  $\beta_0$  рассчитан с учётом кинетического коэффициента  $\mu = 3.55 \text{ м}/(\text{с} \cdot \text{К})$

скорости и, наоборот, при наименьшей симметрии ( $n = 2$ ) достигается наименьшая скорость. Это объясняется тем, что высший порядок симметрии определяет рост самых быстрых граней кристалла с наименьшей ретикулярной атомной плотностью.

Аналогично рассчитан радиус вершины  $\rho$  дендрита как функции от переохлаждения  $\Delta T$  для заданной симметрии кристалла. На рисунке 3.6 показано, что для данного переохлаждения  $\Delta T$  самые “тонкие” дендриты вырастают при наибольшей симметрии кристалла ( $n = 10$ ), а самые “утолщенные” - при наименьшей симметрии ( $n = 2$ ).

Таблица 4 — Значения параметра  $A_n$  (2.33), принятые при расчётах.

Порядок симметрии $n$	Кристаллическая структура	Величина
10	Квазикристалл	$2^{3/2}$
6	Снежинка	$2^{1/2}$
4	Квадрат/Прямоугольник	1
3	Треугольник	$2^{-1/4}$
2	Колонка	$2^{-1/2}$

Стоит отметить, что результаты расчёта методом фазового поля для ледяных дендритов с порядком симметрии  $n = 2$  [153] показали большее значение параметра скорости  $V$  по сравнению с таковым в случае наивысшего порядка симметрии кристалла  $n = 10$ , рассчитанного при использовании модели с резкой границей (см. рисунок 3.5). Аналогично, по результатам моделирования в работе [153], диаметр вершины ледяных кристаллов ( $n = 2$ ) оказался меньше, чем диаметр дендрита с самым высоким порядком симметрии  $n = 10$ , рассчитанным для настоящей модели (см. рисунок 3.6).

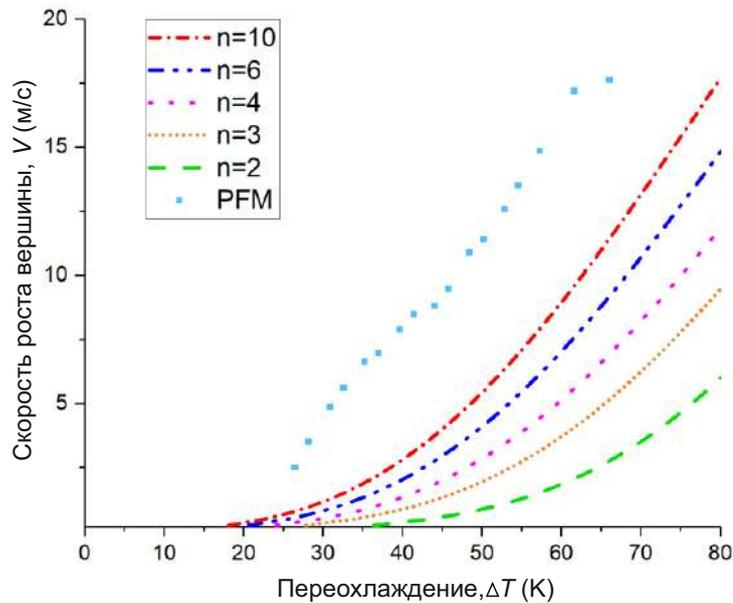


Рисунок 3.5 — Зависимость скорости роста  $V$  вершины дендрита от переохладения  $\Delta T$  для различных симметрий роста кристалла. Точки показывают результат моделирования фазовым полем для ледяных кристаллов с наименьшей симметрией второго порядка,  $n = 2$ , см. работу [153].

При численном моделировании фазовым полем скорость вершины ледяной колонки ( $n = 2$ ) [153] линейно возрастает с увеличением переохладения в соответствии с результатами работы [161], что не соответствует аналитической модели дендритного роста с симметрией второго порядка  $n = 2$  (см. пунктирную линию на рисунке 3.5). Это объясняется тем, что скорость роста и радиус вершины ледяной колонки определяются кинетикой присоединения, а не капиллярными эффектами [162]. В результате критерий отбора (2.47) и решения Иванцова (2.45) отличаются для роста ледяной колонки и кристалла с симметрией второго порядка  $n = 2$  [163; 164], что установлено в данном исследовании.

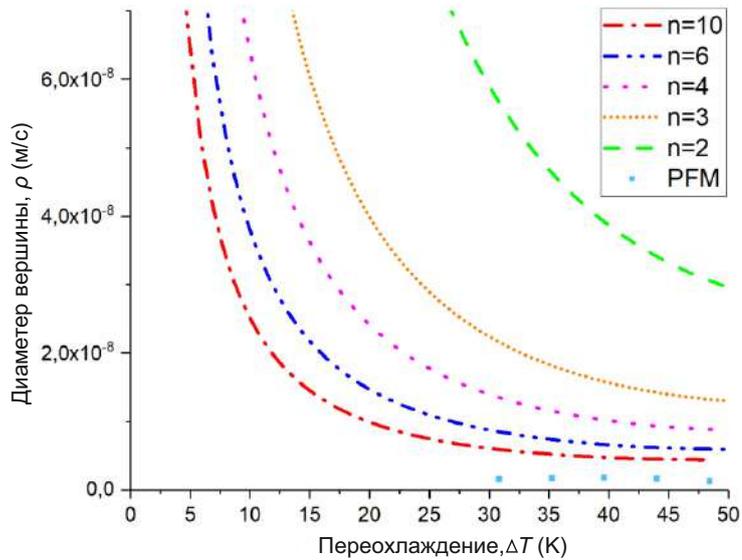


Рисунок 3.6 — Зависимость диаметра  $\rho$  вершины дендрита от переохлаждения  $\Delta T$  для различных симметрий роста кристалла. Точки показывают результат моделирования фазовым полем для ледяных кристаллов с наименьшей симметрией второго порядка,  $n = 2$ , см. работу [153].

### 3.4 Сравнение теоретической модели устойчивого дендритного роста с энтальпийным методом

Далее модель (2.40)-(2.50) была протестирована на образце из чистого никеля с симметрией 4-ого порядка кристаллической решетки (физические и численные параметры указаны в таблице 5). Энтальпийный метод численного моделирования был сопоставлен с моделью с резкой границей и получил хорошее соответствие как по данным скорости роста  $V$ , так и по радиусу вершины дендрита  $\rho/2$  (см. рис. 3.7).

### 3.5 Сравнение теоретической модели устойчивого дендритного роста с экспериментом

Кондуктивный (молекулярный) и конвективный перенос тепла и массы во фронте затвердевания контролируют динамику кристаллического роста.

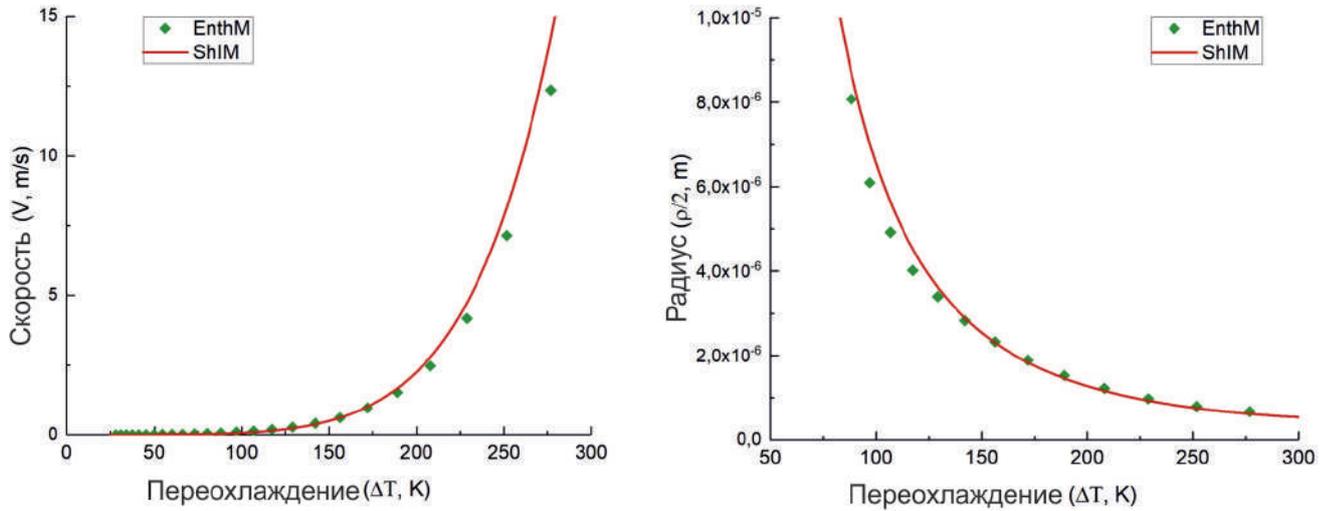


Рисунок 3.7 — Сравнение теоретической модели (ShIM) и моделирования энтальпийным методом (EnthM) для скорости роста  $V$  и радиуса вершины дендрита  $\rho/2$  как функции переохлаждения  $\Delta T$  при симметрии 4-ого порядка кристаллической решетки.

