

УДК 548.51

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ НА ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2010 г. О. Н. Шабловский

Гомельский государственный технический университет, Гомель, Белоруссия

Поступила в редакцию 20.04.2009 г.

Изучаются экстремальные свойства производства энтропии в локально-неравновесной системе “однокомпонентный переохлажденный расплав–кристалл”. Дано аналитическое описание эволюционных свойств двумерной линии роста для следующих процессов: периодическая бегущая волна, появление точки перегиба в окрестности “носика” дендрита, колебания вершины межфазной границы.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования неравновесных макроскопических структур, возникающих при росте кристаллов из первичной жидкости (расплав, раствор), указывают на принципиальную роль нестационарных свойств скорости межфазной границы. Основным объектом нашего внимания являются колебания фазовой границы кристаллизации (ФГК) в однокомпонентном переохлажденном расплаве. Колебания вершины дендрита, образование складок и их связь с боковым ветвлением наблюдались при росте из пересыщенного раствора [1], в условиях микрогравитации [2], при росте льда в переохлажденной воде [3, 4]. В этих статьях имеется подробная библиография данного вопроса. По мере увеличения переохлаждения расплава усиливается роль локально-неравновесного теплопереноса, поэтому мы применяем здесь релаксационную модель Максвелла [5, 6]:

$$\mathbf{q} + \gamma \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = -\lambda \text{grad} T,$$

где \mathbf{q} – вектор удельного теплового потока; T – температура; λ – коэффициент теплопроводности; γ – время релаксации теплового потока; t – время. Важным аспектом проблемы роста является производство энтропии σ в локально-неравновесной системе “переохлажденный расплав–кристалл”. Вопрос о применении принципов минимума/максимума производства энтропии [7–9] в задачах кристаллизации подробно изложен в [10]. При обработке известных в литературе экспериментальных данных “переохлаждение – скорость роста кристалла” для однокомпонентных систем (никель, медь, германий) в [11] установлено, что во всех изученных точках производство энтропии на межфазной границе имеет максимум. Настоящая работа имеет своей целью изучить экстремальные свойства производства энтропии для следующих неравновесных процессов: периодическое волновое возмущение клиновидной ФГК вдали от вершины; появление точки перегиба линии воз-

мущения ФГК в окрестности “носика” дендрита, который в начальном состоянии либо расщеплен, либо вытянут в направлении роста; колебание вершины ФГК около ее оси симметрии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Уравнение роста. ФГК моделируем плоской линией сильного разрыва $x - F(y, t) = 0$. Средняя кривизна этой границы равна:

$$K = F_{yy}/G^3, \quad G = (1 + F_y^2)^{1/2}.$$

Здесь координата x направлена вдоль оси симметрии в сторону твердой фазы; y – поперечная декартова координата; $F_y = \partial F/\partial y$, $F_{yy} = \partial^2 F/\partial y^2$; применение независимой переменной в роли нижнего индекса означает частное дифференцирование. Для дальнейших рассуждений важное значение имеет угол θ , который образует нормаль \mathbf{n} границы с осью x : $\cos \theta = 1/G$. ФГК перемещается со скоростью \mathbf{N} справа налево ($\mathbf{N} = N\mathbf{n}$, $N < 0$), и на ее вершине $F_y = 0$, $\cos \theta = 1$. По мере удаления от вершины $\cos \theta$ монотонно убывает: $\cos \theta \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow \pi/2$.

На ФГК имеем баланс энергии

$$q_j = N(c_j T_j - c_* T_*) + N T_c (c_* - c_j) - Q, \quad (1)$$

$$Q = L \left(N + \gamma_j \frac{\partial N}{\partial t} \right),$$

который является следствием интегрального закона сохранения энергии. Подробный анализ условий динамической совместности на поверхности роста кристалла с позиций теории локально-неравновесного теплопереноса приведен в [6, 12, 13]. Здесь звездочкой отмечены параметры расплава перед ФГК; индекс j показывает, что значение функции определено на правой стороне сильного разрыва, в твердой фазе; c – объемная теплоемкость; L – теплота фазового перехода единицы объема вещества; T_c – равно-

весная температура кристаллизации; q_j – нормальная к границе составляющая вектора теплового потока; расплав находится в однородном пострелаксационном состоянии: $q_* \equiv 0$, $T_* \equiv \text{const}$. Теплофизические свойства расплава и кристалла берем постоянными. Это допущение оправдано тем, что относится к уже сформировавшемуся сильному разрыву.

