

УДК 538.911

© В. Г. Лебедев, А. А. Сысоева, И. С. Князева, Д. А. Данилов, П. К. Галенко

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ РАЗБАВЛЕННОГО РАСПЛАВА Si–As

В работе рассмотрен локально-неравновесный процесс затвердевания переохлажденного бинарного расплава. В целях простоты предполагается, что затвердевающая бинарная система находится при постоянных температуре и давлении и имеет две фазы, соответствующие твердому и жидкому состояниям. Математическое описание процесса затвердевания основано на модели фазового поля, обобщающей подход Плаппа (M. Plapp, Phys. Rev. E 84, 031601 (2011)) на случай локально-неравновесных процессов. Для вывода термодинамически согласованных уравнений модели использован метод расширенной необратимой термодинамики в отличие от феноменологического подхода Плаппа. Другое различие с моделью Плаппа состоит в использовании в качестве динамической переменной концентрации, а не химпотенциала примеси. В рамках полученной модели показана эквивалентность описания процесса затвердевания через концентрационное поле и через химпотенциал системы. В силу малости времен релаксации представленная модель сводится к сингулярно-возмущенной системе уравнений в частных производных параболического типа, описывающих динамику фазового и концентрационного полей. В работе предполагается известным описание термодинамических равновесных состояний на основе экспериментально полученных потенциалов Гиббса.

Для проверки полученной модели проведено численное моделирование одномерной задачи затвердевания в приближении разбавленного расплава Si–As, ранее неоднократно исследовавшегося экспериментально. Чтобы численно решить систему сингулярно-возмущенных уравнений, в работе предложен градиентно-устойчивый явный метод интегрирования уравнений второго порядка точности по времени. Для сведения бесконечного пространственного интервала к конечному использован метод «периодического сдвига». Оценка устойчивости получена из численных экспериментов.

Из численного моделирования процесса затвердевания разбавленного расплава Si–As получены профили концентрации и фазового поля, а также коэффициент распределения примеси на фронте затвердевания в зависимости от величины переохлаждения. Для проверки адекватности результатов численных экспериментов использовано аналитическое выражение для коэффициента распределения как функции переохлаждения, полученное из точного решения локально-неравновесной модели с резкой границей. Исследовано влияние параметров модели на процесс затвердевания и поведение численных решений вблизи диффузной границы.

Ключевые слова: разбавленный раствор, быстрое затвердевание, фазовое поле, гранд-потенциал, математическое моделирование.

Введение

Метод фазового поля [1–7] привел к существенному прогрессу в понимании процессов структурообразования при фазовых переходах I рода. Важный шаг в описании затвердевания сплавов произвольной концентрации был сделан Плаппом в работе [8], где в качестве основного термодинамического потенциала системы был использован большой термодинамический потенциал (гранд-потенциал). Такой выбор позволяет разделить физические свойства в объемах и на границах фаз. Использование гранд-потенциала снимает многие вопросы как с нахождением концентраций в отдельных фазах, так и с описанием условий равновесия между фазами в рамках фазово-полевого подхода. Для бинарного раствора гранд-потенциал имеет в качестве естественных переменных химпотенциал и температуру. Соответственно динамической степени свободы в феноменологической модели Плаппа [8] является химпотенциал, а не поле концентрации, непосредственно измеримое на эксперименте. Плаппом было также показано, что представленная модель [8] согласуется с ранее известными подходами, что подтверждает правильность такой точки зрения. В силу сильной нелинейности модели Плаппа ее дальнейшая

проверка возможна лишь на основе компьютерного моделирования задачи затвердевания. Однако при формулировке задачи затвердевания в терминах химпотенциала возникает несколько сопутствующих проблем, требующих своего решения при компьютерной реализации модели.

Первая из проблем связана с тем, что концентрация примеси является сохраняющимся параметром порядка, для которого есть закон сохранения. В отличие от концентрации химпотенциал не является сохраняющейся величиной. Более того, уравнение динамики для химпотенциала есть следствие закона сохранения для примеси. Эта разница несущественна на уровне аналитических формул, но заметно проявляется при численном анализе задачи, поскольку численное моделирование динамики химпотенциала должно гарантировать сохранение количества примеси в системе.

Еще одна проблема связана с термодинамическими базами данных [9] по материалам, где представлены потенциалы Гиббса, являющиеся функциями температуры и концентраций, а не химпотенциалов. Решение задачи затвердевания через химпотенциал в общем случае означает довольно большой объем вспомогательных вычислений, необходимых для нахождения зависимости концентрации от химпотенциала, особенно для растворов внедрения [10].

Целью данной работы является обобщение подходов [8] на локально-неравновесные процессы затвердевания таким образом, чтобы избежать указанных проблем. Этого можно добиться, используя (для изотермического случая) в качестве динамических переменных концентрацию и фазовое поле. Нетрудно показать избыточность явного использования химпотенциала в подходе Плаппа, выражая потенциал Гиббса системы через гранд-потенциал и далее решая задачу через концентрацию. В этом случае химпотенциал играет роль параметра, для которого важна его зависимость от концентрации, предполагаемая известной. Чтобы получить уравнения для концентрации и фазового поля, используется общий подход на основе неравновесной термодинамики [11, 12]. Необходимость согласования с основными принципами термодинамики состоит в том, что исходная феноменологическая модель Плаппа не является общей, поскольку базовые транспортные и динамические уравнения введены в ней *ad hoc*. Изотермический случай рассматривается исключительно в целях простоты. Уравнения изотермической локально-неравновесной фазово-полевой модели затвердевания, движущие силы фазового перехода в которых определяются гранд-потенциалом системы, следуют из условия монотонного уменьшения потенциала Гиббса при эволюции системы. Полученные уравнения иллюстрируются численным решением одномерной задачи затвердевания на примере разбавленного раствора SiAs, описываемого набором потенциалов Гиббса [13].

§ 1. Термодинамическое описание процесса затвердевания на основе гранд-потенциала

Рассмотрим процесс затвердевания бинарного раствора, переохлажденного до температуры T , с мольной концентрацией x примесного компонента. В целях простоты будем полагать, что:

- затвердевание происходит изотермически так, что все выделяющееся тепло успевает отводиться от системы;
- атомный объем атомов растворителя и примеси одинаков, поэтому мольная концентрация примеси x прямо пропорциональна плотности n числа частиц;
- затвердевание происходит изобарически, поскольку из-за равенства атомных объемов примеси и растворителя фазовый переход не приводит к изменению локальной плотности и, как следствие, не приводит к внутренним напряжениям;
- в каждой точке пространства есть только одно значение химпотенциала для данного химического компонента, одинаковое для всех фаз;
- рассматривается фазовый переход между двумя различными фазами, описываемый моделью разбавленного раствора [10].

В соответствии с принципами расширенной необратимой термодинамики [11, 12] каждый из термодинамических потенциалов неравновесной системы, например потенциал Гиббса G_{sys} , может быть представлен как сумма аддитивных вкладов: вклада, соответствующего равновесному состоянию G_{eq} , и вкладов, определяемых локально-равновесными G_{le} и локально-неравновесными процессами G_{lne} :

$$G_{sys} = G_{eq} + G_{le} + G_{lne}. \quad (1.1)$$

Для описания квазиравновесного процесса затвердевания бинарного расплава в рамках модели фазового поля [6], описываемого несохраняющимся параметром порядка φ , основное термодинамическое тождество может быть записано как

$$dU = T dS - p dV + \xi d\varphi + \mu dx, \quad (1.2)$$

где U — плотность внутренней энергии затвердевающего вещества, T — температура, p — давление, V — удельный объем, S — плотность энтропии, φ — фазовое поле, принимающее значения $\varphi = 0$ в жидкой фазе и $\varphi = 1$ в твердой, ξ — движущая сила фазового перехода, x — мольная концентрация примеси в бинарном расплаве, μ с точностью до константы является разностью химических потенциалов примеси и растворителя, в дальнейшем называемой химпотенциалом системы.

