

УДК 536.255, 536.421

© *Е. А. Титова, Д. В. Александров, П. К. Галенко***О ВРЕМЕНИ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ РОСТА ПЕРВИЧНЫХ ДЕНДРИТОВ¹**

Проведен анализ развития скорости неизотермического роста вершины параболического дендрита от момента образования кристалла до выхода скорости на свое стационарное значение. Для определения временной зависимости скорости роста использовалось условие Гиббса–Томсона для сильно неравновесной кристаллизации химически однокомпонентной жидкости. Показано, что зависимость скорости от переохлаждения имеет экспоненциальный характер. Получены количественная и качественная оценки времени достижения стационарного режима роста дендрита при постоянном значении переохлаждения. Аналитически рассчитанная скорость как функция времени совпадает с численными расчетами.

Ключевые слова: дендриты, кристаллизация.

DOI: [10.20537/vm160311](https://doi.org/10.20537/vm160311)**Введение**

Во многих современных экспериментальных и технологических процессах возникают повышенные движущие силы фазовых превращений. Например, в бесконтейнерных и бестигельных экспериментальных методах может быть достигнуто переохлаждение до 400–500 К и инициировано высокоскоростное затвердевание со скоростями порядка метров или даже десятков метров в секунду [1]. Во многих случаях для количественных оценок кинетики затвердевания используются модели, в основании которых принимается предположение о квазистационарности роста кристаллов, т. е. о росте кристаллов с постоянной скоростью [1, 2]. Однако наличие сверхвысоких скоростей затвердевания ставит естественный вопрос о применимости таких моделей, т. е. ставит вопрос о соотношении квазистационарной и нестационарной стадий в затвердевающих образцах или вообще о существовании квазистационарного режима кристаллизации в процессах высокоскоростного затвердевания. Действительно, в методе обработки металлических и сплавных капель путем их левитирования время затвердевания капель диаметром 6–8 мм составляет $10^{-4} \dots 10^{-5}$ с [1]. За такое малое время фронт рекалесценции проходит от точки триггерования для зарождения кристаллов до противоположного полюса капли, т. е. полностью происходит первичная кристаллизация капли. Поэтому существует необходимость количественной оценки скоростного поведения растущих кристаллов: выходит ли на квазистационарный режим роста растущий кристалл в глубоко переохлажденных или обрабатываемых с высокими скоростями охлаждения образцах? И, если такая стадия наступает, какова временная протяженность стадии квазистационарного роста по сравнению со временем первичного закристаллизовывания образца? Для ответов на поставленные вопросы в настоящей работе используется модель высокоскоростного затвердевания, в рамках которой недавно было получено динамическое уравнение типа Гиббса–Томсона для движения поверхности раздела фаз [3]. Это уравнение и его решение применяются для количественных оценок скоростей роста в функции времени для дендритов, как одной из распространенных ростовых форм кристаллов [2].

§ 1. Безразмерное уравнение движения фазовой поверхности

В размерных функциях и переменных обобщенное уравнение Гиббса–Томсона [3] имеет вид

$$\tau_{\phi} \frac{a_n}{\left[1 - V_n^2 / (V_{\phi}^B)^2\right]^{3/2}} + \frac{V_n}{\left[1 - V_n^2 / (V_{\phi}^B)^2\right]^{1/2}} = \frac{\nu_{\phi}}{\sigma} \Delta G + \frac{\nu_{\phi} \kappa}{\left[1 - V_n^2 / (V_{\phi}^B)^2\right]^{1/2}}. \quad (1.1)$$

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-11-10095).

Здесь: τ_ϕ — время релаксации скорости фазового поля; $a_n = \partial V_n / \partial t$ — ускорение поверхности, движущейся с нормальной скоростью $V_n(t)$; t — время; $V_\phi^B = (\nu_\phi / \tau_\phi)^{1/2}$ — максимальная скорость распространения неоднородностей фазового поля; ν_ϕ — коэффициент диффузии фазового поля; σ — межфазная поверхностная энергия; κ — средняя кривизна в точке поверхности, движущейся по нормали и имеющей нормальную скорость $V_n(t)$. Движущая сила ΔG для химически однокомпонентной (чистой) системы имеет вид

$$\Delta G = \frac{L}{T_A}(T_A - T),$$

где L — скрытая теплота фазового перехода, T_A — равновесная температура сосуществования фаз, T — температура, так что $T_A - T$ — переохлаждение.