Известная кинетическая связь:

$$|N| = \mu(T_e - T_j), \quad T_e = T_c[1 - (UK/L)], \quad (2)$$

определяет нормальный механизм роста из расплава. Здесь μ – кинетический коэффициент; T_e – температура равновесия между твердой и жидкой фазами; U – поверхностная энергия границы раздела фаз. Считается, что $K > 0$, если фазовая граница вогнута в сторону кристалла.

Отклонение температуры кристалла T_j от равновесного значения T_c постулируем в следующей форме:

$$T_c - T_j = (\cos\theta)^\delta B, \quad \delta > 0, \quad (3)$$

где $B \equiv \text{const}$ либо $B = B(t)$, $t \geq 0$. Для аналитических расчетов наиболее удобны целые нечетные значения δ . Далее полагаем $\delta = 3$. Связь (3) означает, что проявления неравновесных свойств температуры T_j в основном локализованы в окрестности вершины $\theta = 0$. Величина $B = T_c - T_j$ ($y = 0$) – это переохлаждение на вершине дендрита. Дополнительные соображения по этому поводу изложены в [13].

Уравнение роста $N \equiv F_i/G = -\mu(T_e - T_j)$ с учетом (2), (3) принимает вид:

$$F_{yy} = \alpha B + \varphi F_i(1 + F_y^2), \quad (4)$$

$$\alpha = L/(UT_c), \quad \varphi = \alpha/\mu.$$

Производство энтропии подсчитываем по формуле [5]: $\sigma_j = q_j^2/(\lambda_j T_j^2)$.

Плоский стационарный контур. Уравнение (4) имеет точное решение:

$$F^0 = A_1 t + A_2 y, \quad A_1 = -\mu B / (1 + A_2^2) < 0, \quad (5)$$

$$B \equiv \text{const},$$

причем A_2 – произвольная постоянная. Возьмем для определенности $A_2 > 0$ и будем работать с верхней частью клиновидной границы ($y \geq 0$). Линеаризация уравнения (4) на точном решении (5) приводит к выражениям:

$$F(y,t) = F^0(y,t) + f(y,t),$$

$$f_{yy} = B_1 f_y + B_2 f, \quad B_1 = 2\varphi A_1 A_2 < 0,$$

$$B_2 = (1 + A_2^2)\varphi > 0,$$

где $f(y, t)$ – малое возмущение клиновидного решения. Физический смысл имеет следующее точное решение:

$$f(y,t) = f_1 \exp(ky) \sin(k_1 y + rt), \quad (6)$$

$$2k = B_1 - (B_1^2 + 4k_1^2)^{1/2} < 0,$$

$$r = -k_1 (B_1^2 + 4k_1^2)^{1/2} / B_2 > 0.$$

Данное решение – ограниченное при $y \geq 0$, $t \geq 0$. Выбором произвольной константы f_1 его можно сделать сколь угодно малым. При каждом фиксированном y граница гармонически колеблется по t . По отношению к координате y имеем режим затухающих колебаний с частотой $(-k_1) > 0$. Отметим еще, что структура (6) такая же, как у известного решения задачи без начальных данных для уравнения теплопроводности.

Построим на основе (4) плоский стационарный контур, скорость перемещения которого не зависит от времени:

$$F(y,t) = A_1 t + A_2(y), \quad A_1 \equiv \text{const} < 0, \quad (7)$$

$$A_2(y) = \frac{1}{a^2} \ln\left(\frac{1+E}{2}\right) - \frac{b}{a} y, \quad E = \exp(2aby),$$

$$a = (-\varphi A_1)^{1/2} > 0, \quad b = (\alpha B + \varphi A_1)^{1/2} > 0,$$

$$-\mu B < A_1 < 0.$$

Это решение удовлетворяет условиям на оси симметрии $y = 0$: $A_2 = 0$, $dA_2/dy = 0$. Нетрудно видеть, что по мере удаления от вершины контура, при больших y , решение (7) асимптотически приближается к (5). Следовательно, при $y \rightarrow \infty$ стационарный контур принимает форму клина. Это позволяет утверждать, что на конечном удалении от вершины контура можно применять с заранее заданной точностью решение (6), описывающее малые колебания клиновидного профиля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Периодическая бегущая волна. Рассмотрение энтропийных свойств ФГК начнем с периодического возмущения (6) клиновидной границы. В решении (6) выполним сдвиг по координате $y \rightarrow y - y_1 \geq 0$, где $y_1 > 0$ – некоторое поперечное сечение клина. Итогом линеаризации являются формулы:

$$N = N_0 + v(y,t), \quad N_0 = A_1/g_0, \quad v = v_0 f_t + v_1 f_y,$$

$$g_0 = (1 + A_2^2)^{1/2}, \quad v_0 = 1/g_0, \quad v_1 = -N_0 A_2 / g_0^2,$$

$$\sigma_j = \sigma_0 + \Delta\sigma, \quad D_0 = q_j^0 / T_j^0, \quad T_j^0 = T_c - a_0, \quad \sigma_0 = D_0^2 / \lambda_j,$$

$$a_0 = B/g_0^3, \quad q_j^0 = N_0(c_j T_j^0 - L_1),$$

$$L_1 = L + c_* T_* - T_c(c_* - c_j).$$

Здесь N_0, σ_0 – параметры невозмущенной границы; формула для $\Delta\sigma$ не приводится. Бегущая волна в (6) перемещается по закону $y_0 = y_1 - (rt/k_1)$ со скоростью $v = -r/k_1 > 0$. Функция v^2 аргумента A_2^2 достигает своего максимального значения $v_{\max}^2 = 2N_0^2$ при $2k_1^2 = \varphi^2 A_1^2 (1 - A_2^2)$. Этот максимум существует ($A_2^2 < 1$), если угол θ_1 наклона касательной к линии роста удовлетворяет неравенству $A_2^{-1} \equiv \text{tg}\theta_1 > 1$.

На фронте волны возмущения относительная величина приращения производства энтропии равна

$$\delta\sigma = \Delta\sigma(y = y_0, t \geq 0) / \Delta\sigma(y = y_0, t = 0).$$

Таким образом, $\delta\sigma = \exp(-\zeta t)$, $\zeta = kr/k_1$, $t \geq 0$. Изучение поведения функции $\zeta = \zeta(A_2)$ дало такие результаты. Значение $1/A_2^* = \text{tg}\theta_1^* = \sqrt{3}$, т.е.

$\theta_1^* = \pi/3$ – критическое. Для закритических углов $\theta_1 > \theta_1^*$, т.е. при достаточно большом затуплении клина, наблюдается только режим $(\delta\sigma)_{\min}$. В этих условиях существование v_{\max}^2 возможно на частоте $(-k_1)$ такой, что $k_1^2 > \varphi^2 A_1^2/3$. При докритическом угле $0 < 1/A_2 < \sqrt{3}$ существует порог частоты $(-k_1^*)$, разделяющий два режима $\delta\sigma$: для “низких” частот $k_1^2 < (k_1^*)^2$ имеем $(\delta\sigma)_{\min}$, для “высоких” частот $k_1^2 > (k_1^*)^2$ имеем $(\delta\sigma)_{\max}$. В докритическом случае v_{\max}^2 может достигаться только при “низких” частотах. Пороговое значение $(-k_1^*)$ определяется безразмерным критерием

$$A_{21} = \frac{-k_1^*}{\varphi\mu B} = \frac{2A_2}{(1 + A_2^2)(3A_2^2 - 1)^{1/2}},$$

где μB – модуль характерной скорости вершины ФГК. Это выражение дает возможность записать безразмерный порог частоты через переохлаждение B/T_c на фронте кристаллизации: $(-k_1^* U/L) = A_{21} B/T_c$. Пример оценочных расчетов порога периода колебаний $y^* = 2\pi/(k_1^*)$ приведен в таблице. Исходные данные соответствуют экспериментам [14] по кристаллизации галлия: $\mu B = 0.5 \times 10^{-3}$ м/с, $\varphi = 0.894 \times 10^9$ с/м². Для иглообразного дендрита

Пример расчета пороговых значений периода колебаний y^* при росте кристалла галлия

θ_1 , рад	A_{21}	$y^* \times 10^6$, м
$2\pi/7$	1.0232	13.74
$\pi/4$	0.7071	19.88
$\pi/5$	0.4395	31.98
$\pi/10$	0.1123	125.20
$\pi/20$	0.0284	495.54

($A_2 \rightarrow \infty$) порог частоты резко снижается ($-k_1^* \rightarrow 0$), имеем режим высоких частот, т.е. $(\delta\sigma)_{\max}$.