Для процессов изотермического и изобарического затвердевания вместо плотности внутренней энергии $U(S, V, \varphi, x)$, определяемой соотношением (1.2), удобнее ввести плотность потенциала Гиббса, являющуюся функцией от переменных T и p :

$$G = U - TS + pV,$$

дифференциал которой при $T = const$ и $p = const$ равен

$$dG = \xi d\varphi + \mu dx,$$

где

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right) \Big|_{\varphi=const} \equiv G_x. \quad (1.3)$$

Полный равновесный вклад в потенциал Гиббса системы G_{eq} получается интегрированием по всему пространству:

$$G_{eq} = \int G(T, p, \varphi(\vec{r}, t), x(\vec{r}, t)) d\Omega,$$

где $d\Omega = d^3\vec{r}$ — элемент объема по пространству.

Для описания фазового перехода в терминах переменной химпотенциала μ , следуя Плаппу [8], введем плотность гранд-потенциала при фиксированных T, p, φ как

$$\omega(\mu) = G(x(\mu)) - \mu x(\mu), \quad (1.4)$$

где $x(\mu)$ получено из обращения выражения (1.3). Взяв дифференциал плотности грандпотенциала, получаем

$$x = - \frac{\partial \omega}{\partial \mu} \equiv -\omega_\mu, \quad (1.5)$$

что позволяет выразить равновесную часть потенциала Гиббса через плотность гранд-потенциала $\omega(\varphi, \mu)$: (1.4)

$$G_{eq} = \int (\omega - \mu \omega_\mu) d\Omega. \quad (1.6)$$

Наличие границы между фазами [16] определяет локально-равновесный вклад G_{le} , что феноменологически описывается градиентным слагаемым

$$G_{le} = \frac{1}{2} \sigma \int (\vec{\nabla} \varphi)^2 d\Omega. \quad (1.7)$$

Локально-неравновесные процессы могут быть описаны введением динамических потоков [11, 12] и приводят в нашем случае ко вкладам вида

$$G_{lne} = \frac{1}{2} \int [\alpha \vec{J}^2 + \beta \dot{\varphi}^2] d\Omega. \quad (1.8)$$

Физический смысл используемых коэффициентов σ, α, β должен определяться из предельного перехода данной задачи к задаче с резкой границей.

С учетом (1.6)–(1.8) выражение (1.1) может быть представлено в виде

$$G_{sys} = \int \left[\omega - \mu \omega_\mu + \frac{1}{2} \sigma (\vec{\nabla} \varphi)^2 + \frac{1}{2} \alpha \vec{J}^2 + \frac{1}{2} \beta \dot{\varphi}^2 \right] d\Omega. \quad (1.9)$$

Из потенциала (1.9), предполагая для фазового поля наличие условия фон Неймана на границе области, находим

$$\frac{dG_{sys}}{dt} = \int \left[\dot{\varphi} (\omega_\varphi - \mu \omega_{\mu\varphi} - \sigma \nabla^2 \varphi + \beta \ddot{\varphi}) - \mu \omega_{\mu\mu} \dot{\mu} + \alpha \vec{J} \dot{\vec{J}} \right] d\Omega. \quad (1.10)$$

Изменение химпотенциала во времени связано с перераспределением примеси, которое подчиняется закону сохранения вещества

$$\dot{x} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0, \quad (1.11)$$

где концентрация x , в силу сделанных предположений, пропорциональна плотности числа частиц примеси, а следовательно, характеризует среднюю по фазам концентрацию примеси. Последнее соотношение, в силу (1.5), эквивалентно выражению

$$-\dot{\omega}_\mu + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0.$$

Расписывая производную по времени $\dot{\omega}_\mu(\mu, \varphi, T)|_{T=const}$, получаем

$$\omega_{\mu\mu} \dot{\mu} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} - \omega_{\mu\varphi} \dot{\varphi}. \quad (1.12)$$

После подстановки соотношения (1.12) в производную (1.10) и приведения подобных находим, что условие монотонного уменьшения полного потенциала Гиббса всей системы

$$\frac{dG_{sys}}{dt} = \int \left[\dot{\varphi} (\omega_\varphi - \sigma \nabla^2 \varphi + \beta \ddot{\varphi}) - \mu \vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \alpha \vec{J} \dot{\vec{J}} \right] d\Omega \leq 0 \quad (1.13)$$

выполняется для набора эволюционных уравнений

$$\dot{\varphi} = M_\varphi (\sigma \nabla^2 \varphi - \omega_\varphi - \beta \ddot{\varphi}), \quad \vec{J} = -M_D (\vec{\nabla} \mu + \alpha \dot{\vec{J}}).$$

Вводя обозначения для времен релаксации $\tau_\varphi = \beta M_\varphi$ и $\tau_D = \alpha M_D$, приходим к уравнениям

$$\tau_\varphi \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = M_\varphi (\sigma \nabla^2 \varphi - \omega_\varphi), \quad (1.14)$$

$$\tau_D \dot{\vec{J}} + \vec{J} = -M_D \vec{\nabla} \mu. \quad (1.15)$$

Полученные уравнения обеспечивают монотонное убывание энергии Гиббса системы (1.13) с течением времени при условии положительности фазово-полевой и диффузионной мобильностей:

$$M_\varphi > 0 \quad \text{и} \quad M_D > 0.$$

Исключая потоки из выражений (1.11) и (1.15), приходим к уравнению вида

$$\tau_D \ddot{x} + \dot{x} = \vec{\nabla} \cdot (M_D \vec{\nabla} \mu), \quad (1.16)$$

предполагая, что, в силу малости, величину τ_D можно считать константой.

Таблица 1. Зависимость энергий Гиббса отдельных фаз расплава Si-As от температуры [13]

$G_{Si}^S(T)$, Дж/моль	
$T \leq 1687\text{K}$	$-8162.609 + 137.236859 \cdot T - 22.8317533 \cdot T \ln(T) - 0.001912904 \cdot T^2 - 3.552 \cdot 10^{-9} T^3 + 176667.0 \cdot T^{-1}$
$T > 1687\text{K}$	$-9457.642 + 167.281367 \cdot T - 27.196 \cdot T \ln(T) - 4.20369 \cdot 10^{30} T^{-9}$
$G_{As}^S(T)$, Дж/моль	
$T \leq 1090\text{K}$	$-7270.447 + 122.211069 \cdot T - 23.3144 \cdot T \ln(T) - T \ln(T) - 0.001912904 \cdot T^2 - 0.00271613 \cdot T^2 + 11600.0 \cdot T^{-1}$
$T > 1090\text{K}$	$-10454.913 + 163.457433 \cdot T - 29.216037 \cdot T \ln(T)$
$G_{Si}^L(T)$, Дж/моль	
$T < 1687\text{K}$	$G_{Si}^S(T) + 50696.36 - 30.09939 \cdot T + 2.0931 \cdot 10^{-21} T^7$
$T > 1687\text{K}$	$G_{Si}^S(T) + 49828.163 - 29.559074 \cdot T + 4.20369 \cdot 10^{30} T^{-9}$
$G_{As}^L(T)$, Дж/моль	
$T > 300\text{K}$	$G_{As}^S(T) + 24442.9 - 22.424679 \cdot T$