Поверхностное условие Гиббса–Томсона описывает влияние кривизны поверхности на отклонения температуры и концентрации от их равновесных значений. Уравнение (1.1), зависящее от ускорения и скорости поверхности, является обобщенным, поскольку из него получается соотношение Гиббса–Томсона, зависящее от скорости поверхности, после предельного перехода $\tau_\phi \rightarrow 0$ и далее получается классическое соотношение Гиббса–Томсона для стационарной поверхности $V_n = 0$.

Введем параметры

$$\ell_g = \frac{\ell_\phi}{\ell_\sigma}$$

— пространственный масштаб протяженности фазового поля $\ell_\phi = \nu_\phi / V_\phi^B$ по отношению к масштабу действия поверхностной энергии $\ell_\sigma = \sigma / L$. Также ℓ_g интерпретируется как соотношение чисто неравновесного процесса (распространения фазового поля) и чисто равновесного состояния (определяемого межфазной энергией);

$$\Delta_T = (T_A - T) / T_A$$

— безразмерное переохлаждение;

$$\tau = t / \tau_\phi$$

— безразмерное время.

Введем далее следующие функции:

$$\mathcal{K} = \ell_\sigma \kappa$$

— безразмерная кривизна и

$$W_n = V_n / V_\phi^B$$

— безразмерная нормальная скорость.

Тогда уравнение (1.1) примет более простой и удобный для решения вид

$$\frac{1}{[1 - W_n^2]^{3/2}} \frac{\partial W_n}{\partial \tau} + \frac{W_n}{[1 - W_n^2]^{1/2}} = \ell_g \Delta_T + \ell_g \frac{\mathcal{K}}{[1 - W_n^2]^{1/2}}. \quad (1.2)$$

Среднюю кривизну поверхности раздела фаз можно рассчитать по формуле:

$$\mathcal{K} = -\nabla \cdot \left[\frac{\nabla \zeta}{\sqrt{1 + |\nabla \zeta|^2}} \right],$$

где поверхность — параболоид ζ , задаваемый уравнением

$$\zeta = \int_0^t V(\tau) d\tau - \frac{x^2}{2\rho} - \frac{y^2}{2\rho}, \quad \nabla \zeta = \left(\frac{-x}{\rho}; \frac{-y}{\rho} \right).$$

Очевидно, на вершине параболоида, $x = y = 0$, кривизна (1.2) есть

$$\mathcal{K} = \frac{-2}{\rho}.$$

Таблица 1. Параметры сукцинонитрила (SCN) и никеля (Ni)

Параметр		SCN	Ni
Температура плавления	T_A (K)	331.39 [4]	1728 [6]
Скрытая теплота плавления	L (kJ/(m ³))	45570 [4]	$2.67 \cdot 10^6$
Энергия поверхности раздела фаз	σ (J/m ²)	$8.9 \cdot 10^{-3}$ [5]	0.278
Время релаксации ^(*) для скорости $\partial\phi/\partial t$	τ_ϕ (s)	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$
Максимальная скорость распространения ϕ -поля ^(*)	V_ϕ (m/s)	21.91	21.91
Коэффициент диффузии ϕ -поля ^(*)	ν_ϕ (m ² /s)	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$

^(*)Численное значение данного параметра принято в настоящей работе.

Здесь кривизна поверхности раздела в виде параболоида имеет отрицательный знак, так как при выводе уравнения (1) полагалось, что кривизна выпуклых поверхностей отрицательна [3]. Чтобы построить зависимости скорости фронта кристаллизации от времени, использовались материальные параметры для сукцинонитрила и никеля (см. таблицу 1).

§ 2. Аналитическое решение и оценки скорости роста

Дифференциальное уравнение (1.2) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial W_n}{\partial \tau} = \ell_g \Delta_T [1 - W_n^2]^{3/2} - W_n [1 - W_n^2] + \ell_g \mathcal{K} [1 - W_n^2]. \quad (2.1)$$

Решение уравнения (2.1) имеет следующий вид:

$$\tau(W_n) = \int_0^{W_n} \frac{dx}{\ell_g \Delta_T [1 - x^2]^{3/2} - x [1 - x^2] + \ell_g \mathcal{K} [1 - x^2]}. \quad (2.2)$$

Этот интеграл можно рассчитать аналитически, используя подстановку Эйлера. После замены переменных $\sqrt{1 - x^2} = (x - 1)t$ интеграл (2.2) приводится к виду:

$$\tau(W_n) = \int_{-1}^{\frac{\sqrt{1 - W_n^2}}{W_n - 1}} \frac{dt}{t \left(\frac{-2tA}{t^2 + 1} - B - \frac{t^2 - 1}{t^2 + 1} \right)}, \quad (2.3)$$