Точка перегиба линии возмущения ФГК. Энтропийные свойства точки перегиба – важный аспект теории бокового ветвления дендрита. Предвестники боковых ветвей рассмотрены в [12, 13, 15]. Выполним линеаризацию уравнения роста (4) около решения (7). Линеаризованное уравнение будем рассматривать в малой окрестности оси $y = 0$:

$$f_\tau = \varphi^{-1} f_{zz}, \quad z = y \exp(-A_1 t), \quad \tau = \tau_0 \exp(-2A_1 t),$$

$$\tau \geq \tau_0, \quad 2\tau_0 = -1/A_{11}, \quad A_{11} = 2A_1 b^2,$$

где $f(z, \tau)$ – возмущение линии роста. Невозмущенное решение (7) при малых y имеет параболический профиль: $F_0(y, t) = A_1 t + y^2 (b^2/2)$. Линия возмущения ФГК имеет вид:

$$f = f_1 \tau^{-1/2} \exp(-\varphi z^2/4\tau) + f_1 f_2 \exp(-k^2 \tau/\varphi) \cos kz. \quad (8)$$

Здесь f – четная функция аргумента y ; f_1, f_2, k – const; f_1 – малая величина первого порядка; f_2 – конечная величина порядка единицы. Данное решение удовлетворяет условию $f_z = 0$ при $y = 0, t \geq 0$. Точку перегиба находим из уравнения $f_{zz} = 0$. Момент появления $t = t^1$ точки перегиба и ее поперечная координата $y = y_1$ определяются формулами:

$$t^1 = \frac{1}{2(-N_0)K_0} \ln \left[\frac{25\pi^2 \varphi (-N_0) K_0}{2k^2} \right],$$

$$y_1^2 = \frac{1}{2\varphi(-N_0)K_0},$$

где $N_0 = A_1 < 0$ – невозмущенная скорость вершины; $K(y = 0) \equiv K_0 = b^2$ – кривизна невозмущенной линии роста. Перегиб существует, если $t^1 > 0$; $2k^2/\varphi < 25\pi^2(-N_0)K_0$.

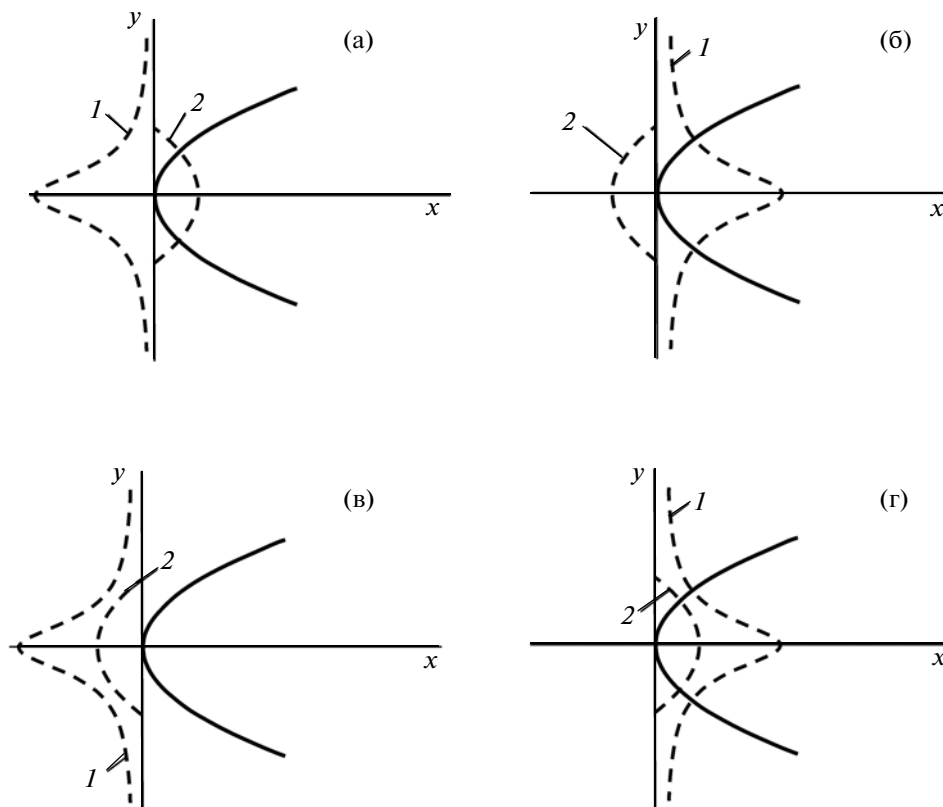


Рис. 1. Возможные варианты начальной формы возмущения ФГК. Сплошная линия – невозмущенная граница. Пунктирные линии 1 и 2 соответствуют первому и второму слагаемым в формуле (8).