Таблица 5 — Физические и численные параметры для никеля, принятые при математическом моделировании (ShIM) и моделировании энтальпийным методом (EnthM).

Параметер	Обозначение	ShIM	EnthM
Температура плавления (К)	$T_m$	1728	1728
Переохлаждение (К)	$T_Q$	435	435
Температуропроводность ( $\cdot 10^{-5} m^2/s$ )	$D_T$	1	1
Плотность ( $\cdot 10^3 kg/m^3$ )	$\rho_{Ni}$	7,9	7,9
Параметр анизотропии	$\beta$	0.018	0.018
Капиллярная постоянная ( $\cdot 10^{-10} m$ )	$d_0$	4	4
Постоянная подбора	$\sigma_0$	0.05	—
Постоянная подбора	$a_1$	1.9	—

Поэтому уменьшение или полное подавление конвективного переноса в условиях пониженной гравитации может существенно повлиять на кристаллическую микроструктуру затвердевающих образцов. В этой связи экспериментальные данные по кинетике роста кристаллов являются тестом теоретической модели

при определении влияния вынужденной конвекции на формирование микро-структуры в наземных условиях и в условиях микрогравитации [113; 114; 165].

Для демонстрации влияния конвективного потока на кинетику роста кристалла, рассмотрены четыре различных материала: SCN (сукцинонитрил, неметаллическое прозрачное вещество) [166], Ni (никель - металл, имеющий гранцентрированную кубическую кристаллическую решетку) [148], Ni<sub>2</sub>B (конгруэнтно плавящийся сплав, затвердевающий без химической сегрегации) [167] и D<sub>2</sub>O (переохлаждённая вода).

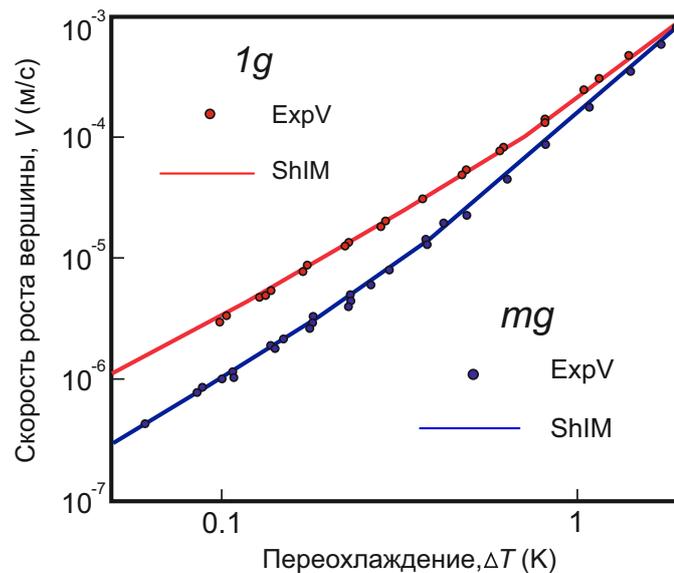


Рисунок 3.8 — Сравнение измеренных [166] и расчётных скоростей  $V$  роста кристаллов сукцинонитрила в зависимости от переохлаждения  $\Delta T$  в наземных условиях ( $g$ ) и в условиях микрогравитации ( $mg$ ).

Рисунок 3.8 иллюстрирует зависимость скоростей  $V$  роста кристаллов сукцинонитрила от переохлаждения  $\Delta T$  в наземных условиях ( $g$ ) и в условиях микрогравитации ( $mg$ ). Скорость  $V$  и радиус вершины  $\rho/2$  существенно зависят от интенсивности потока, что подтверждено экспериментально [166] и описывается теорией (2.40)-(2.50), учитывающей пренебрежимо малую конвекцию (рост в условиях микрогравитации при  $U = 0$ ) и с учетом конвекции при скорости потока, сравнимой со скоростью роста дендрита (рост в наземных условиях,  $U \approx V$ ).

Для моделирования теплового переноса, скоростей течения и дендритной структуры в никелевом образце использовалась теория магнитной гидродинамики [148]. Моделирование распределения температуры и структуры потока демонстрируют значительный температурный градиент внутри образца, что

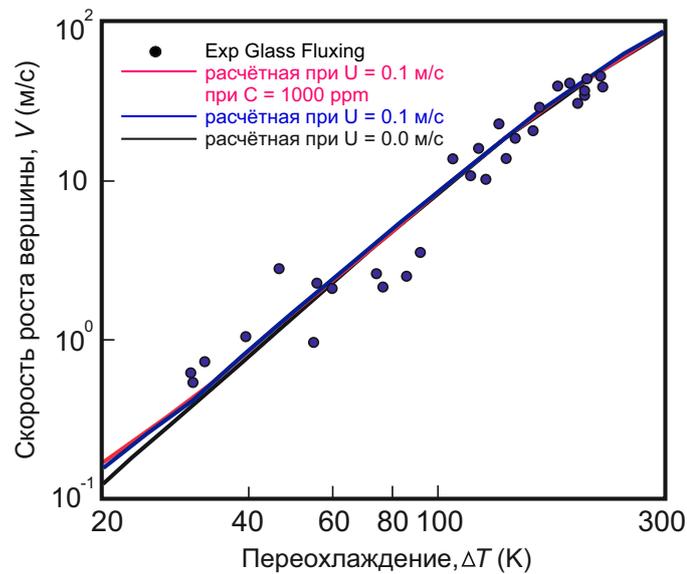


Рисунок 3.9 — Расчётные скорости роста  $V$  вершин дендритов для образцов никеля. Расчёт выполнен для скоростей роста в отсутствии ( $U = 0$  м/с) и при наличии потока жидкости ( $U = 0.1$  м/с), а также с учётом влияния сильно разделяющей примеси ( $C = 1000$  ppm). Экспериментальные результаты измерений из работы Гао и др. [136] построены в зависимости от измеренных и скорректированных параметров переохлаждения, приведенных в работе [148].

указывает на недооцененность реального переохлаждения для дендритного роста в основном объеме. Учитывая повышенный температурный градиент, скорости роста вершин дендритов в образце никеля были рассчитаны по теории трехмерного дендритного роста с учётом влиянием конвекции [см. ур. (2.33) и (2.41)-(2.43) при  $n = 4$ ]. Рисунок 3.9 подтверждает хорошее соответствие теоретической модели, учитывающей скорость набегающего потока ( $U > 0$ ), с экспериментально измеренными скоростями роста дендритов никеля.

На рисунке 3.10 показаны данные эксперимента по скорости роста дендритов  $V$  как функции переохлаждения  $\Delta T$ , полученные в электростатическом левитаторе (ЭСЛ, красные точки) и электромагнитном левитаторе (ЭМЛ, синие точки) на кристаллизующихся каплях [103]. Экспериментальная цель - определение влияния вынужденной конвекции как на скорость роста, так и на морфологию кристаллов  $Ni_2B$ . Как изображено на рисунке 3.10, скорости роста дендритов, рассчитанные на установках ЭСЛ и ЭМЛ, совпадают как при малых, так и при больших значениях переохлаждения. Этот результат следует из предельных случаев, при которых влияние конвекции замедляется (при  $\Delta T \rightarrow 0$  скорости роста убывают и стремятся к нулю; при  $V \gg U$  скорости

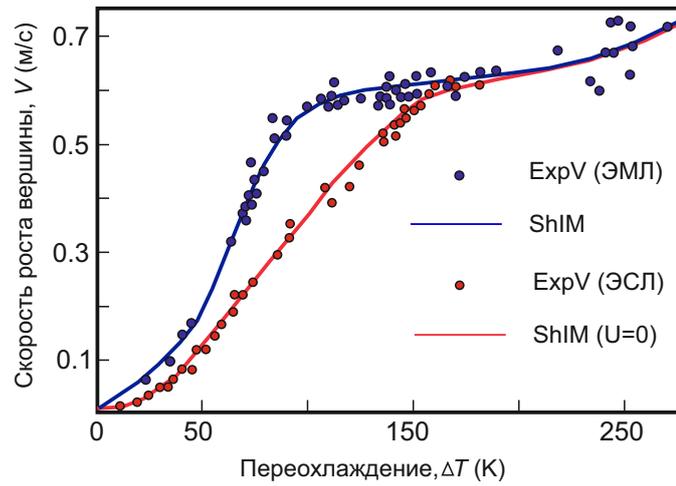


Рисунок 3.10 — Экспериментальные данные для скорости роста  $V$  дендритных кристаллов  $\text{Ni}_2\text{B}$  в зависимости от переохлаждения  $\Delta T$ .