Модель Плаппа получается из уравнений (1.14) и (1.16) при условиях $\tau_\varphi = 0$ и $\tau_D = 0$, если выразить производную \dot{x} из соотношения (1.5) через производные по времени от химпотенциала и фазового поля. Такая замена приводит к тому, что уравнение для химпотенциала не будет формально иметь вид закона сохранения. Но поскольку изменение химпотенциала должно гарантировать сохранение примеси, численное решение уравнения для химпотенциала потребует дополнительных итераций и более сложного алгоритма расчета, обеспечивающего сохранение примеси. С вычислительной точки зрения более предпочтительно исключить из уравнения (1.16) химпотенциал и находить распределение примеси сразу из закона сохранения. Определяя $\vec{\nabla}\mu$ из соотношения (1.5), получаем уравнение локально-неравновесной диффузии [11, 12]:

$$\tau_D \ddot{x} + \dot{x} = -\vec{\nabla} \cdot \left((\omega_{\mu\mu})^{-1} M_D \left[\vec{\nabla}x + \omega_{\mu\varphi} \vec{\nabla}\varphi \right] \right). \quad (1.17)$$

Коэффициент при градиенте средней концентрации $\vec{\nabla}x$ является коэффициентом диффузии примеси в растворе:

$$D(\varphi) = -(\omega_{\mu\mu})^{-1} M_D, \quad (1.18)$$

что сводит уравнение (1.17) к виду

$$\tau_D \ddot{x} + \dot{x} = \vec{\nabla} \cdot \left(D(\varphi) \left[\vec{\nabla}x + \omega_{\mu\varphi} \vec{\nabla}\varphi \right] \right). \quad (1.19)$$

Система уравнений (1.14) и (1.19) описывает процесс высокоскоростного затвердевания при отсутствии локального равновесия в концентрационном и фазовом полях. При этом важно отметить, что параметры уравнений (1.14) и (1.19) полностью определяются гранд-потенциалом системы.

§ 2. Термодинамика разбавленного раствора

Плотность свободных энергий фаз в приближении разбавленного раствора [3] для фазы с номером i и концентрацией x_i выбирается в виде

$$G^i(x, T) = G_A^i(T) + \epsilon_i(T)x_i + RT(x_i \ln x_i - x_i),$$

где $G_A^i(T)$ — свободные энергии чистого растворителя (компонент A) в фазе i , R — универсальная газовая постоянная.

Для определенности в качестве бинарного расплава будем рассматривать Si–As, считая, что компонентой А (растворителем) является Si. Из возможных фаз будем учитывать только жидкую (L) и твердую (S) фазы, потенциалы Гиббса для которых взяты из работы [13] и приведены в таблице 1. Температурные зависимости $G_A^i(T)$ и $\epsilon_i(T)$ легко находятся из термодинамических данных расплава Si–As в таблице 1, соответственно как

$$G_A^S(T) = G_{Si}^S(T) \quad \text{и} \quad G_A^L(T) = G_{Si}^L(T),$$

$$\epsilon_S(T) = G_{As}^S(T) - G_{Si}^S(T),$$

$$\epsilon_L(T) = G_{As}^L(T) - G_{Si}^L(T).$$

Обращая выражения для химических потенциалов фаз, находим концентрации в фазах

$$\mu_i = \frac{\partial G^i(x_i, T)}{\partial x_i} = \epsilon_i(T) + RT \ln x_i \quad \Rightarrow \quad x_i = \exp \left[\frac{\mu_i - \epsilon_i(T)}{RT} \right]$$

и плотности гранд-потенциалов фаз

$$\omega^i = G_A^i(T) - RT x_i.$$

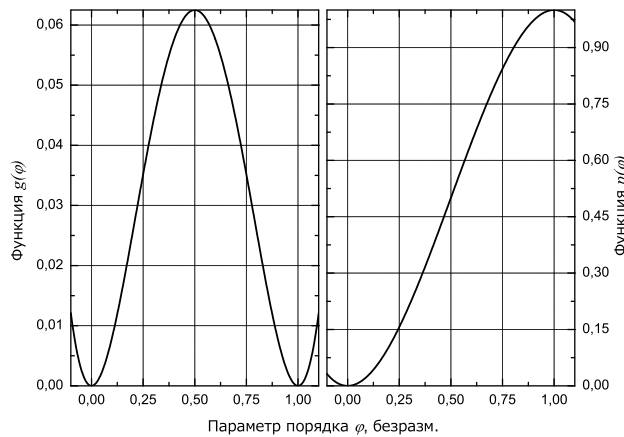


Рис. 1. Интерполяционные функции $g(\varphi)$ и $p(\varphi)$

Полная плотность гранд-потенциала [8] находится интерполяцией по фазовому полю:

$$\omega(\mu, T, \varphi) = p(\varphi)\omega^S(\mu, T) + (1 - p(\varphi))\omega^L(\mu, T) + Wg(\varphi), \quad (2.1)$$

где W — высота энергетического барьера между фазами, $p(\varphi)$ и $g(\varphi)$ — некоторые интерполяционные функции, часто выбираемые как

$$p(\varphi) = \varphi^2(3 - 2\varphi), \quad g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2.$$

Вид интерполяционных функций $g(\varphi)$ и $p(\varphi)$ приведен на рисунке 1.

Используя соотношение

$$x = p(\varphi)x_S + (1 - p(\varphi))x_L, \quad (2.2)$$

следующее из определения (1.5) и (2.1), находим, что с учетом равенства химпотенциалов фаз ($\mu_i = \mu$) концентрации примеси в фазах связаны со средней концентрацией как

$$x_i = \frac{x \exp \left[-\epsilon_i(T)/RT \right]}{p(\varphi) \exp \left[-\epsilon_S(T)/RT \right] + (1 - p(\varphi)) \exp \left[-\epsilon_L(T)/RT \right]}. \quad (2.3)$$

Отметим, что физически функцию $p(\varphi)$ (и соответственно $(1-p(\varphi))$) из соотношения (2.2) можно интерпретировать как доли единицы объема, занятой твердой (жидкой) фазой. Поэтому физически осмысленны только величины

$$\bar{x}_S = p(\varphi)x_S \quad \text{и} \quad \bar{x}_L = (1-p(\varphi))x_L,$$

которые используются для дальнейшего анализа.

§ 3. Равновесие фаз

Рассмотрим одномерную задачу для уравнений (1.14)–(1.19), считая, что обе фазы находятся в термодинамическом равновесии и профили концентрационного и фазового полей описываются функциями $x_0(z)$ и $\varphi_0(z)$. В этом случае $\dot{x}_0 = 0$, $\ddot{x}_0 = 0$ и $\dot{\varphi}_0 = 0$, $\ddot{\varphi}_0 = 0$, что приводит к условиям равновесия в виде

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \left(D(\varphi_0) \left[\vec{\nabla} x_0 + \omega_{\mu\varphi} \vec{\nabla} \varphi_0 \right] \right) = 0, \\ \sigma \nabla^2 \varphi_0 - \omega_\varphi = 0. \end{cases}$$

Предполагая, что коэффициент диффузии $D(\varphi)$ может быть интерполирован между коэффициентами диффузии фаз D_L и D_S как, например,

$$D(\varphi) = D_L + p(\varphi)(D_S - D_L) \geq 0,$$

находим, что во всей области (с учетом поведения на бесконечности)

$$\vec{\nabla} \mu_0 = \omega_{\mu\mu}^{-1} \left(\vec{\nabla} x_0 + \omega_{\mu\varphi} \vec{\nabla} \varphi_0 \right) = 0,$$

что означает равенство химпотенциала в обеих фазах:

$$[\mu_0]_L^S = 0.$$

Расписывая уравнение для фазового поля с учетом (2.1), получаем

$$\sigma \nabla^2 \varphi_0 = p'(\varphi_0)(\omega^S - \omega^L) + Wg'(\varphi_0). \quad (3.1)$$

Умножая (3.1) на $\nabla \varphi_0$ и интегрируя по z от минус до плюс бесконечности, с учетом граничных условий, находим второе условие термодинамического равновесия, определяющее непрерывность гранд-потенциала в фазах:

$$[\omega]_L^S = 0. \quad (3.2)$$

С использованием явных выражений для потенциалов Гиббса условия равновесия при данной температуре T дают выражения для равновесных концентраций

$$x_L^0 = (G_{S_i}^L(T) - G_{S_i}^S(T)) [RT(\exp((\epsilon_S(T) - \epsilon_L(T))/RT) - 1)]^{-1}, \quad (3.3)$$

$$x_S^0 = (G_{S_i}^L(T) - G_{S_i}^S(T)) [RT(1 - \exp((\epsilon_L(T) - \epsilon_S(T))/RT))]^{-1}, \quad (3.4)$$

приводящих к равновесной диаграмме, представленной на рисунке 2. Из выражений (3.3), (3.4) нетрудно найти равновесный коэффициент распределения. При концентрации примеси в жидкости $C_0 = 0.001$ он равен $k_e = x_S^0/x_L^0 = 0.384$.