Важное значение имеют знаки констант f_1 и f_2 : они влияют на форму вершины дендрита в окрестности оси $y = 0$, рис. 1. Если $f_2 < 0$, то независимо от знака f_1 первое и второе слагаемые в (8) имеют разные знаки, т.е. при $y = 0$ возмущение близко к нулю, рис. 1а, б. Если $f_2 > 0$, то при $f_1 < 0$ оба слагаемые в (8) отрицательны при $y = 0$ (рис. 1в), и решение (8) характеризует в начальном состоянии ($t = 0$) “носик” дендрита, вытянутый в направлении роста. Если $f_2 > 0$, $f_1 > 0$, то оба слагаемые в (8) положительные при $y = 0$ (рис. 1г), и в начальном состоянии имеем расщепление вершины дендрита: “носик” втянут внутрь, в сторону $x > 0$. В линейном приближении получаем:

$$\sigma_j = \frac{(A_1 L_0)^2}{\lambda_j T_j^2} + \Delta\sigma, \quad \Delta\sigma = \frac{2L_0 L A_1}{\lambda_j T_j^2} (\chi f_1 + \gamma_j f_2),$$

$$\chi = L_0/L, \quad L_0 = L + c_* T_* - c_j T_j - T_c (c_* - c_j) > 0. \quad (9)$$

Чтобы найти относительную величину $\delta\sigma$ возмущения производства энтропии, поступаем так: на линии роста в точке с координатой $y = y_1$ вычисляем изменение величины $\Delta\sigma$, вызванное изменением частоты k от нуля до некоторого конечного значения:

$\{\Delta\sigma\} = (\Delta\sigma)_{k>0} - (\Delta\sigma)_{k=0}$. Для изучаемого процесса характерной относительной величиной является следующая: $\Sigma = \{\Delta\sigma\}_{t=0} / \{\Delta\sigma\}_{t=t^1}$. Функция Σ аргумента k^2 имеет экстремум на частоте $k = k^1$: $2(k^1)^2 / \varphi = (\chi / \gamma_j) - 10N_0 K_0$. Этот экстремум равен

$$\Sigma^1 = \frac{5\pi f_2 \exp[-(3 + \Lambda)/4]}{(1 - \Lambda)(-N_0 K_0)^{1/2}}, \quad (10)$$

$$\Lambda = \chi / \Gamma.$$

Безразмерный критерий χ несет информацию о теплофизических свойствах расплава и кристалла. Критерий $\Gamma = -2\gamma_j N_0 K_0$ является параметром неравновесности. Учитывая условие $t^1 > 0$, получаем верхнюю границу значений Λ : $\Lambda < \Lambda_2$, где $2\Lambda_2 = 25\pi^2 - 10$. Физически содержательным является процесс, в котором $\Sigma^1 > 0$: 1) $f_2 > 0$, $0 < \Lambda < 1$, “носик” дендрита вытянут ($f_1 < 0$) либо втянут ($f_1 > 0$); 2) $f_2 < 0$, $1 < \Lambda < \Lambda_2$, возмущение вершины близко к нулю. Случай $\Sigma^1 < 0$ оставляем в стороне, потому что он дает сильную неравновесность при невозмущенной вершине либо вытянутый/втянутый “носик” при малом Γ . Следует

отметить, что правая часть формулы (10) содержит множитель $\exp(-\chi/4\Gamma)$, т.е. Σ^1 обладает сильной нелинейной зависимостью от параметра Γ . В частности, при $\Gamma \rightarrow 0$ получаем $\Sigma^1 \rightarrow 0$. Этот предельный случай относится: к слабонеравновесным процессам ($\gamma_j \rightarrow 0$), к малым скоростям ($-N_0$) и к слабо искривленным границам (малые K_0). Для однозначного суждения о характере производства энтропии применяем относительную величину $\delta\sigma = (\Sigma - 1)^2$, рассматривая ее как функцию аргумента k^2 . Экстремальное значение $(\delta\sigma)^1$ достигается при частоте $k = k^1$. Тип этого экстремума соответствует знаку величины $f_2(\Sigma^1 - 1)/(\Lambda - 1)$, или, что то же самое, знаку произведения $\Sigma^1(1 - \Sigma^1)$, (10). Итогом нашего анализа являются два варианта.