где $A = \Delta_T \sqrt{\nu_\phi \tau_\phi} / l_\sigma$ и $B = \kappa \sqrt{\nu_\phi \tau_\phi}$. Тогда интеграл (2.3) равен:

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

где

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

Полученное аналитическое решение совпадает с результатом численного интегрирования уравнения (2.2). На рис. 1 показаны полученные зависимости скорости от времени. Видно, что при достаточно больших переохлаждениях зависимости достигают своих стационарных значений. Время достижения постоянного значения (для квазистационарной скорости) уменьшается с увеличением переохлаждения. Можно видеть, что скорость становится почти постоянной за время порядка $\tau_\phi \sim 10^{-7}$ с.

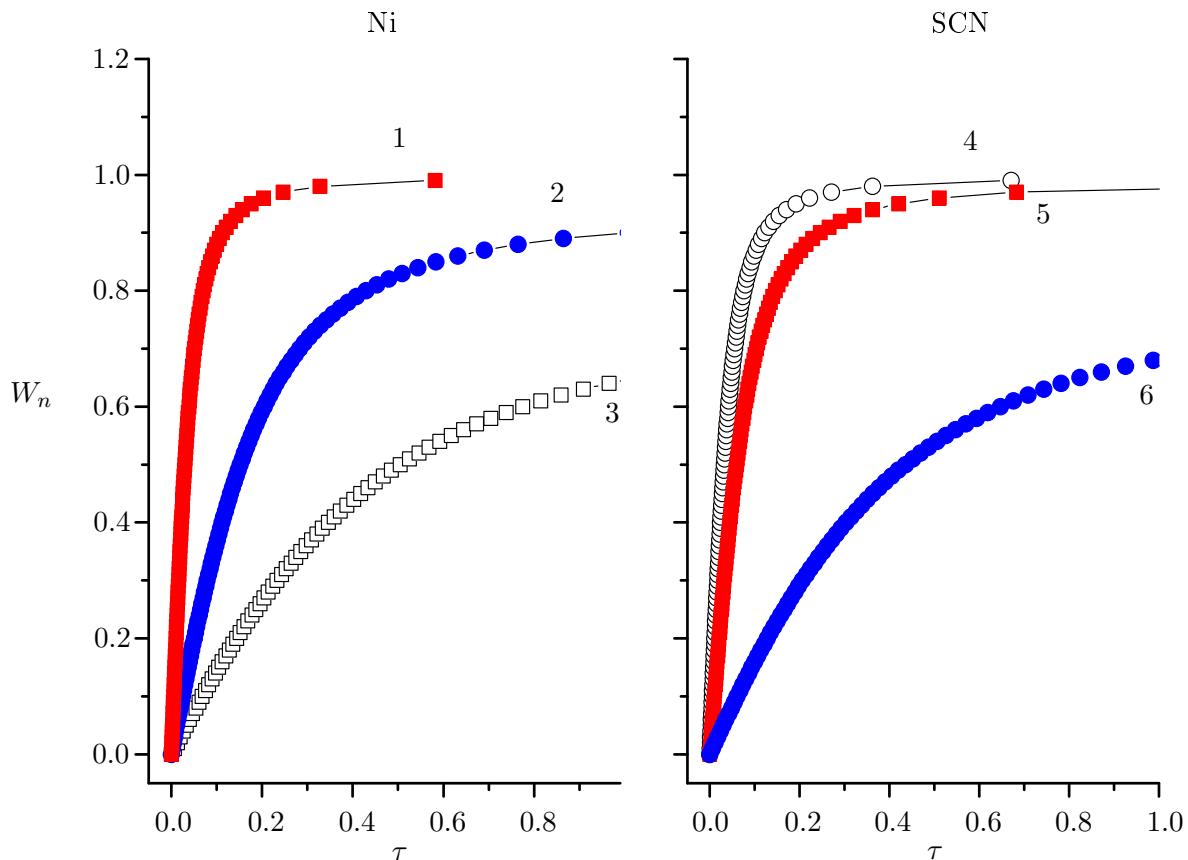


Рис. 1. Зависимость скорости от времени для никеля (слева) и SCN (справа) при различных значениях безразмерного переохлаждения: 0.4 (1 и 5); 0.1 (2 и 6); 0.05 (3); 0.7 (4).