Подстановка условия (3.2) в уравнение (3.1) приводит к равновесному профилю фазового поля, имеющему известное решение в виде «кинка»

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} \left(1 - \text{th}(z/\delta) \right), \quad (3.5)$$

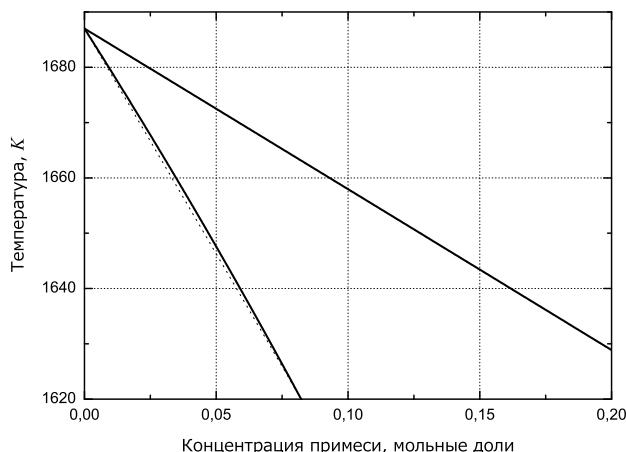


Рис. 2. Рассчитанная по выражениям (3.3)–(3.4) часть равновесной диаграммы Si–As при малых концентрациях примеси. Визуально ликвидус и солидус кажутся прямыми линиями, хотя некоторая нелинейность присутствует из-за зависимости коэффициентов от температуры (для сравнения тонким пунктиром показана хорда, соединяющая концы представленного участка солидуса)

с характерной шириной диффузионной границы

$$\delta = \sqrt{2\sigma/W}. \quad (3.6)$$

Интегрирование градиентного вклада (3.5) позволяет найти энергию диффузионной границы между фазами в виде

$$E = \frac{1}{2}\sigma \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi'_0(z))^2 dz = \frac{\sigma}{6\delta} = \kappa, \quad (3.7)$$

где κ — коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы.

Из выражений (3.6)–(3.7) находятся значения параметров фазового поля через ширину диффузионной границы и коэффициент поверхностного натяжения:

$$\sigma = 6\kappa\delta \quad \text{и} \quad W = \frac{12\kappa}{\delta}. \quad (3.8)$$

В качестве физических параметров расплава Si–As используем данные из таблицы 2.

Таблица 2. Параметры фазового поля для расплава Si-0.1 at.% As [14]

Параметр	Обозначение	Численное значение
Молярный объем	v_m	$1.2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$
Коэффициент диффузии в жидкости	D_L	$1.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$
Коэффициент диффузии в твердой фазе	D_S	$3 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$
Коэффициент поверхностного натяжения	κ	$0.477 \text{ Дж}/(\text{м}^2)$
Мобильность фазового поля	M_φ	$8.777 \text{ м}^3/(\text{Дж}\cdot\text{с})$
Ширина диффузионной границы	δ	$1.875 \cdot 10^{-9} \text{ м}$
Газовая постоянная	R	$8.314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
Время релаксации фазового поля	τ_φ	10^{-11} с
Время релаксации концентрационного поля	τ_D	$2.4 \cdot 10^{-10} \text{ с}$
Скорость диффузии в жидкой фазе	$V_D^{(L)}$	$6.25 \text{ м}/\text{с}$
Скорость диффузии в твердой фазе	$V_D^{(S)}$	$1.25 \cdot 10^{-3} \text{ м}/\text{с}$

§ 4. Безразмерные уравнения

Для перехода к безразмерным уравнениям вместо мобильности фазового поля M_φ введем величину ν такую, что

$$M_\varphi = \frac{\nu}{6\kappa\delta}, \quad (4.1)$$

а для σ и W используем выражения (3.8). Переходя к безразмерным координатам и времени

$$z \rightarrow z\delta \quad \text{и} \quad t \rightarrow t\delta^2/\nu,$$

в том числе заменяя

$$\tau_D \rightarrow \tau_D\delta^2/\nu \quad \text{и} \quad \tau_\varphi \rightarrow \tau_\varphi\delta^2/\nu$$

и вводя безразмерный гранд-потенциал

$$\omega \rightarrow \tilde{\omega}W,$$

после вычисления из (2.1) производных ω_φ и $\omega_{\mu\varphi}$ получаем уравнение фазового поля (1.14) в безразмерном виде:

$$\tau_\varphi \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = \nabla^2 \varphi - 2 \left[g'(\varphi) + (\tilde{\omega}^S - \tilde{\omega}^L) p'(\varphi) \right]. \quad (4.2)$$

С учетом того, что производная $\partial\omega/\partial\mu$ является безразмерной величиной, выберем коэффициент диффузии в виде $D(\varphi) \rightarrow \tilde{D}(\varphi)\nu$. Тогда уравнение (1.19) для средней по фазам концентрации примеси перепишем в безразмерном виде:

$$\tau_D \ddot{x} + \dot{x} = \vec{\nabla} \cdot \left(\tilde{D}(\varphi) \left[\vec{\nabla} x + (x^L - x^S) p'(\varphi) \vec{\nabla} \varphi \right] \right). \quad (4.3)$$

§ 5. Численный расчет

Рассмотрим модельную задачу кристаллизации с плоским фронтом в неограниченном пространстве с заданной температурой T_0 . Пусть координата z определяется по нормали к фронту затвердевания, по направлению от твердой фазы к жидкой. Начальное условие для фазового поля будет иметь вид размытой ступеньки, являющейся стационарным решением при нулевом переохлаждении (3.5):

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} (1 - \text{th}(z - z_0)),$$

где z_0 — начальное положение фронта.

Полагая, что начальное состояние переохлажденного раствора является однородным, начальное условие для средней концентрации определяем соотношением

$$x(t_0, z) = C_0,$$

по которому из соотношения (2.3) находятся концентрации в фазах $x^L(t_0, z)$ и $x^S(t_0, z)$.

Для компьютерного моделирования динамической задачи (4.2) и (4.3) перейдем от бесконечного интервала $(-\infty, \infty)$ к конечному $[0, L]$, полагая, что на границах области заданы условия вида

$$\varphi \Big|_{z=0} = 1, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=L} = \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0.$$

Чтобы избежать влияния границы на концентрационный профиль при его приближении к границе, использован алгоритм трансляции, то есть при приближении точки с $\varphi = 1/2$ к границе на определенное расстояние все решение сдвигается на некоторый вектор в противоположенном направлении.