Измерения выполнены для конвекции различной интенсивности: в электростатическом левитаторе в отсутствие конвекции (красная линия,  $U = 0$ ) и в электромагнитном левитаторе при конвективном потоке (синяя линия,  $U \approx 0.25$  м/с).

роста вершин дендритов в несколько раз выше скорости потока жидкости. Однако, при  $30 \text{ K} \leq \Delta T \leq 180 \text{ K}$  (в промежуточном диапазоне переохлаждения) скорости роста отличаются. Это объясняется тем, что скорости конвективного течения в образцах, которые обрабатываются в установке ЭМЛ, намного выше, чем в аналогичных капельных образцах, обрабатываемых в установке ЭСЛ, где скорости течения сопоставимы со скоростью роста дендритов. Этот факт приводит к увеличению скорости роста кристаллов в ЭМЛ-образцах, когда направление конвективного потока жидкой фазы направлено противоположно направлению основного роста кристаллов.

В дополнение к изменению кинетики роста, конвекция оказывает влияние также на форму роста и морфологическое строение кристаллов сплава  $\text{Ni}_2\text{B}$ . В работе [103] показано, что образцы, закристаллизованные в электростатическом левитаторе, имеют структуру с округлыми вершинами дендритов. В противоположность этому, образцы сплава  $\text{Ni}_2\text{B}$ , закристаллизованные в электромагнитном левитаторе, имеют структуру монокристалла со скелетной морфологией, которая является иррегулярной, неупорядоченной и начинает расти в конвективном потоке при переохлаждении более  $\Delta T \lesssim 225 \text{ K}$ . Таким образом, было показано, что вынужденная конвекция не только увеличивает

скорость роста кристаллов  $\text{Ni}_2\text{B}$ , но и приводит к изменению морфологической структуры.

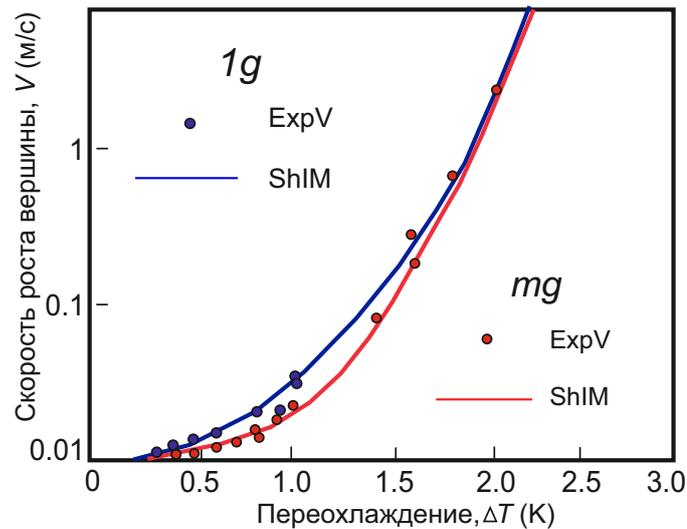


Рисунок 3.11 — Скорость кристаллического роста  $V$  ледяных дендритов как функция переохлаждения  $\Delta T$ . Синяя линия соответствует модели при конвективном потоке с учётом экспериментальных данных, полученных на Земле (точки [168]). Красная линия описывает теоретическую модель без конвекции с учётом данных, полученных на Международной космической станции в условиях микрогравитации (точки [168]).

Рисунки 3.8-3.10 демонстрируют влияние конвекции на рост дендритов с четырехкратной симметрией ( $n = 4$ ) кристаллической решётки. Для расширения теории рассмотрен рост кристаллов с симметрией шестого порядка ( $n = 6$ ).

Вырастая из переохлажденной воды, вторичные ветви ледяных кристаллов развиваются под углом  $60^\circ$  по отношению к основному стволу, что является признаком роста дендритов с симметрией шестого порядка. Отметим, что для кристаллов, выращенных из переохлажденной воды  $\text{D}_2\text{O}$  в наземных условиях и в условиях микрогравитации, была проанализирована модель теплопереноса при наличии конвективного потока и без учета влияния конвекции [см. ур. (2.35) и (2.41)]. Рисунок 3.11 иллюстрирует сравнение скорости роста вершины ледяного дендрита на Земле и в условиях микрогравитации на борту Международной космической станции. Видно, что конвекция увеличивает скорость роста кристаллов, что хорошо согласуется с теоретическими данными. Как и в случае роста дендритов с симметрией четвертого порядка ( $n = 4$ ), конвекция увеличивает тепловой поток у границы раздела, при котором выделяется скрытая

теплота в процессе роста кристалла. Этот результат хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами и теоретическими гипотезами для роста чистых и сплавных дендритов [18; 103; 148; 167].

### 3.6 Влияние конвективного потока на затвердевание сплава $Ti_{45}Al_{55}$ .

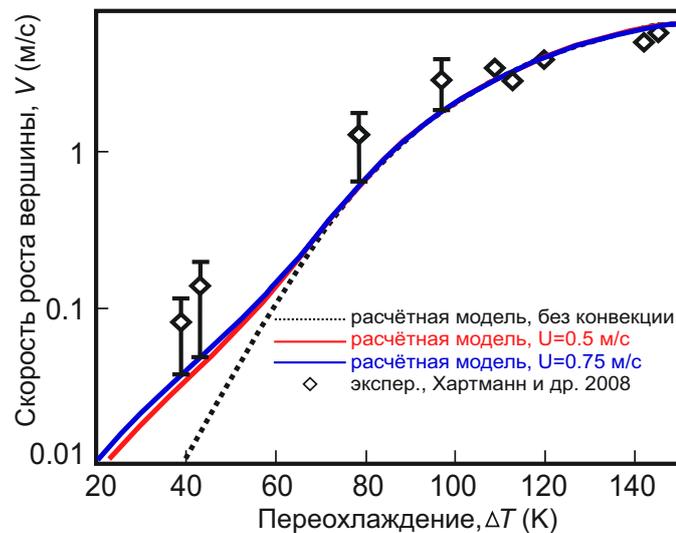


Рисунок 3.12 — Расчёт скоростей  $V$  роста кристалла (линии) при различных уровнях интенсивности вынужденной конвекции ( $U = 0; 0.5; 0.75$  м/с) в сравнении с экспериментальным измерением дендритного роста (точки), выполненного Хартманн и др. [97] при затвердевании сплава  $Ti_{45}Al_{55}$ . Экспериментальная погрешность показана только для четырех наименьших значений переохладения  $\Delta T$ .

Неизотермический вынужденный поток вместе с примесной сегрегацией может в значительной степени оказывать влияние на кинетику дендритного роста [169], что иллюстрирует рисунок 3.12. Расчеты по модели с кондуктивными граничными условиями (2.40)-(2.50) хорошо описывают данные эксперимента по скорости роста дендритов из сплава  $Ti_{45}Al_{55}$  в целом диапазоне переохладения, однако, при самых малых значениях скоростей роста теоретические кривые, рассчитанные для средних скоростей потока  $U = 0.5$  м/с и  $U = 0.75$  м/с, проходят по самой нижней границе интервалов ошибок экспериментальных

данных (см. рис. 3.12). Более того, при принятой высокой скорости потока в левитирующих каплях происходит переход от ламинарного течения к турбулентному [112] и модель с кондуктивными граничными условиями при ламинарном потоке жидкости (2.40)-(2.50) может становиться неприменимой. Именно поэтому необходимо перейти к новой расчетной модели, учитывающей конвективные граничные условия (2.70)-(2.73).