1. Процесс обладает хорошо выраженной неравновесностью: в начальном состоянии “носик” дендрита вытянут/втянут, параметр неравновесности принимает “большие” значения $\Gamma > \chi$ и при этом $\Sigma^1 > 1$. Выполнение этих неравенств достигается выбором подходящих значений γ_j и $(-N_0K_0)$. В этом случае имеем режим $(\delta\sigma)_{\max}$.

2. Неравновесность проявляется слабо: близкое к невозмущенному состояние вершины дендрита характеризуется “малыми” значениями $\Gamma < \chi$ и такими, что $\Sigma^1 \in (0, 1)$. В этом случае имеем режим $(\delta\sigma)_{\min}$.

Таким образом, два типа экстремума $\delta\sigma$ различаются количественными признаками, а именно: существуют пороговые значения $\Lambda = 1, \Sigma^1 = 1$, которые разделяют два вида неравновесных состояний ФГК.

Колебания вершины ФГК. Уравнение роста (4) имеет точное одномерное решение $x = F_0(t)$:

$$F_0(t) = -\mu \int_0^t B(t) dt, \quad t \geq 0,$$

где $B(t)$ – произвольная ограниченная функция. Линеаризация вида $F(y,t) = F_0(t) + f(y,t)$ дает уравнение $f_{yy} = \phi f_t$, которому удовлетворяет локальное по координате y точное решение:

$$f(y,t) = f_1 \left(y^2 + \frac{2t}{\phi} \right) + f_1 f_2 \exp(ky) \sin \left(ky + \frac{2k^2}{\phi} t \right), \quad (11)$$

$$f_1, f_2, k - \text{const.}$$

Будем работать с этим решением в малой окрестности оси $y = 0$. Первая группа слагаемых в (11),

содержащих только f_1 , определяет движение искривленного по параболе плоского фронта. Слагаемое с $f_1 f_2$ описывает волну, бегущую по возмущенной линии роста и затухает периодическим образом по координате y . Здесь f_1, f_2 – малые величины первого и второго порядка соответственно. В данном колебательном процессе нужно изучить движение точки $y = y_p(t)$, в которой $f_y = 0$, т.е. линия возмущенной ФГК, параллельна исходному плоскому фронту. Далее для краткости будем называть ее p -точкой. Если такая точка отсутствует, то имеем клиновидное возмущение границы. Закон движения p -точки определяется неявным образом из уравнения

$$y_p = \frac{-kf_2}{\sqrt{2}} \exp(ky_p) \cos \beta, \quad (12)$$

$$\beta = \alpha - \frac{\pi}{4}, \quad \alpha = ky_p + \frac{2k^2}{\phi} t.$$

В решении (11) берем $f_1 > 0, f_2 > 0$ и $ky \leq 0$. Значит, в верхней полуплоскости $y \geq 0, k < 0$; в нижней полуплоскости $y \leq 0, k > 0$. Формула (12) говорит о том, что $ky_p(t), t \geq 0$ – ограниченная периодическая функция; p -точка существует, если $\cos \beta \geq 0$, т.е.

$$2\pi n_0 - (\pi/2) \leq \beta \leq 2\pi n_0 + (\pi/2), \quad (13)$$

где n_0 – любое целое число. Вычислив с помощью (12) скорость dy_p/dt , находим, что в моменты времени $t = t_s$ периодически появляются точки остановки: $dy_p/dt = 0, \sin \beta_s = 0, \alpha_s - \beta_s = \pi/4$. Здесь $\alpha_s \equiv ky_p(t_s) + (2k^2 t_s / \phi) = 2\pi n_0 + (\pi/4)$, и в этой формуле слагаемое $2\pi n_0$ учитывает наличие пауз между стадиями колебаний p -точки (см. ниже). Координата точки остановки

$$ky_p(t_s) = -k^2 f_2 \exp[ky_p(t_s)] / \sqrt{2} < 0. \quad (14)$$

Теперь нужно обратить внимание на то, что p -точка находится на оси $y = 0$ при $\beta = 2\pi n_0 \pm (\pi/2)$, т.е. на границах интервала (13). При прохождении p -точки через ось $y = 0$ функция $y_p(t)$ меняет знак. Схема, иллюстрирующая чередование знаков функции $y_p(t)$, дана на рис. 2. На оси β отмечены характерные точки: темный кружок – для моментов нахождения p -точки на оси дендрита $y = 0$; светлый кружок – для момента остановки p -точки; пунктиром отмечена стадия поперечных к оси x колебаний p -точки; сплошная линия – для интервалов времени, когда $\cos \beta \leq 0$, т.е. p -точка отсутствует: это стадия клиновидного заострения “носика” дендрита. На финише этой стадии при $y = 0$ появляется гладкая вершина (p -точка), которая раздваивается и симметрично отклоняется в обе стороны от оси дендрита на расстоя-