Сводя уравнения второго порядка по времени (4.2), (4.3) к системе уравнений первого порядка

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = u, \\ \tau_{\varphi} \dot{u} + u = \nabla^2 \varphi - 2 \left[g'(\varphi) + (\tilde{\omega}^S - \tilde{\omega}^L) p'(\varphi) \right], \\ \dot{x} = v, \\ \tau_D \dot{v} + v = \vec{\nabla} \cdot \left(\tilde{D}(\varphi) \left[\vec{\nabla} x + (x^L - x^S) p'(\varphi) \vec{\nabla} \varphi \right] \right), \end{cases}$$

выполним интерполяцию по времени для полученных уравнений, используя градиентно-устойчивый явный алгоритм [18], что приводит к следующим соотношениям:

для фазового поля —

$$\varphi_i^{k+1} = \varphi_i^k + \frac{\Delta t^2}{2\tau_{\varphi} + \Delta t} \left[\frac{\varphi_{i+1}^k + \varphi_{i-1}^k - 2\varphi_i^k}{\Delta z^2} - 2 \left(g'(\varphi_i^k) + \Lambda(x_i^L, x_i^S) p'(\varphi_i^k) \right) \right] + \frac{2\tau_{\varphi} \Delta t}{2\tau_{\varphi} + \Delta t} u_i^k, \quad (5.1)$$

$$u_i^{k+1} = -u_i^k + \frac{2}{\Delta t} (\varphi_i^{k+1} - \varphi_i^k); \quad (5.2)$$

для средней концентрации —

$$\begin{aligned} x_i^{k+1} = x_i^k + \frac{\Delta t^2}{(2\tau_D + \Delta t) \Delta z^2} & \left[D(\varphi_+^k) (x_{i+1}^k - x_i^k) - D(\varphi_-^k) (x_i^k - x_{i-1}^k) + \right. \\ & \left. + \Theta(\varphi_+^k, x_+^L, x_+^S) (\varphi_{i+1}^k - \varphi_i^k) - \Theta(\varphi_-^k, x_-^L, x_-^S) (\varphi_i^k - \varphi_{i-1}^k) \right] + \frac{2\tau_D \Delta t}{2\tau_D + \Delta t} v_i^k, \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$v_i^{k+1} = -v_i^k - \frac{2}{\Delta t} (x_i^{k+1} - x_i^k). \quad (5.4)$$

Здесь Δt — шаг по времени, Δz — шаг по пространству, индекс k нумерует временные узлы, индекс i нумерует пространственные узлы. Величины с индексом \pm определены как

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{2} (\varphi_i + \varphi_{i\pm 1}), \quad x_{\pm}^k = \frac{1}{2} (x_i^k + x_{i\pm 1}^k),$$

а функции $\Lambda(x^L, x^S)$ и $\Theta(\varphi^k, x^L, x^S)$ вычисляются следующим образом:

$$\Lambda(x^L, x^S) = \omega^S(x^S) - \omega^L(x^L), \quad (5.5)$$

$$\Theta(\varphi, x^L, x^S) = D(\varphi) p'(\varphi) (x^L - x^S). \quad (5.6)$$

Вычислительный алгоритм (5.1)–(5.6) имеет первый порядок точности по времени и градиентно-устойчив. Это означает, что свободная энергия дискретного решения невозрастает при переходе от одного временного шага к другому. Для получения более уточненных результатов расчетов используются вычислительные схемы второго порядка точности по времени (см. работу [22] и литературу в ней). Чтобы получить явную разностную схему второго порядка по времени для алгоритма (5.1)–(5.6), используем модифицированную схему Эйлера. Для этого на этапе прогноза интерполяция (5.1)–(5.4) вычисляется с половинным шагом по времени $\Delta t/2$, в результате чего находятся значения функций на промежуточном слое по времени. Далее, значения функций на промежуточном шаге по времени применяются для вычисления правых частей уравнений (5.1)–(5.4). Повторное использование схемы (5.1)–(5.4), но уже с шагом Δt и правой частью, вычисленной на промежуточном слое по времени, определяет функции на новом слое по времени, что в итоге дает разностную схему второго порядка точности по времени.

Для расчета методом конечных разностей использовалась пространственная область размером 100δ , разбиваемая на $N = 2000$ интервалов (пространственных шагов). Данное разбиение

выбрано как оптимальное по точности и затратам времени, что определялось из численных экспериментов с различными разбиениями. Поскольку схемы (5.1)–(5.4) явные, для них экспериментально получено ограничение шага по времени — численный алгоритм является условно устойчивыми при выборе шага интегрирования по времени $\Delta t \leq 1.425\Delta z^2$. Для сравнения сошлемся на аналитическое исследование устойчивости явной разностной схемы для уравнения локально-неравновесной диффузии, проводившееся в работе [23], где получено достаточное условие устойчивости в виде $\Delta t \leq 1/(8q)\Delta z^2$, где $q = \delta^2/(D_L\tau_D) \approx 9.77$. В результате полученное в [23] ограничение может быть представлено в виде $\Delta t \leq 1.22\Delta z^2$, что близко к экспериментально определенному условию в настоящей работе.

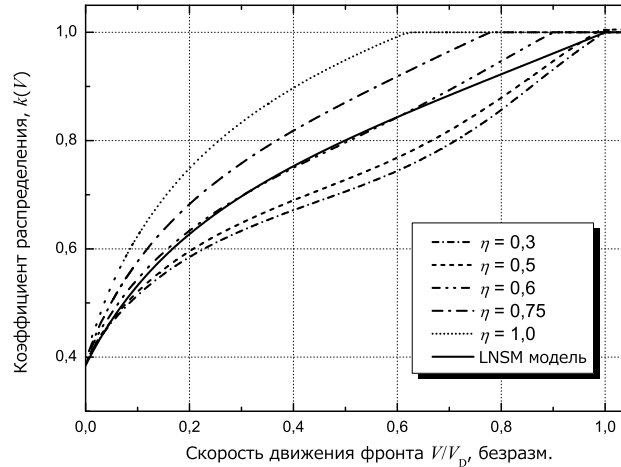


Рис. 3. График коэффициента распределения при различных значениях параметра η . При малых скоростях все графики стремятся к равновесному значению коэффициента распределения, но выходят на единицу при разных скоростях. Видно, что для графиков при малых значениях η ($\eta \leq 0.5$) коэффициент распределения становится больше единицы, что говорит о нефизическом поведении исследуемой системы

§ 6. Результаты и обсуждение

Экспериментально определимой величиной при кристаллизации с плоским фронтом [19,20] является коэффициент распределения, равный отношению концентраций примеси в твердой и жидкой фазах на межфазной границе.

Поскольку нам не известны результаты экспериментального изучения Si–As при малых концентрациях примесей, для сравнительного анализа может быть использовано выражение для неравновесного коэффициента распределения $k(V)$, полученное в работе [15] в гиперболическом приближении модели непрерывного роста (далее LNSM-модель, см. также [21]):

$$k(V, x_0) = \begin{cases} \frac{(1 - V^2/V_D^2)(k_e + (1 - k_e)x_0) + V/V_{DI}}{1 - V^2/V_D^2 + V/V_{DI}} & \text{при } V < V_D, \\ 1 & \text{при } V \geq V_D. \end{cases} \quad (6.1)$$

В выражении (6.1) x_0 — концентрация в расплаве, V_D — диффузионная скорость и V_{DI} — диффузионная скорость интерфейса, принимаемые для Si–As равными [15] $V_D = 2.5$ м/с и $V_{DI} = 0.8$ м/с, равновесный коэффициент распределения, в соответствии с формулами (3.3)–(3.4), принят равным $k_e = 0.384$.

Численное моделирование полученных уравнений (4.2), (4.3) с параметрами из таблицы 2 приводит к качественно похожему на зависимость (6.1), но перемасштабированному по скоростям графику, представленному на рисунке 3 (кривая, соответствующая параметру $\eta = 1$). Для изменения масштаба может быть использован параметр δ — ширина диффузной границы.