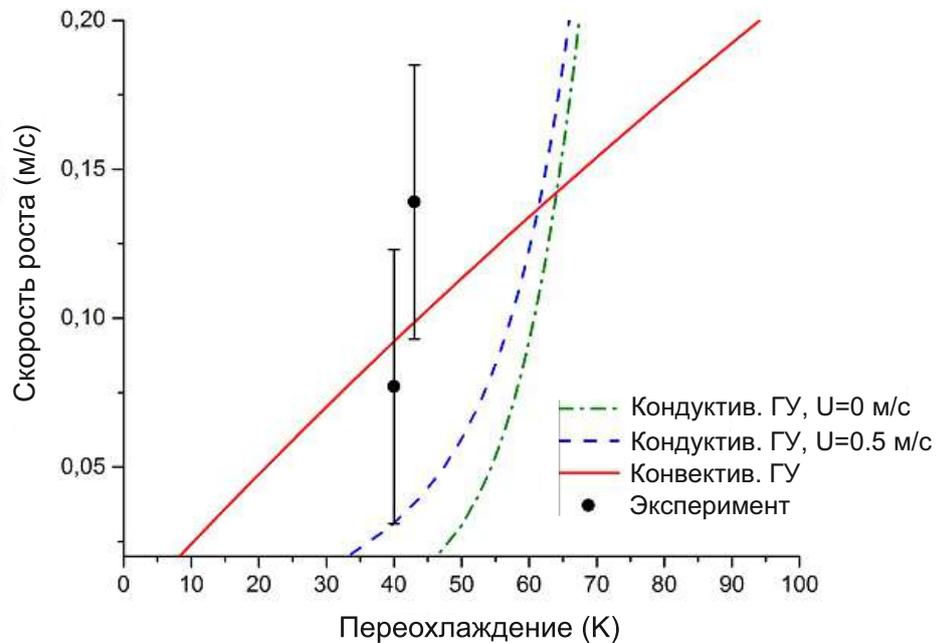


Рисунок 3.13 — Сравнение теоретической модели с экспериментальными данными по кинетике роста дендритов в сплаве  $Ti_{45}Al_{55}$ . Данные измерений, выполненных при кондуктивных граничных условиях в отсутствие конвекции,  $U = 0$ , и при конвективном потоке со средней скоростью  $U = 0.5$  м/с описаны теоретической моделью (2.40)-(2.50). Данные измерений, выполненных при конвективных граничных условиях, описаны теоретической моделью (2.70)-(2.73), а параметры системы, принятые при расчётах, приведены в таблице 6. Экспериментальные данные (точки) из работы Хартманн и др. [97] рассчитаны при конвективных граничных условиях для малых значений скоростей потока. Интервалы ошибки показывают погрешность в экспериментальных измерениях скорости роста кристаллов, выполненных высокоскоростной камерой в каплях, обработанных в установке ЭМЛ.

Рисунок 3.13 иллюстрирует сравнение теоретической модели при кондуктивных и конвективных граничных условиях с экспериментальными данными

Таблица 6 — Материальные и расчётные параметры для роста дендритов в сплаве  $Ti_{45}Al_{55}$

Параметр	Обозначение	Ед. измерения	Величина
Порядок симметрии	$n$	4	-
Постоянная отбора	$\sigma_0$	1.17	-
Капиллярная постоянная	$d_0$	$9.28 \cdot 10^{-10}$	м
Коэффициент			
температуропроводности	$D_T$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$m^2/c$
Плотность жидкости	$\rho_l$	$2.46 \cdot 10^3$	$кг/м^3$
Коэффициент			
распределения примеси	$k_0$	0.86	-
Номинальная концентрация	$C_{l\infty}$	55	at.%
Параметр анизотропии	$\alpha_d$	0.3	-
Постоянная			
кинетического роста	$\beta_0$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	с/м
Параметр отбора	$\mu$	$10^{-3}$	-
Наклон линии ликвидус	$m$	8.78	$K/at.\%$
Теплоёмкость	$c_l$	1237	$Дж/(кг \cdot K)$
Параметр устойчивости	$b$	$1.04 \cdot 10^6$	$m^{-1}$
Конвективный			
коэффициент теплоты	$\alpha_h$	3.55	-
Скорость трения	$u_*$	4	м/с
Переохлаждение	$T_Q$	272.64	К
Коэффициент			
теплопроводности	$k_S$	29.22	$Вт/(м \cdot K)$

по кинетике роста дендритов в сплаве  $Ti_{45}Al_{55}$ . Отметим, что включение конвективных граничных условий в модель дендритного роста (2.70)-(2.73) позволяет описать экспериментальные данные [97] в пределах погрешности измерений скорости роста кристаллов. Можно предположить, что характер течения в левитирующих каплях становится турбулентным, а на вершинах растущих дендритов завихрение потока вызывает процессы переноса тепла и массы конвективного типа. Эта особенность позволяет описать экспериментальные данные в пределах низких скоростей роста дендритов в сплаве  $Ti_{45}Al_{55}$  [97].

В заключение следует отметить, что развитая в диссертации теория дендритного роста, показывает количественное соответствие с данными экспериментов по скорости роста кристаллов с конвекцией и без нее (см. рис. 3.8-3.11). Применимость теории подтверждена сопоставлением ее предсказаний с методами численного моделирования, а также экспериментальными данными, полученными как в наземных условиях, так и в условиях пониженной гравитации.

### 3.7 Выводы по главе 3

1. Развита теоретический анализ модели свободного дендритного роста, имеющего неосесимметричную морфологию с произвольной симметрией кристаллической решетки в сравнении с моделированием методом фазового поля для кристаллов льда.

2. Приведены кинетические уравнения модели фазового поля роста кристаллов льда, представляющие собой набор нелинейных уравнений, определяющих неявные функции, связывающие диаметр и скорость вершины дендрита с переохлаждением в случае двумерного и трехмерного роста кристаллов.

3. Графически выполнен сравнительный анализ теоретической модели с резкой границей и моделирования методом фазового поля для скорости роста и радиуса вершины дендрита как функции от переохлаждения при симметрии 6-ого порядка кристаллической решетки.

4. Графически выполнен сравнительный анализ теоретической модели для скорости роста и радиусов вершин дендрита  $R_1$  и  $R_2$  как функций переохлаждения при симметрии 6-ого порядка кристаллической решетки в горизонтальной плоскости и симметрии 2-ого порядка в вертикальной плоскости с моделированием методом фазового поля.

5. Сопоставлены и проанализированы основные параметры роста дендритов, скорость  $V$  и диаметр вершины  $\rho$ , при различных симметриях кристаллической решетки с экспериментальными данными, полученными методом фазового поля по кристаллизации ледяных кристаллов с симметрией второго порядка.

6. Показана зависимость скоростей роста кристаллов сукцинонитрила и никеля от переохлаждения в наземных условиях и в условиях микрогравитации. Проиллюстрирована существенная зависимость скорости и радиуса вершины от интенсивности потока.

7. Определено влияние вынужденной конвекции на скорость роста и морфологический переход в форме роста кристаллов  $\text{Ni}_2\text{B}$ . Установлено, что вынужденная конвекция увеличивает скорость роста кристаллов  $\text{Ni}_2\text{B}$ , стабилизирует рост атомно-гладких граней и приводит к изменению макроскопической формы роста.

8. Продемонстрировано влияние конвективного потока на кинетику роста кристаллов ледяных дендритов. Показано хорошее соответствие теоретической модели, учитывающей скорость набегающего потока, с экспериментально измеренными скоростями роста кристаллов льда.

9. Проанализировано влияние конвективного потока на затвердевание сплава  $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{55}$ . Отмечено, что модель с неподвижным расплавом не описывает данные эксперимента, а модель с кондуктивными граничными условиями и набегающим потоком со скоростью, представляющей верхний предел ламинарного течения, согласуется с нижним пределом измерений. Показано, что включение конвективных граничных условий в модель дендритного роста позволяет описать теоретические данные в пределах погрешности экспериментальных измерений скорости роста кристаллов.

## Заключение

На основании рассмотренной теории сформулирован подход к исследованию проблемы дендритного роста кристаллов при различных кристаллических симметриях в условиях вынужденной конвекции. Приведено аналитическое решение задачи об отборе устойчивого режима вершины дендрита, растущего в бинарной системе при кондуктивных и конвективных граничных условиях.

Анализ устойчивого режима приводит к критерию роста вершины дендритного кристалла в бинарной системе с учетом конвекции и анизотропии поверхностного натяжения на границе “кристалл–расплав”. Полученный критерий устойчивого роста может применяться с целью управления динамическими процессами фазовых превращений, а также оптимизации изучаемых процессов для прогнозирования различных свойств гетерогенных сред и материалов, используемых в аэрокосмических, медицинских, биологических, химических и др. приложениях.

С учетом критерия роста вершины дендрита приведена модель для качественного анализа и количественного расчета влияния течения жидкости на параметры дендритного роста. Модель описывает рост кристаллов в вязкой и слабовязкой жидкости, поэтому ее решение применимо к реальным растворам и расплавам. В частности, при уменьшении вязкости жидкой фазы, влияние конвекции на скорость роста дендрита становится более значительным для широкого диапазона переохлаждений.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Разработана модель устойчивого роста дендритного кристалла с симметрией  $n$ -го порядка в условиях вынужденной конвекции в однокомпонентной и бинарной системах. Найдены распределения температуры, концентрации примеси, а также компонент скорости конвективного течения расплава в двумерной и трёхмерной геометриях роста.
2. Проведен обобщенный линейный анализ морфологической устойчивости роста вершины дендрита. Выведены уравнения и граничные условия для возмущений относительно найденных стационарных решений. Определены нелинейное дисперсионное соотношение (зависимость частоты возмущений от волнового числа) и уравнение кривой нейтральной устойчивости процесса.

3. Получены новые критерии отбора устойчивой кристаллизации для термического и термо-химического устойчивого роста параболического дендрита с симметрией  $n$ -ого порядка.
4. Сопоставлены модельные предсказания с данными, полученными методами численного моделирования, а также экспериментальными данными по кинетике роста кристаллов в каплях, обрабатываемых в установках электромагнитной и электростатической левитации.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.** Развиваемая в данной диссертации теория и результаты работы в дальнейшем применимы для проверки результатов численного моделирования кристаллического роста, а также интерпретации данных экспериментов по росту дендритов в наземных условиях (когда наблюдается существенная роль конвективного течения) и в условиях микро-гравитации (когда конвекция замедленна).