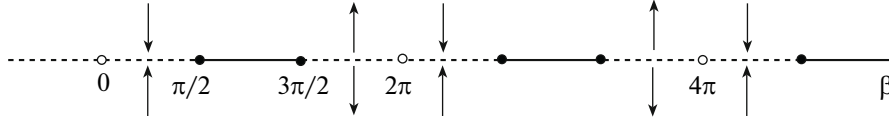


Рис. 2. Чередование стадии клиновидного заострения (сплошная линия) и стадии колебаний p -точки (пунктирная линия). Темный кружок – p -точка находится на оси дендрита; светлый кружок – момент остановки p -точки. Поперечные стрелки указывают направления движения p -точек.

ние, соответствующее координате $y_p(t_s)$, см. (14). Эта формула дает размах колебаний гладкой вершины дендрита. В течение первой половины периода колебаний каждая p -точка достигает наибольшего отклонения и останавливается. В течение второй половины периода обе p -точки возвращаются к оси дендрита, и снова начинается стадия клиновидного заострения. Процесс периодически повторяется. Поперечное волновое возмущение вершины – это, согласно (11), явление второго порядка малости по отношению к параболическому возмущению плоского фронта: $f_2 \sim (1/k^2)$, поэтому $y_p \sim (-1/k)$ – малая величина первого порядка.

Возьмем $F_0(t) = N_0 t$, $N_0 = -\mu B \equiv \text{const} < 0$ и в линейном приближении получим:

$$N = N_0 + n_1(y, t),$$

$$n_1 = \frac{2f_1}{\varphi} \left[1 + k^2 f_2 \exp(ky) \cos\left(ky + \frac{2k^2}{\varphi} t\right) \right],$$

$$q_j = -L_0(N_0 + n_1) - L\gamma_j \partial n_1 / \partial t,$$

где L_0 подсчитывается по формуле (9). Проанализируем формулу для производства энтропии:

$$\sigma_j = (L_0 N_0)^2 / (\lambda_j T_j^2) + \Delta\sigma,$$

$$\Delta\sigma = L_2(\chi n_1 + \gamma_j \partial n_1 / \partial t), \quad L_2 = 2L_0 N_0 L / (\lambda_j T_j^2).$$

Вычисляем $\Delta\sigma$ на оси дендрита $y = 0$ в начале периода колебаний (верхний индекс – **) при $\alpha^{**} = 2\pi n_0 - (\pi/4)$ и в конце периода колебаний

(верхний индекс – *) при $\alpha^* = 2\pi n_0 + (3\pi/4)$. В ре-

зультате имеем: $\{\Delta\sigma\} = (\Delta\sigma)^* - (\Delta\sigma)^{**}$. Находим приращение возмущения производства энтропии $\Delta\sigma$ на первой половине периода колебаний: $\Delta_1 = (\Delta\sigma)_s - (\Delta\sigma)^{**}$, где индексом s отмечены значения функций в точке остановки $\alpha_s = 2\pi n_0 + (\pi/4)$. Характерной величиной для данного процесса является $\tilde{\Delta}_1 = \Delta_1 / \{\Delta\sigma\}$, которую удобно записать в критеральной форме:

$$2\tilde{\Delta}_1 = 1 + (2\Gamma_\varphi - \chi)(2\Gamma_\varphi + \chi)^{-1} \exp(ky_p), \quad (15)$$

где $\Gamma_\varphi = k^2 \gamma_j / \varphi$ – параметр неравновесности; критерий χ указан в (9). На второй половине периода колебаний находим:

$$\Delta_2 = (\Delta\sigma)^* - (\Delta\sigma)_s, \quad \tilde{\Delta}_2 = \Delta_2 / \{\Delta\sigma\},$$

$$2\tilde{\Delta}_2 = 1 - (2\Gamma_\varphi - \chi)(2\Gamma_\varphi + \chi)^{-1} \exp(ky_p). \quad (16)$$