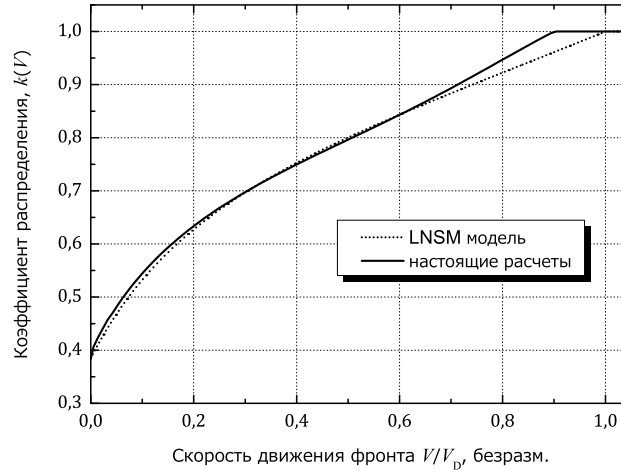


Рис. 4. Неравновесный коэффициент распределения $k(V)$ для Si-0.1 at.% As расплава. Результаты моделирования для разбавленного раствора в рамках гиперболической гранд-потенциальной модели при $\eta = 0.6$ (сплошная линия) представлены в сравнении с результатами гиперболической LNSM-модели [15].
Графики очень хорошо согласуются друг с другом, за исключением области $V \approx V_D$, что объясняется разницей в кинетике резкой и диффузной границ при сильных переохлаждениях (см. пояснения в тексте)

Однако его изменение не должно менять кинетических параметров модели, в частности мобильности фазового поля M_φ , которая будет изменяться в соответствии с определением (4.1). Чтобы избежать изменения M_φ , будем согласованно изменять параметры δ и ν следующим образом:

$$\nu = \eta\nu_0, \quad \delta = \eta\delta_0,$$

где $\nu_0 = 1.57 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, а $\delta_0 = 1.875 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Выбор параметра η обусловлен его влиянием на коэффициент распределения $k(V)$. Зависимость коэффициента распределения от параметра η представлена на рисунке 3. Видно, что наилучшее сопоставление результатов расчетов по настоящей фазово-полевой модели (4.2)–(4.3) и LNSM-модели (6.1) определяется значением $\eta = 0.6$. При других значениях η зависимости $k(V)$ близки к аналитическому лишь вблизи термодинамического равновесия, то есть при очень малых скоростях V движения фронта затвердевания. На рисунке 4 показана зависимость коэффициента распределения от скорости (при $\eta = 0.6$) по сравнению с аналитическим выражением (6.1). Из рисунка 4 видно, что аналитическое выражение (6.1) практически совпадает с полученным неравновесным коэффициентом распределения $k(V)$ в широком интервале скоростей. Лишь при больших значениях V (а именно, при $0.7V_D < V < V_D$) график $k(V)$ отклоняется от аналитического результата и идет более круто вверх, достигая значения $k(V) = 1$ при $V < V_D$. Такой результат обусловлен меньшим значением скорости диффузии V_D^φ в объеме для фазово-полевой модели: $V_D^{(\varphi)} = (1 - p(\varphi))V_D^{(L)} + p(\varphi)V_D^{(S)}$, где $V_D^{(L)} = V_D = \sqrt{D_L/\tau_D}$ — скорость диффузии в объеме жидкости и $V_D^{(S)} = \sqrt{D_S/\tau_D} < V_D$ — скорость диффузии в объеме кристалла, см. таблицу 2. Действительно, с увеличением V имеем $p(\varphi) \rightarrow 1$ и $V_D^{(\varphi)} \rightarrow V_D^{(S)} < V_D$. Поэтому переход к бездиффузионному затвердеванию в фазово-полевой модели происходит при меньшей скорости, чем в LNSM-модели.

При малых η начинает проявляться и другой дефект модели — появление $k(V) > 1$. Рассмотрим установившиеся профили средней по фазам концентрации примеси $x(z, t)$ и фазового поля $\varphi(z, t)$ для $V = V_D$ при различных значениях ширины диффузной границы δ , представленные на рисунке 5. Очевидно, должен существовать предел ширины диффузной границы, позволяющий уменьшать ширину без существенного изменения физических процессов. Из рисунка 5 видно, что уменьшение δ приводит к накоплению примеси в области диффузной границы, что выражается в увеличении высоты «холмика» и его асимметрии. По мере увеличения

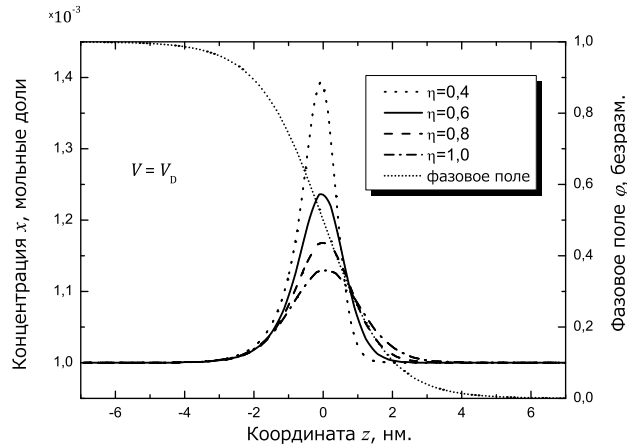


Рис. 5. Установившиеся профили средней концентрации $x(z, t)$ и фазового поля $\varphi(z, t)$ для $v = v_D$ при различных значениях ширины диффузной границы δ . Уменьшение δ приводит к накоплению примеси в области диффузной границы, что выражается в увеличении высоты «холмика» и его асимметрии

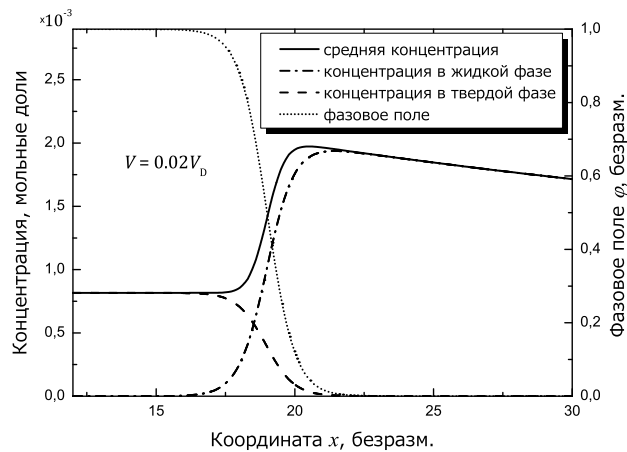


Рис. 6. Установившиеся профили средней концентрации $x(z, t)$, концентрации в жидкой $\bar{x}_L(z, t)$ и твердой $\bar{x}_S(z, t)$ фазах и фазового поля $\varphi(z, t)$ для $v = 0.02v_D$

высоты «холмика» асимметрия увеличивается, что и означает наличие физического предела, поскольку наличие асимметрии «холмика» приводит к небольшому превышению концентрации в твердой фазе по отношению к концентрации в жидкой фазе, что дает коэффициент распределения $k(V) > 1$ при $V > V_D$. На рисунках 6–8 представлены профили средней концентрации, а также концентраций \bar{x}_L и \bar{x}_S и фазового поля при различных скоростях движения фронта затвердевания.

Профиль фазового поля практически идентичен для всех трех случаев, хотя профиль \bar{x}_L меняется довольно существенно. При малых скоростях профиль \bar{x}_L представляет достаточно резкий выступ, полого опускающийся к равновесному значению в жидкости. При средних скоростях выступ в \bar{x}_L локализуется в окрестности диффузионной границы. При больших скоростях наблюдается локальный пик, связанный с вытеснением примеси внутри диффузной границы.