В дальнейшем представляет интерес объединение теории дендритного роста с теорией зарождения и эволюции полидисперсного ансамбля кристаллов в переохлаждённой области фазового перехода – двухфазной зоне.

## Список сокращений и условных обозначений

$2D$	} двумерное пространство
$3D$	
$\alpha_\beta$	кинетический параметр анизотропии
$\alpha_d$	параметр, определяющий жёсткость, которая зависит от малого параметра анизотропии $\varepsilon_c$
$\alpha_h$	конвективный коэффициент для тепла
$\alpha_m$	конвективный коэффициент для массы
$\tilde{\beta}$	анизотропный кинетический коэффициент роста
$\beta_0$	константа кинетического коэффициента роста
$\varepsilon_c$	анизотропия поверхностной энергии кристалла
$\rho_l$	плотность жидкости
$\sigma_*$	критерий отбора
$\nu$	кинематическая вязкость
$\theta, \varphi$	сферические углы между направлением роста и направлениями минимальных функций $d(\theta, \varphi)$ и $\tilde{\beta}(\theta, \varphi)$
$\theta_d, \theta_\beta$	сферические углы между направлением роста и направлениями минимальных функций $d(\theta)$ и $\tilde{\beta}(\theta)$
$\varphi$	полярный угол, лежащий в плоскости перпендикулярной набегающему потоку
$C_l$	концентрация примеси в жидкой фазе
$C_{l\infty}$	концентрация примеси в жидкой фазе вдали от границы раздела фаз
$c_l$	плотность жидкой фазы
$c_p$	удельная теплота
$D_C$	коэффициент диффузии
$D_T$	коэффициент температуропроводности
$d$	анизотропная капиллярная длина
$d_0$	капиллярная константа
$\mathcal{K}$	локальная кривизна фронта
$k_0$	равновесный коэффициент распределения
$k_s$	коэффициент теплопроводности твёрдой фазы
$m$	наклон ликвидуса

- $n$  порядок симметрии кристаллической решётки  
 $P_g$  ростовое число Пекле  
 $P_f$  потоковое число Пекле  
 $p$  давление  
 $Q$  скрытая теплота  
 $Re$  число Рейнольдса  
 $\rho_l$  удельная теплоёмкость жидкой фазы  
 $\mathbf{n}$  единичная нормаль к поверхности  
 $T_{int}$  температура межфазной границы “кристалл-жидкость”  
 $T_Q$  температура адиабатического затвердевания  
 $T_l$  температура жидкой фазы  
 $T_s$  температура твёрдой фазы  
 $T_m$  температура плавления  
 $T_\infty$  температура в жидкости вдали от границы раздела фаз  
 $\Re$  число Рейнольдса  
 $R$  радиус вершины дендрита  
 $R_1, R_2$  радиусы кривизны для трёхмерной вершины дендрита  
 $U$  скорость потока вдали от вершины дендрита  
 $V$  скорость роста  
 $V_D$  скорость атомной диффузии  
 $v_n$  нормальная скорость роста  
 $u_*$  скорость проскальзывания  
 $\mathbf{w}$  скорость потока  
**CA** Cellular Automata, клеточные автоматы  
**FE** Finite Element, конечные элементы  
 $\mathbf{g}$  Gravitation, гравитация (наземные условия)  
**mg** Microgravitation, микрогравитация  
**IDGE** Isothermal Dendritic Growth Experiment, эксперимент по изотермическому росту дендритов  
**MST** Microscopic Solvability Theory, теория микроскопической разрешимости  
**MCS** Marginal Stability Condition, условие пограничной устойчивости  
**PFC** Phase Field Crystal, кристаллическое фазовое поле  
**PFM** Phase Field Modeling, моделирование фазового поля  
**ShIM** Sharp interface model, модель с резкой границей

- IDGE** Isothermal Dendritic Growth Experiment, эксперимент по изотермическому росту дендритов
- ТЕМНД** Thermoelectric Magnetohydrodynamic effect, термоэлектрический магнитогидродинамический эффект
- КФП** модель кристаллического фазового поля
- МКФП** модифицированная модель кристаллического фазового поля

## Список литературы

1. *Nakaya U.* Snow crystals. — Cambridge, Massachusetts: Harvard University, 1954.
2. *Trivedi R., Kurz W.* Dendritic growth // *Int. Mater. Rev.* — 1994. — Vol. 39. — Pp. 49–74.
3. *Langer J.S.* Instabilities and pattern formation in crystal growth // *Rev. Mod. Phys.* — 1980. — Vol. 52. — Pp. 1–28.
4. *Pelcé P.* Dynamics of curved fronts. — Boston: Academic Press., 1988.
5. *Libbrecht K.* Snowflakes. — Minneapolis: Voyageur Press, 2004.
6. *Alexandrov D.V., Ivanov A.A.* Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2009. — Vol. 52. — Pp. 4807–4811.
7. *Alexandrov D.V., Malygin A.P.* Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.* — 2011. — Vol. 189. — Pp. 134–141.
8. *Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P.* Time-dependent crystallization in magma chambers and lava lakes cooled from above: The role of convection and kinetics on nonlinear dynamics of binary systems // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2012. — Vol. 55. — Pp. 1189–1196.
9. *Alexandrov D.V., Malygin A.P.* Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2012. — Vol. 55. — Pp. 3196–3204.
10. *Shur V.Y., Akhmatkhanov A.R., Pelegova E.V.* Self-organizing formation of dendrite domain structures in lithium niobate and lithium tantalate crystals // *Ferroelectrics.* — 2012. — Vol. 500. — Pp. 76–89.
11. *Corty M.M., Matthews B.J., Grueber W.B.* Molecules and mechanisms of dendrite development in *Drosophila* // *Development.* — 2009. — Vol. 136. — Pp. 1049–1061.

12. *Bruchmann B.* Dendritic polymers based on urethane chemistry - syntheses and applications // *Macromol. Mater. Eng.* — 2007. — Vol. 292. — Pp. 981–992.
13. Controllable synthesis of silver dendrites via an interplay of chemical diffusion and reaction / W. Liu, T. Yang, J. Liu et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2016. — Vol. 55. — Pp. 8319–8326.
14. Dendritic cells: driving the differentiation programme of T cells in viral infections / F Masson, A.M. Mount, N.S. Wilson, G.T. Belz // *Immunol. Cell Biology.* — 2008. — Vol. 86. — Pp. 333–342.
15. *Kurz W., Fisher D.J.* Fundamentals of solidification. — Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publ., 1989.
16. *Herlach D.M., P. Galenko, Holland-Moritz D.* Metastable Solids from Undercooled Melts. — Amsterdam: Elsevier, 2007.
17. *Herlach D.M., Galenko P.K., Hartmann H.* Erstarrung in der Schwebe // *Rubin Wissenschaftsmag Ruhr Univ. Bochum.* — 2008. — Vol. 3-5. — Pp. 30–34.
18. Kinetics of dendritic growth under the influence of convective flow in solidification of undercooled droplets / P.K. Galenko, O. Funke, J. Wang, D.M. Herlach // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — Vol. 375-377. — Pp. 488–492.
19. *Stefan J.* Sitzungsberichte de Mathematisch-Naturawissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen // *Akademie der Wissenschaften.* — 1889. — Vol. 98 (2a). — Pp. 473–484.
20. *Stefan J.* Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere // *Ann. Phys. Chem.* — 1891. — Vol. 22. — Pp. 269–286.
21. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. — М.: Высшая Школа, 1985.
22. *Федорюк М.В.* Асимптотические методы для линейных обыкновенных дифференциальных уравнений. — М.: Наука, 1983.
23. *Г. Деч.* Руководство к практическому применению преобразования Лапласа: практическое пособие. — М.: Наука, 1965.

24. *Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V.* Macrokinetics of crystallization. — New York: Begell House, Inc., 2001.
25. *Mullins W.W., Sekerka R.F.* // *J. Appl. Phys.* — 1964. — Vol. 35. — Pp. 444–451.
26. *Wang N., Kocher G., N. Provatas.* A phase-field-crystal alloy model for late-stage solidification studies involving the interaction of solid, liquid and gas phases // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170212.
27. *Galenko P.K., Sanches F.I., Elder K.R.* Traveling wave profiles for a crystalline front invading liquid states // *Physica D.* — 2015. — Vol. 308. — Pp. 1–10.
28. *Athreya B.P., Goldenfeld N., Danzig J.A.* Renormalization-group theory for the phase-field crystal equation // *Phys. Rev. E.* — 2006. — Vol. 74. — Pp. 011601–1–13.
29. *Nizovtseva I.G., Galenko P.K.* Travelling-wave amplitudes as solutions of the phase-field crystal equation // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170202.
30. *Jou D., Galenko P.K.* Coarse-graining for fast dynamics of order parameters in the phasefield model // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170203.
31. *Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G.* Extended irreversible thermodynamics, 4th edn. — New York, NY: Springer, 2010.
32. Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: a phase-field study / D. Jou, P.K. Galenko, P.K.Galenko, E.V. Abramova et al. // *Phys. Rev. E.* — 2011. — Vol. 84. — P. 041143.
33. *Bronchart Q., Le Bouar Y., Finel A.* New coarse-grained derivation of a phase field model for precipitation // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 100. — P. 015702.
34. Two-component structural phase-field crystal models for graphene symmetries / KLM. Elder, M Seymour, M. Lee et al. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170211.