Правые части формул (15) и (16) различаются только знаками после первого слагаемого – единицы. Характер производства энтропии определяется относительными величинами:

$$\delta_1 = (\tilde{\Delta}_1 - 1)^2, \quad \delta_2 = (\tilde{\Delta}_2 - 1)^2.$$

Анализ поведения δ_1 как функции аргумента k^2 дает следующие результаты. Экстремум существует ($d\delta_1/d(k^2) = 0$), если параметр неравновесности не слишком мал: $\Gamma_\varphi > \chi/2$. Тип этого экстремума – минимум, и справедлива оценка:

$$1 < 2\tilde{\Delta}_1 < 2. \quad (17)$$

Таким образом, режим $(\delta_1)_{\min}$ наблюдается в условиях локального уплощения возмущенной линии ФГК: обе p -точки существуют и симметричным образом удаляются от оси $y = 0$. Для второй половины периода колебаний получаем

$$0 < 2\tilde{\Delta}_2 < 1. \quad (18)$$

Функция $\delta_2 = \delta_2(k^2)$ имеет максимум. Значит, режим $(\delta_2)_{\max}$ наблюдается при взаимном сближении p -точек на стадии, предшествующей клиновидному заострению ФГК. Итоговая оценка параметра неравновесности имеет вид

$$\chi/2 < \Gamma_\varphi < (\chi/2) \left[h + (h^2 + 1)^{1/2} \right], \quad h = 1 + (-ky_{ps})^{-1} > 1.$$

Отметим важное обстоятельство. Из (17) и (18) видно, что $\tilde{\Delta}_1 \neq \tilde{\Delta}_2$. Следовательно, существует асимметрия относительной величины возмущения производства энтропии в течение периода колебаний p -точки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процедура построения относительной величины производства энтропии $\delta\sigma$ – нетривиальная задача, требующая в каждом отдельном случае учета

важных особенностей поведения ФГК. Существование экстремума $\delta\sigma$ зависит прежде всего от величины безразмерного критерия неравновесности. Тип экстремума зависит многовариантным образом от теплофизических свойств расплава и кристалла, а также от формы линии роста. Режим $(\delta\sigma)_{\min}$ характерен для ФГК на стадии уменьшения кривизны линии роста. Режим $(\delta\sigma)_{\max}$ наблюдается при увеличении кривизны. Колебания возмущенной вершины ФГК сопровождаются чередованием этих двух типов экстремума.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Honjo H., Ohta S., Sawada Y.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 8. P. 841.
2. *LaCombe J.C., Koss M.B., Frei J.E. et al.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. № 3. P. 031604-1.
3. *Shibkov A.A., Golovin Yu.I., Zheltov M.A. et al.* // Physica A. 2003. V. 319. P. 65.
4. *Казаков А.А., Леонов А.А., Столбенников С.С., Шибков А.А.* // Сб. тр. 6-й Межд. конф. "Рост монокристаллов и тепломассоперенос". Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2005. Т. 4. С. 908.
5. *Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж.* Расширенная необратимая термодинамика. М.—Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2006. 528 с.
6. *Шабловский О.Н.* Релаксационный теплоперенос в нелинейных средах. Гомель: Изд-во ГГТУ, 2003. 382 с.
7. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Наука, 1960. 127 с.
8. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966. 136 с.
9. *Выродов И.П.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. LVI. Вып. 6. С. 1329.
10. *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Кузнецова И.Е.* // Журн. эксп. теор. физ. 2000. Т. 118. Вып. 1. С. 149.
11. *Шабловский О.Н., Кроль Д.Г.* // Расплавы. 2005. № 4. С. 69.
12. *Шабловский О.Н.* // Прикладная физика. 2007. № 3. С. 29.
13. *Шабловский О.Н.* // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 11. С. 106.
14. *Борисов В.Т., Духин А.И., Матвеев Ю.Е. и др.* // Проблемы металловедения и физики металлов. Труды ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1968. Т. 10. С. 75.
15. *Шабловский О.Н.* // Сб. тр. 6-й Межд. конф. "Рост монокристаллов и тепломассоперенос" Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2005. Т. 4. С. 897.

Entropy Production on the Phase Boundary of Crystallization

O. N. Shablovskii

Extreme properties of entropy production are studied in a locally nonequilibrium single-component supercooled melt–crystal system. Analytical description of evolution of two-dimensional growth curve is given for the following processes: periodical progressive wave, flex point in the neighbourhood of dendrite tip, oscillations of phase boundary vertex.