Неравновесный коэффициент распределения $k(V)$ определялся как отношение максимумов величин \bar{x}_L и \bar{x}_S

$$k(V) = \frac{\max(\bar{x}_L)}{\max(\bar{x}_S)}$$

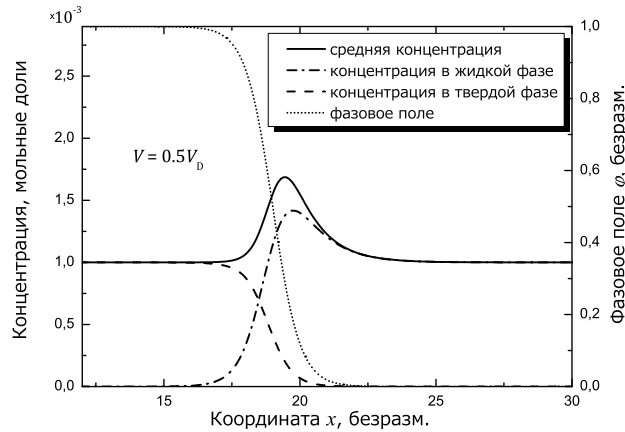


Рис. 7. Установившиеся профили средней концентрации $x(z, t)$, концентрации в жидкой $\bar{x}_L(z, t)$ и твердой $\bar{x}_S(z, t)$ фазах и фазового поля $\varphi(z, t)$ для $v = 0.5v_D$

в окрестности диффузной границы. Очевидно, что резкий излом графика коэффициента распределения (рис. 3) при $k(V) = 1$ как раз связан с наличием локального пика \bar{x}_L внутри диффузной границы. Пока этот пик не превышает асимптотического значения концентрации, он не дает вклада в коэффициент распределения, который оказывается равен единице. Как только локальный пик концентрации в жидкой фазе оказывается больше значения концентраций на границах диффузной зоны, в определении коэффициента распределения происходит переключение с одного максимума на другой: коэффициент распределения вычисляется как отношение максимума в твердой фазе, находящегося вблизи границы диффузной зоны, к максимуму этого пика и поэтому становится меньше единицы. Происхождение пика определяется дополнительным вкладом в поток примеси за счет фазового поля, определяемого слагаемым вида $D(\varphi)(x_L - x_S)\partial p(\varphi)/\partial z$ в уравнении (4.3), имеющим характерную колоколообразную форму.

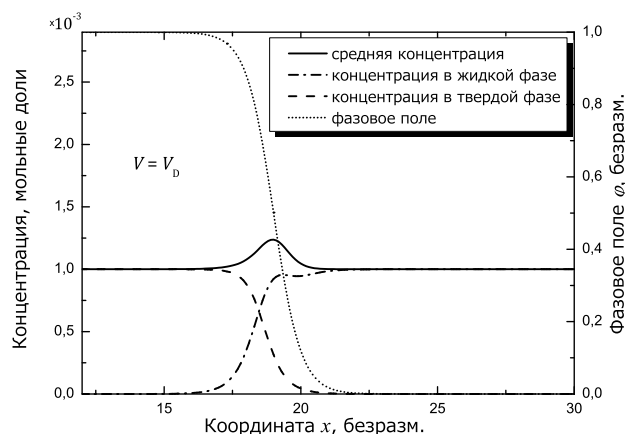


Рис. 8. Установившиеся профили средней концентрации $x(z, t)$, концентрации в жидкой $\bar{x}_L(z, t)$ и твердой $\bar{x}_S(z, t)$ фазах и фазового поля $\varphi(z, t)$ для $v = v_D$ (большие « v »)

Заключение

В работе показано, что локально-неравновесное обобщение модели Плаппа для затвердевания бинарной системы в переменных концентрации и фазового поля следует из принципов неравновесной термодинамики, применяемых к релаксации потенциала Гиббса системы, выра-

женного через гранд-потенциал. Используя известные термодинамические данные, мы получили замкнутую систему уравнений, описывающую локально-неравновесные процессы затвердевания разбавленного расплава Si–As. Для численного анализа полученной системы уравнений предложена явная градиентно-устойчивая численная аппроксимация по времени, имеющая второй порядок точности. Хотя численная схема является условно устойчивой по отношению к возмущениям, что ограничивает шаг по времени, она отличается простотой реализации и возможностью строить численные алгоритмы высокого порядка по времени. Отметим, что ограничение шага по времени из-за условной устойчивости схемы не является основным лимитирующим фактором при численном решении данной задачи, поскольку представленная фазово-полевая модель является существенно нелинейной задачей, правильное описание которой само по себе ограничивает шаг по времени.

Возможность перенормировки параметров модели позволяет выполнить проверку численного решения в сравнении с известными аналитическими результатами. Проведены численные расчеты по локально-неравновесной модели затвердевания при различных переохлаждениях расплава Si–As, в результате чего получена зависимость коэффициента распределения от скорости движения фронта. Показано, что даже при достаточно больших скоростях движения фронта $V \approx V_D$ на профиле средней по фазам концентрации примеси остается выступ, получающийся за счет дополнительного потока, обусловленного градиентом фазового поля.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку по программе 07.08 «Прикладные научные исследования в области образования» проект № 2.947.2011. Лебедев В.Г. благодарит фонд РФФИ за поддержку по проекту № 13–02–01149-а и фонд DFG за поддержку по гранту A/11/04374/Ref. 325.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Phase-field model of solute trapping during solidification // *Phys. Rev. E*. 1993. Vol. 47. № 3. P. 1893–1909.
2. Ahmad N.A., Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Solute trapping and solute drag in a phase-field model of rapid solidification // *Phys. Rev. E*. 1998. Vol. 58. № 3. P. 3436–3450.
3. Echebarria B., Folch R., Karma A., Plapp M. Quantitative phase field model of alloy solidification // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 70. № 6. P. 061604–061625.
4. Singer-Loginova I., Singer H.M. The phase field technique for modeling multiphase materials // *Rep. Prog. Phys.* 2008. Vol. 71. № 10. P. 106501–106532.
5. Emmerich H. Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics // *Adv. Phys.* 2008. Vol. 57. № 1. P. 1–87.
6. Provatas N., Elder K. Phase-field methods in materials science and engineering. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.
7. Steinbach I. Phase-field model for microstructure evolution at the mesoscopic scale // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2013. Vol. 43. P. 89–107.
8. Plapp M. Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. № 3. P. 031601–031614.
9. <http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/periodic.htm> (19.07.2013)
10. Hillert M. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, 2nd Ed. Cambridge: Univ. Press, 2007.
11. Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. Extended irreversible thermodynamics, 4th Ed. Berlin: Springer, 2010.
12. Galenko P., Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformations in nonequilibrium systems // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71. № 4. P. 046125–046138.
13. Wang H., Liu F., Zhai H., Wang K. Application of the maximal entropy production principle to rapid solidification: a sharp interface model // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. № 4. P. 1444–1454.
14. Galenko P.K., Abramova E.V., Jou D., Danilov D.A., Lebedev V.G., Herlach D.M. Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: a phase-field study // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. № 4. P. 041143–041159.
15. Galenko P. Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system // *Phys. Rev. E*. 2007. Vol. 76. № 3. P. 031606–031615.

16. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28. № 2. P. 258–267.
17. Kessler D. Sharp interface limits of a thermodynamically consistent solutal phase field model // *J. of Crys. Growth.* 2001. Vol. 224. № 1–2. P. 175–186.
18. Lebedev V., Sysoeva A., Galenko P. Unconditionally gradient-stable computational schemes in problems of fast phase transitions // *Phys. Rev. E.* 2011. Vol. 83. № 2. P. 026705–026715.
19. Kittl J.A., Aziz M.J., Brunco D.P., Thompson M.O. Nonequilibrium partitioning during rapid solidification of Si–As alloys // *J. Cryst. Growth.* 1995. Vol. 148. № 1–2. P. 172–182.
20. Kittl J.A., Sanders P.G., Aziz M.J., Brunco D.P., Thompson M.O. Complete experimental test of kinetic models for rapid alloy solidification // *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. № 20. P. 4797–4811.
21. <http://lnsm.eu> (12.07.2013).
22. Galenko P.K., Gomez H., Kropotin N.V., Elder K.R. Unconditionally stable method and numerical solution of the hyperbolic phase-field crystal equation // *Phys. Rev. E.* 2013. Vol. 88. № 1. P. 013310–013320.
23. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Model for isothermal pattern formation of growing crystals in undercooled binary alloys // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. 8. P. 67–79.