35. *Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R.* Domain shape instabilities and dendrite domain growth in uniaxial ferroelectrics // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170204.
36. *Herlach D.M., Simons D., Pichon P-Y.* Crystal growth kinetics in undercooled melts of pure Ge, Si and Ge–Si alloys // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170205.
37. *Kao A., Gao J., Pericleous K.* Thermoelectric magnetohydrodynamic effects on the crystal growth rate of undercooled Ni dendrites // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170206.
38. *Gao J.* A model for free growth of a lamellar eutectic dendrite with an incident flow // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170209.
39. *Cool T., Voorhees P.W.* Dendrite fragmentation: an experiment-driven simulation // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170213.
40. Kinetic transition in the order–disorder transformation at a solid/liquid interface / P.K. Galenko, I.G. Nizovtseva, K. Reuther, M. Rettenmayr // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170207.
41. *Makoveeva E.V., Alexandrov D.V.* A complete analytical solution of the Fokker–Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170327.
42. *Galenko P.K., Zhuravlev V.A.* Physics of dendrites. — Singapore: World Scientific, 1994.
43. *Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V.* Analytical solutions of mushy layer equations describing directional solidification in the presence of nucleation // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170217.
44. *Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B.* Nonlinear dynamics of mushy layers induced by external stochastic fluctuations // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170216.
45. Nonlinear dynamics of directional solidification with a mushy layer. Analytic solutions of the problem / D.V. Alexandrov, D.L. Aseev, I.G. Nizovtseva et al. // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2007. — Vol. 50. — Pp. 3616–3623.

46. *Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G.* To the theory of underwater ice evolution, or nonlinear dynamics of "false bottoms-// *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2008. — Vol. 419. — Pp. 5204–5208.
47. *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.
48. Phase-field simulations of solidification / W.J. Boetttinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2002. — Vol. 32. — Pp. 163–194.
49. *Kobayash R.* A numerical approach to three-dimensional dendritic solidification // *Experimental Mathematics.* — 1994. — Vol. 3(1). — Pp. 59–81.
50. *Saito Y., Goldbeck-Wood G., Müller-Krumbhaar H.* Numerical simulation of dendritic growth // *Phys. Rev. A.* — 1988. — Vol. 38. — Pp. 2148–2157.
51. *Umantsev A.R., Vinogradov V.V., Borisov V.T.* Modeling the evolution of a dendritic structure // *Sov. Phys. Crystallogr.* — 1986. — Vol. 31. — Pp. 596–599.
52. *Pelcé P., Bensimon D.* Theory of dendrite dynamics // *Nucl. Phys. B.* — 1987. — Vol. 2. — Pp. 259–270.
53. *Elder K.R., Grant M.* Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 70. — P. 051605.
54. Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing / K.R. Elder, N. Provatas, J. Berry et al. // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 064107.
55. *Gomez H., Nogueira X.* An unconditionally energy-stable method for the phase field crystal equation // *Comput. Methods in Appl. Mech. Eng.* — 2012. — Vol. 249. — Pp. 52–61.
56. Advanced operator splitting-based semi-implicit spectral method to solve the binary phase-field crystal equations with variable coefficients / G. Tegze,

- G. Bansel, G.I. Toth et al. // *J. Comput. Phys.* — 2009. — Vol. 228. — Pp. 1612–1623.
57. Phase-fieldcrystal models for condensed matter dynamics on atomic length and diffusive time scales: an overview / H. Emmerich, H. Lowen, R. Wittkowski et al. // *Adv. Phys.* — 2012. — Vol. 61. — Pp. 665–743.
58. *Stefanovic P., Haataja M., Provatas N.* Phase-field crystals with elastic interactions // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 225504.
59. Polymorphism, crystal nucleation and growth in the phase-field crystal model in 2d and 3d / G.I. Toth, G. Tegze, T. Pusztai et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2010. — Vol. 22. — P. 364101.
60. *Galenko P.K., Danilov D.A., Lebedev V.G.* Phase-field-crystal and Swift-Hohenberg equations with fast dynamics // *Phys. Rev. E.* — 2009. — Vol. 79. — P. 051110.
61. *Galenko P.K., Elder K.R.* Marginal stability analysis of the phase field crystal model in one spatial dimension // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 064113.
62. *Stefanovic P., Haataja M., Provatas N.* Phase field crystal study of deformation and plasticity in nanocrystalline materials // *Phys. Rev. E.* — 2009. — Vol. 80. — P. 046107.
63. *Wang C., Wise S.M.* An energy stable and convergent finite-difference scheme for the modified phase field crystal equation // *SIAM J. Numer. Anal.* — 2011. — Vol. 49. — Pp. 945–969.
64. Energy stable and efficient finitedifference nonlinear multigrid schemes for the modified phase field crystal equation / A. Baskaran, Z. Hu, J.S. Lowengrub et al. // *J. Comput. Phys.* — 2013. — Vol. 250. — Pp. 270–292.
65. Unconditionally stable method and numerical solution of the hyperbolic phase-field crystal equation / P. Galenko, H. Gomez, N. Kropotin, K. Elder // *Phys. Rev. E.* — 2013. — Vol. 88. — P. 013310.
66. Mushy layer formation during solidification of binary alloys from a cooled wall: the role of boundary conditions / I.V. Alexandrova, D.V. Alexandrov,

- D.L. Aseev, S.V. Bulitcheva // *Acta Physica Polonica A*. — 2009. — Vol. 115. — Pp. 791–794.
67. Lee D., Alexandrov D., Huang H-N. Numerical modeling of one-dimensional binary solidification – the classical two-phase Stefan problem // *Int. J. Pure Appl. Math.* — 2009. — Vol. 58. — Pp. 381–416.
68. Lee D., Alexandrov D., Huang H-N. Numerical modeling of one-dimensional binary solidification with a mushy layer evolution // *Numer. Math. Theor. Meth. Appl.* — 2012. — Vol. 5. — Pp. 157–185.
69. Nash G.E. Capillary-limited, steady state dendritic growth, Part I - Theoretical development // *Numer. Math. Theor. Meth. Appl.* — 1974. — Vol. NRL Report 7679.
70. Nash G.E., Glicksman M.E. Capillary-limited steady-state dendritic growth – I. Theoretical development // *Acta Metall.* — 1974. — Vol. 22. — Pp. 1283–1290.
71. Langer J.S., Turski L.A. Studies in the theory of interfacial stability – I. Stationary symmetric model // *Acta Metall.* — 1977. — Vol. 25. — Pp. 1113–1119.
72. Langer J.S. Studies in the theory of interfacial stability – II. Moving symmetric model // *Acta Metall.* — 1977. — Vol. 25. — Pp. 1121–1137.
73. Hou T.Y., Lowengrub J.S., Shelley M.J. Boundary integral methods for multicomponent fluids and multiphase materials // *J. Comput. Phys.* — 2001. — Vol. 169. — Pp. 302–362.
74. Pelce P., Pomeau Y. Dendrites in the small undercooling limit // *Studies Appl. Math.* — 1986. — Vol. 74. — Pp. 245–258.
75. Ben Amar M., Pomeau Y. Theory of dendritic growth in a weakly undercooled melt // *Europhys. Lett.* — 1986. — Vol. 2. — Pp. 307–314.
76. Ben Amar M. Theory of needle-crystal // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* — 1988. — Vol. 31. — Pp. 409–423.
77. Barbieri A., Hong D.C., Langer J.S. Velocity selection in the symmetric model of dendritic crystal growth // *Phys. Rev. A*. — 1987. — Vol. 35. — Pp. 1802–1808.