Заключение

Интегрирование уравнения Гиббса–Томсона, учитывающего зависимость скорости роста от времени при различном переохлаждении, позволяет определить время нестационарного периода роста дендрита. Показано, что с увеличением переохлаждения стационарное значение скорости роста достигается быстрее и время нестационарности уменьшается по экспоненциальному закону. Сравнение абсолютных величин расчетных времен нестационарности при росте первичных дендритов с экспериментальными временами высокоскоростного затвердевания малых объемов (капель металлических жидкостей, переохлажденных и закристаллизованных в электромагнитных левитаторах) показывает, что приближение квазистационарного роста при теоретических расчетах является хорошей аппроксимацией для сравнения теории и эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2010. 481 с.
2. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы затвердевания. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2013. 300 с.
3. Salhoumi A., Galenko P.K. Gibbs–Thomson condition for the rapidly moving interface in a binary system // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2016. Vol. 447. P. 161–171. DOI: [10.1016/j.physa.2015.12.042](https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.12.042)
4. Celentano D., Cruchaga M., Romero J., El-Ganaoui M. Numerical simulation of natural convection and phase-change in a horizontal Bridgman apparatus // *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*. 2011. Vol. 21. Issue 4. 2008. P. 366–376. DOI: [10.1108/09615531111123065](https://doi.org/10.1108/09615531111123065)

5. Koss M.B., LaCombe J.C., Tennenhouse L.A., Glicksman M.E., Winsa E.A. Dendritic growth tip velocities and radii of curvature in microgravity // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999. Vol. 30. Issue 12. P. 3177–3190. DOI: [10.1007/s11661-999-0228-0](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0228-0)
6. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. American Society for Metals, Metals Park, OH. 1973. 636 p.

Поступила в редакцию 15.05.2016

Титова Екатерина Александровна, аспирант, кафедра математической физики, лаборатория многомасштабного математического моделирования, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

E-mail: ekatitova@mail.ru

Александров Дмитрий Валерьевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра математической физики, лаборатория многомасштабного математического моделирования, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

E-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Галенко Пётр Константинович, д. ф.-м. н., профессор, физико-астрономический факультет, Университет Фридриха Шиллера, 07743, Германия, г. Йена, Лёбдерграбен штрассе, 32.

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

E. A. Titova, D. V. Alexandrov, P. K. Galenko

On the unsteadiness time of primary dendritic growth

Citation: *Vestnik Udmurtskogo Universiteta. Matematika. Mekhanika. Komp'yuternye Nauki*, 2016, vol. 26, no. 3, pp. 439–444 (in Russian).

Keywords: dendrites, crystallization.

MSC2010: 76D07, 76M45

DOI: [10.20537/vm160311](https://doi.org/10.20537/vm160311)

The evolution of the growth rate of a dendritic tip for nonisothermal crystal growth from the moment of crystal formation to the moment when the growth rate attains its steady-state value is considered. Gibbs–Thomson condition for highly nonequilibrium rapidly moving crystallization of a pure one-component liquid is used to determine the time dependence of the growth rate of a dendritic tip. It is shown that the dependence of the growth rate on overcooling has the form of an exponential law. Under the condition of constant overcooling an estimation of the time of reaching the steady-state regime of growth is obtained. The analytically derived velocity of growth as a function of time coincides with numerical calculations.

REFERENCES

1. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable solids from undercooled melt*, Amsterdam: Elsevier, 2007, 432 p.
2. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of solidification*, Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1992, 305 p.
3. Salhoumi A., Galenko P.K. Gibbs–Thomson condition for the rapidly moving interface in a binary system, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2016, vol. 447, pp. 161–171. DOI: [10.1016/j.physa.2015.12.042](https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.12.042)
4. Celentano D., Cruchaga M., Romero J., El-Ganaoui M. Numerical simulation of natural convection and phase-change in a horizontal Bridgman apparatus, *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, 2011, vol. 21, issue 4, pp. 366–376. DOI: [10.1108/09615531111123065](https://doi.org/10.1108/09615531111123065)
5. Koss M.B., LaCombe J.C., Tennenhouse L.A., Glicksman M.E., Winsa E.A. Dendritic growth tip velocities and radii of curvature in microgravity, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, vol. 30, issue 12, pp. 3177–3190. DOI: [10.1007/s11661-999-0228-0](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0228-0)

6. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, AMS, 1973, 636 p.

Received 15.05.2016

Titova Ekaterina Aleksandrovna, Post-Graduate Student, Department of Mathematical Physics, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: ekatitova@mail.ru

Alexandrov Dmitri Valer'evich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Department of Mathematical Physics, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Galenko Peter Konstantinovich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Faculty of Physics and Astronomy, Friedrich Schiller University, Jena, D-07743, Germany.

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