Поступила в редакцию 07.10.2013

Лебедев Владимир Геннадьевич, к. ф.-м. н., кафедра теоретической физики, Удмуртский государственный университет, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

E-mail: lvg@udsu.ru

Сысоева Алёна Алексеевна, аспирант, кафедра теоретической физики, Удмуртский государственный университет, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

E-mail: alyona.sysoyeva@mail.ru

Княжева Ирина Сергеевна, магистр, кафедра теоретической физики, Удмуртский государственный университет, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

E-mail: knyazirina@mail.ru

Данилов Денис Анатольевич, к. ф.-м. н., Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, 76344, Germany.

E-mail: ddanilov@udsu.ru

Галенко Пётр Константинович, д. ф.-м. н., Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, D-07743, Jena, Germany.

E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de

V. G. Lebedev, A. A. Sysoeva, I. S. Knyazheva, D. A. Danilov, P. K. Galenko
Computer simulation of the rapid solidification for diluted melt Si–As

Keywords: diluted solution, rapid solidification, phase field, grand potential, modeling.

Mathematical Subject Classifications: 74N20

We consider a locally nonequilibrium process of solidification for a supercooled binary melt. For sake of simplicity, it is assumed, that the solidifying binary system is at constant temperature and pressure. Also there are two phases corresponding to the solid and the liquid states. The mathematical description of the solidification process is based on the phase-field model that generalizes the approach of Plapp (M. Plapp, *Phys. Rev. E* 84, 031601 (2011)) to the case of locally nonequilibrium processes. We use the method of extended irreversible thermodynamics to derive thermodynamically consistent equations of the model, in contrast to the phenomenological approach of Plapp. A concentration as a dynamic variable (and not the chemical potential of the impurity) is another difference from Plapp's model. The equivalence of describing the process of solidification through the concentration field and through the chemical potential of the system is shown in the framework of the resulting model. In view of the smallness of the relaxation times, the present model is reduced to the singular-perturbed system of partial differential parabolic equations describing the dynamics

of concentration and phase fields. In the paper, it is assumed that the description of the thermodynamic equilibrium states on the basis of the experimentally obtained Gibbs potentials is given.

To verify the model, the numerical simulation of the one-dimensional problem of solidification of the melt was performed in the approximation of the diluted melt Si–As, which had been repeatedly investigated experimentally. In this paper, we propose a gradient-stable explicit method of integrating equations of the second order of accuracy in time in order to solve the system of singularly-perturbed equations numerically. We reduced an infinite space interval to a finite interval by the method of «periodic translation». The estimation of stability was performed using numerical experiments.

The concentration profile, the phase-field profile and the distribution coefficient of the impurity at the front of solidification depending upon the value of supercooling were obtained from the numerical simulation of the solidification process for diluted melt Si–As. An analytical expression for the distribution coefficient as a function of supercooling that follows from the locally nonequilibrium model with a sharp interface was used to test the adequacy of the results of numerical experiments. The effect of the model parameters on the solidification process and behavior of the numerical solutions near the diffuse boundary were investigated.

REFERENCES

1. Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Phase-field model of solute trapping during solidification, *Phys. Rev. E*, 1993, vol. 47, no. 3, pp. 1893–1909.
2. Ahmad N.A., Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Solute trapping and solute drag in a phase-field model of rapid solidification, *Phys. Rev. E*, 1998, vol. 58, no. 3, pp. 3436–3450.
3. Echebarria B., Folch R., Karma A., Plapp M. Quantitative phase field model of alloy solidification, *Phys. Rev. E*, 2004, vol. 70, no. 6, pp. 061604–061625.
4. Singer-Loginova I., Singer H.M. The phase field technique for modeling multiphase materials, *Rep. Prog. Phys.*, 2008, vol. 71, no. 10, pp. 106501–106532.
5. Emmerich H. Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics, *Adv. Phys.*, 2008, vol. 57, no. 1, pp. 1–87.
6. Provatas N., Elder K. *Phase-field methods in materials science and engineering*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.
7. Steinbach I. Phase-field model for microstructure evolution at the mesoscopic scale, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2013, vol. 43, pp. 89–107.
8. Plapp M. Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional, *Phys. Rev. E*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 031601–031614.
9. <http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/periodic.htm> (19.07.2013)
10. Hillert M. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations*, 2nd Ed., Cambridge: Univ. Press, 2007.
11. Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. *Extended irreversible thermodynamics*, 4th Ed., Berlin: Springer, 2010.
12. Galenko P., Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformations in nonequilibrium systems, *Phys. Rev. E*, 2005, vol. 71, no. 4, pp. 046125–046138.
13. Wang H., Liu F., Zhai H., Wang K. Application of the maximal entropy production principle to rapid solidification: A sharp interface model, *Acta Mater.*, 2012, vol. 60, no. 4, pp. 1444–1454.
14. Galenko P.K., Abramova E.V., Jou D., Danilov D.A., Lebedev V.G., Herlach D.M. Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: a phase-field study, *Phys. Rev. E*, 2011, vol. 84, no. 4, pp. 041143–041159.
15. Galenko P. Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system, *Phys. Rev. E*, 2007, vol. 76, no. 3, pp. 031606–031615.
16. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, no. 2, pp. 258–267.
17. Kessler D. Sharp interface limits of a thermodynamically consistent solutal phase field model, *J. Cryst. Growth*, 2001, vol. 224, no. 1–2, pp. 175–186.
18. Lebedev V., Syssoeva A., Galenko P. Unconditionally gradient-stable computational schemes in problems of fast phase transitions, *Phys. Rev. E*, 2011, vol. 83, no. 2, pp. 026705–026715.
19. Kittl J.A., Aziz M.J., Brunco D.P., Thompson M.O. Nonequilibrium partitioning during rapid solidification of Si–As alloys, *J. Cryst. Growth*, 1995, vol. 148, no. 1–2, pp. 172–182.
20. Kittl J.A., Sanders P.G., Aziz M.J., Brunco D.P., Thompson M.O. Complete experimental test of kinetic models for rapid alloy solidification, *Acta Mater.*, 2000, vol. 48, no. 20, pp. 4797–4811.
21. <http://lnsm.eu> (12.07.2013).

22. Galenko P.K., Gomez H., Kropotin N.V., Elder K.R. Unconditionally stable method and numerical solution of the hyperbolic phase-field crystal equation, *Phys. Rev. E*, 2013, vol. 88, no. 1, pp. 013310–013320.

23. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Model for isothermal pattern formation of growing crystals in undercooled binary alloys, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2000, vol. 8, pp. 67–79.

Received 07.10.2013

Lebedev Vladimir Gennad'evich, Candidate of Physics and Mathematics, Department of Theoretical Physics, Udmurt State University, ul. Universitetskaya, 1, Izhevsk, 426034, Russia.

E-mail: lvg@udsu.ru

Sysoeva Alena Alekseevna, post-graduate student, Department of Theoretical Physics, Udmurt State University, ul. Universitetskaya, 1, Izhevsk, 426034, Russia.

E-mail: alyona.sysoyeva@mail.ru

Knyazheva Irina Sergeevna, student, Department of Theoretical Physics, Udmurt State University, ul. Universitetskaya, 1, Izhevsk, 426034, Russia.

E-mail: knyazirina@mail.ru

Danilov Denis Anatol'evich, Candidate of Physics and Mathematics, Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, 76344, Germany.

E-mail: ddanilov@udsu.ru

Galenko Petr Konstantinovich, Doctor of Physics and Mathematics, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, D-07743, Jena, Germany.

E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de