78. *Barbieri A., Langer J.S.* Predictions of dendritic growth rates in the linearized solvability theory // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 39. — Pp. 5314–5325.
79. *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. — Pp. 3340–3349.
80. *Brener E.A., Mel'nikov V.A.* Pattern selection in two-dimensional dendritic growth // *Adv. Phys.* — 1991. — Vol. 40. — Pp. 53–97.
81. *Barbieri A.* Velocity selection at large undercooling in a two-dimensional nonlocal model of solidification // *Phys. Rev. A.* — 1987. — Vol. 36. — Pp. 5353–5358.
82. *Brener E.A., Mel'nikov V.I.* Two-dimensional dendritic growth at arbitrary Peclet number // *J. Phys. France.* — 1990. — Vol. 51. — Pp. 157–166.
83. *Brener E.A.* Effects of surface energy and kinetics on the growth of needle-like dendrites // *J. Cryst. Growth.* — 1990. — Vol. 99. — Pp. 165–170.
84. *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.
85. *Alexandrov D.V., Galenko P.K.* Dendritic growth with the six-fold symmetry: Theoretical predictions and experimental verification // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2017. — Vol. 108. — Pp. 98–103.
86. *Kessler D.A., Koplik J., Levine H.* Pattern selection in fingered growth phenomena // *Adv. Phys.* — 1988. — Vol. 37. — Pp. 255–339.
87. *Alexandrov D.V., Galenko P.K.* Boundary integral approach for propagating interfaces in a binary non-isothermal mixture // *Physica A.* — 2017. — Vol. 469. — Pp. 420–428.
88. *Rappaz M., Gandin Ch.-A.* Probabilistic modelling of microstructure formation in solidification processes // *Acta Met. Mater.* — 1993. — Vol. 41. — Pp. 345–360.
89. *Gandin Ch.-A., Rappaz M.* A coupled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes // *Acta Met. Mater.* — 2233–2246. — Vol. 42. — P. 345.

90. Grain texture evolution during the columnar growth of dendritic alloys / Ch.-A. Gandin, M. Rappaz, West D., B.L. Adams // *Met. Mater. Trans. A.* — 1995. — Vol. 26. — Pp. 1543–1552.
91. A three-dimensional cellular automation-finite element model for the prediction of solidification grain structures / Ch.-A. Gandin, J.-L. Desbiolles, M. Rappaz, Ph. Thevoz // *Met. Mater. Trans. A.* — 1999. — Vol. 30. — Pp. 3153–3165.
92. Direct Simulation of a Solidification Benchmark Experiment / T. Carozzani, C.-A. Gandin, H. Dignonnet et al. // *Met. Mater. Trans. A.* — 2013. — Vol. 44. — Pp. 873–887.
93. *Rappaz M.* Modeling and characterization of grain structures and defects in solidification // *Curr. Op. Sol. State Mat. Sci.* — 2016. — Vol. 20. — Pp. 37–45.
94. *Langer J.S., Müller-Krumbhaar H.* Theory of dendritic growth – I. Elements of a stability analysis // *Acta Metall.* — 1978. — Vol. 26. — Pp. 1681–1687.
95. *Benamar M., Bouissou Ph., Pelcé P.* An exact solution for the shape of a crystal growing in a forced flow // *J. Crystal growth.* — 1988. — Vol. 92. — P. 97.
96. *Brillo J.* Thermophysical properties of multicomponent liquid alloys. — Berlin, Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2016.
97. Non-equilibrium solidification in undercooled  $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{55}$  melts / H. Hartmann, P.K. Galenko, D. Holland-Moritz et al. // *J. Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 103. — P. 073509.
98. Dendrite growth velocity in levitated undercooled nickel melts / O. Funke, G. Phanikumar, P.K. Galenko et al. // *J. Cryst. Growth.* — 2006. — Vol. 297. — Pp. 211–222.
99. Dendrite growth velocity in levitated undercooled nickel melts / M.C. Flemings, D.M. Matson, W. Löser et al. // *Science Requirement Document (SRD) for Levitation Observation of Dendrite Evolution in Steel Ternary Alloy Rapid Solidification (LODESTARS).* — 2003. — Vol. NASA Document LODESTARS-RQMT-0001.

100. *Matson D.M., R.W. Hyers, Volkmann Th.* Dendrite growth velocity in levitated undercooled nickel melts // *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* — 2010. — Vol. 27(4). — P. 238.
101. *Hyers R.W.* in *Solidification of Containerless Undercooled Melts* (Eds. Herlach D M and Matson D M). — Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
102. Gain-scheduled control of an electrostatic levitator / T. Meistera, H. Wernerb, G. Lohoefera et al. // *Control Eng. Pract.* — 2003. — Vol. 11(2). — Pp. 117–128.
103. *Binder S., Galenko P.K., Herlach D.M.* Faceting of a rough solid–liquid interface of a metal induced by forced convection // *Phil. Mag. Lett.* — 2013. — Vol. 93. — Pp. 608–617.
104. Diffusionless (chemically partitionless) crystallization and subsequent decomposition of supersaturated solid solutions in Sn–Bi eutectic alloy / O.V. Gusakova, P.K. Galenko, V.G. Shepelevich et al. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2019. — Vol. 377. — P. 20180204.
105. Physical Mechanism of Grain Refinement in Solidification of Undercooled Melts / M. Schwarz, A. Karma, K. Eckler, D.M. Herlach // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 73. — Pp. 1380–1383.
106. *Glicksman M.E., Koss M.B., Winsa E.A.* Dendritic Growth Velocities in Microgravity // *Phys. Rev.Lett.* — 1994. — Vol. 73. — P. 573.
107. Crystal fragmentation and columnar-to-equiaxed transitions in Al-Cu studied by synchrotron X-ray video microscopy / R.H. Mathiesen, L. Arnberg, P. Bleuet, A. Somogyi // *Metall. Mater. Trans.* — 2006. — Vol. 37A. — P. 2515.
108. In situ observations of dendritic fragmentation due to local solute-enrichment during directional solidification of an aluminum alloy / D. Ruvalcaba, R.H. Mathiesen, D.G. Eskin et al. // *Acta Materialia.* — 2007. — Vol. 55. — Pp. 4287–4292.
109. *Ramirez J.C., Beckermann C.* Examination of binary alloy free dendritic growth theories with a phase-field model // *Acta Mater.* — 2005. — Vol. 53. — Pp. 1721–1736.

110. *Jeong J.-H., Goldenfeld N., Dantzig J.A.* Phase field model for three-dimensional dendritic growth with fluid flow // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Vol. 64. — P. 041602.
111. in *Computational Modeling and Simulation of Materials III, Part B* (Edited by Vincenzini P, Lami A, Zerbetto F) / P.K. Galenko, D.M. Herlach, G. Phanikumar, O. Funke. — Faenza: Techna Group, 2004.
112. *Hyers R.W., Trapaga G., Abedian B.* Laminar-turbulent transition in an electromagnetically levitated droplet // *Metall. Mater. Trans. B.* — 2003. — Vol. 34B. — Pp. 29–36.
113. *Galenko P.K., Herlach D.M.* in *Phase Transformations in Multicomponent Systems* (Ed. D M Herlach). — Wiley-VCH, 2008.
114. *Reutzel S., Hartmann H.* Change of the kinetics of solidification and microstructure formation induced by convection in the Ni–Al system // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91. — P. 041913.
115. *Bojarevich V., Kao A., Pericleous K.* in *Solidification of Containerless Undercooled Melts* (Eds. Herlach D M and Matson D M). — Weinheim:Wiley-VCH, 2012.
116. Phase-field simulations of dendritic crystal growth in a forced flow / X. Tong, C. Beckermann, A. Karma, Q. Li // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Vol. 63. — P. 061601.
117. *Solidification and Crystallization* / P.K. Galenko, D.M. Herlach, O. Funke, G. Phanikumar. — Weinheim: Wiley-WCH, 2004.
118. Modelling of dendritic solidification in undercooled dilute Ni–Zr melts / P.K. Galenko, S. Reutzel, D.M. Herlach et al. // *Acta Mater.* — 2007. — Vol. 55. — P. 6834.
119. Dendritic solidification in undercooled Ni–Zr–Al melts: Experiments and modeling / P.K. Galenko, S. Reutzel, D.M. Herlach et al. // *Acta Mater.* — 2009. — Vol. 57. — P. 6166.

120. Galenko P.K., Phanikumar G., Herclach D. Phase-Field Modeling of Dendritic Solidification in Undercooled Droplets Processed by Electromagnetic Levitation // *Mater. Sci. F.* — 2006. — Vol. 508. — Pp. 431–436.
121. Alexandrov D.V., Galenko P.K., Toropova L.V. Thermo-solutal and kinetic modes of stable dendritic growth with different symmetries of crystalline anisotropy in the presence of convection // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* — 2018. — Vol. 376. — P. 20170215 (1.725 п.л. / 0.5 п.л.) (Scopus / WoS).
122. Brener E.A., Melnikov V.I. Velocity selection and instability spectrum in 3D dendritic growth // *J. Exp. Theor. Phys.* — 1995. — Vol. 80. — Pp. 341–345.
123. Kahlweit M. On the dendritic growth of  $\text{NH}_4\text{Br}$ -crystals from aqueous solutions // *J. Cryst. Growth.* — 1969. — Vol. 5. — Pp. 391–394.
124. Lamb H. (*Sir*). Hydrodynamics. — NY: Dover Publications, 1945.
125. Kochin N.E., Kibel I.A., Roze N.V. Theoretical hydromechanics. — NY: Interscience, 1964.
126. Dash S.K., Gill W.N. Forced convection heat and momentum transfer to dendritic structures (parabolic cylinders and paraboloids of revolution // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 1984. — Vol. 27. — Pp. 1345–1356.
127. Bouissou Ph., Pelcé P. Effect of a forced flow on dendritic growth // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 40. — Pp. 6673–6680.
128. Fröman N., Fröman P.O. JWKB approximation: contributions to the theory. — Amsterdam: North-Holland, 1965.
129. Theory of dendrite dynamics / A.B. Zel'dovich, A.G. Istratov, N.I. Kidin, V.B. Librovich // *Combust. Sci. Technol.* — 1980. — Vol. 24. — Pp. 1–13.
130. Solvability condition for needle crystals at large undercooling in a nonlocal model of solidification / B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, J.S. Langer // *Phys. Rev. A.* — 1986. — Vol. 33. — Pp. 442–452.
131. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendrite growth under forced convection: analysis methods and experimental tests // *Phys.-Usp.* — 2014. — Vol. 57. — Pp. 771–786.

132. *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. — Pp. 19149–19161.
133. *Alexandrov D.V., Galenko P.K.* Selection criterion of stable dendritic growth at arbitrary Péclet numbers with convection // *Phys. Rev. E.* — 2013. — Vol. 87. — P. 062403.
134. *Bouissou P., Perrin B., Tabeling P.* Influence of an external flow on dendritic crystal growth // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 40. — Pp. 509–519.
135. *Jeong J-H., Goldenfeld N., Dantzig J.A.* Phase field model for three-dimensional dendritic growth with fluid flow // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Vol. 64. — P. 041602.
136. Dendritic growth velocities in an undercooled melt of pure nickel under static magnetic fields: A test of theory with convection / J. Gao, M. Han, A. Kao et al. // *Acta Mater.* — 2016. — Vol. 103. — Pp. 184–191.
137. *Langer J.S., Hong D.C.* Solvability conditions for dendritic growth in the boundary-layer model with capillary anisotropy // *Phys. Rev. A.* — 1986. — Vol. 34. — Pp. 1462–1471.
138. Growth-Morphologies in Solidification and Hydrodynamics / H. Müller-Krumbhaar, T. Abel, E. Brener et al. // *JSME Int. J., Ser. B.* — 2002. — Vol. 45. — Pp. 129–132.
139. Linking phase-field and atomistic simulations to model dendritic solidification in highly undercooled melts / J. Bragard, A. Karma, Y.H. Lee, M. Plapp // *Interface Sci.* — 2002. — Vol. 10. — Pp. 121–136.
140. *Nestler B., Danilov D., Galenko P.* Crystal growth of pure substances: Phase-field simulations in comparison with analytical and experimental results // *J. Comput. Phys.* — 2005. — Vol. 207. — Pp. 221–239.
141. *Ben Amar M., Pelcé P.* Impurity effect on dendritic growth // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 39. — Pp. 4263–4269.

142. *McPhee M.G., Maykut G.A., Morison J.H.* Dynamics and thermodynamics of the ice/upper ocean system in the marginal ice zone of the Greenland sea // *J. Geophys. Res.* — 1987. — Vol. 92. — Pp. 7017–7031.
143. Impact of underwater-ice evolution on Arctic summer sea ice / D. Notz, M.G. McPhee, M.G. Worster et al. // *J. Geophys. Res.* — 2003. — Vol. 108. — P. 3223.
144. *Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G.* Nonlinear dynamics of the false bottom during seawater freezing // *Dokl. Earth Sci.* — 2008. — Vol. 419. — Pp. 359–362.
145. *Alexandrov D.V., Malygin A.P.* Convective instability of directional crystallization in a forced flow: The role of brine channels in a mushy layer on nonlinear dynamics of binary systems // *Int. J. Heat Mass Trans.* — 2011. — Vol. 54. — Pp. 1144–1149.
146. *Feltham D.L., Worster M.G., Wettlaufer J.S.* The influence of ocean flow on newly forming sea ice // *J. Geophys. Res.* — 2002. — Vol. 107. — P. 3009.
147. Sea ice dynamics induced by external stochastic fluctuations / D.V. Alexandrov, I.A. Bashkirtseva, Malygin A.P., L.B. Ryashko // *Pure Appl. Geophys.* — 2013. — Vol. 170. — Pp. 2273–2282.
148. Modeling of convection, temperature distribution and dendritic growth in glass-fluxed nickel melts / J. Gao, A. Kao, V. Bojarevics et al. // *J. Cryst. Growth.* — 2017. — Vol. 471. — Pp. 66–72.
149. *Owen P.R., Thomson W.R.* Heat transfer across rough surfaces // *Fluid Mech.* — 1962. — Vol. 16. — Pp. 321–334.
150. *Tritton D.J.* Physical fluid dynamics. — Oxford: Clarendon Press, 1988.
151. *Yaglom A.M., B.A. Kader.* Heat and mass transfer between a rough wall and turbulent flow at high Reynolds and Peclet numbers // *J. Fluid Mech.* — 1974. — Vol. 62. — Pp. 601–623.
152. Solidification from a cooled boundary with a mushy layer under conditions of nonturbulent and turbulent heat and mass transfer in the ocean / D.V. Alexandrov, I.G. Nizovtseva, D. Lee, H-N. Huang // *Int. J. Fluid Mech. Res.* — 2010. — Vol. 37(1). — Pp. 1–14.

153. Growth kinetics and morphology of snowflakes in supersaturated atmosphere using a three-dimensional phase-field model / G. Demange, H. Zapolsky, R. Patte, M. Brunel // *Phys. Rev. E.* — 2017. — Vol. 96. — P. 022803.
154. A phase field model for snow crystal growth in three dimensions / G. Demange, H. Zapolsky, R. Patte, M. Brunel // *Comp. Mat.* — 2017. — Vol. 3. — P. 15.
155. *Alexandrov D.V., Galenko P.K.* Thermo-solutal growth of an anisotropic dendrite with six-fold symmetry // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2018. — Vol. 30. — P. 105702.
156. *Karma A., Rappel W.-J.* Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics // *Phys. Rev. E.* — 1996. — Vol. 53. — P. R3017.
157. *Karma A.* Phase-Field Formulation for Quantitative Modeling of Alloy Solidification // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 87. — P. 115701.
158. *Ramirez J.C., Beckermann C. Karma A., Diepers H.J.* Phase-field modeling of binary alloy solidification with coupled heat and solute diffusion // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Vol. 69. — P. 051607.
159. *Chen G., Lin H., Lan C.* Phase-field modeling of twin-related faceted dendrite growth of silicon // *Acta Mater.* — 2016. — Vol. 115. — Pp. 324–332.
160. *Liu F., Shen J.* Stabilized semi-implicit spectral deferred correction methods for Allen–Cahn and Cahn–Hilliard equations // *Math. Methods Appl. Sci.* — 2015. — Vol. 38. — Pp. 4564–4575.
161. *Libbrecht K.G.* Growth rates of the principal facets of ice between 10C and 40C // *J. Cryst. Growth.* — 2003. — Vol. 247. — P. 530.
162. *Libbrecht K.G.* The physics of snow crystals // *Rep. Prog. Phys.* — 2005. — Vol. 68. — P. 855.
163. *Libbrecht K.G., Tanusheva V.M.* Cloud chambers and crystal growth: Effects of electrically enhanced diffusion on dendrite formation from neutral molecules // *Phys. Rev. E.* — 1999. — Vol. 59. — P. 3253.

164. *Libbrecht K.G., Crosby T., M. Swanson.* Explaining the formation of thin ice crystal plates with structure-dependent attachment kinetics // *J. Cryst. Growth.* — 2002. — Vol. 240. — P. 241.
165. Convection in containerless processing / R.W. Hyers, M.M. Douglas, F.K. Kenneth, R.R. Jan // *Ann. New York Acad. Sci.* — 2004. — Vol. 1027. — Pp. 474–494.
166. Dendritic growth tip velocities and radii of curvature in microgravity / M.B. Koss, J.C. LaCombe, L.A. Tennenhouse et al. // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1999. — Vol. 30. — Pp. 3177–3190.
167. *Binder S., P.K. Galenko, D.M. Herlach.* The effect of fluid flow on the solidification of Ni<sub>2</sub>B from the undercooled melt // *J. Appl. Phys.* — 2017. — Vol. 115. — Pp. 053511–1–11.
168. Precise measurements of dendrite growth of ice crystals in microgravity / I. Yoshizaki, T. Ishikawa, S. Adachi et al. // *Microgravity Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 24. — Pp. 245–253.
169. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy / P.K. Galenko, D.A. Danilov, K. Reuther et al. // *J. Cryst. Growth.* — 2017. — Vol. 457. — Pp. 349–355.