

УДК 548.232.4

<https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-1-5-14>

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕРШИНЫ ДЕНДРИТА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ ЧИСТОГО МЕТАЛЛА

О. Н. ШАБЛОВСКИЙ, И. А. КОНЦЕВОЙ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Рассмотрен высокоскоростной дендритный рост кристалла из глубоко переохлажденного расплава чистого металла. Основой исследования служит уравнение роста вершины дендрита с учетом локально-неравновесных свойств теплопереноса. Получены закономерности влияния переохлаждения расплава на поведение кривизны вершины и теплоотвод от твердой фазы. Вычислены границы интервала аперидической устойчивости фазовой границы кристаллизации. Изучена стоячая волна возмущения вершины дендрита: определены периоды колебаний по координате и времени, а также указаны закономерности их поведения при изменении параметра затухания волны. Представлены результаты сравнительного анализа кинетических свойств вершины дендрита для никеля и меди.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация, неустойчивость линии роста, кривизна фазовой границы, дендритный рост.

Для цитирования. Шабловский, О. Н. Кинетические свойства вершины дендрита в переохлажденном расплаве чистого металла / О. Н. Шабловский, И. А. Концевой // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2024. – № 1 (96). – С. 5–14. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-1-5-14>

KINETIC PROPERTIES OF A DENDRITE TIP IN A SUPERCOOLED MELT OF PURE METAL

O. N. SHABLOVSKY, I. A. KONTSEVOY

*Sukhoi State Technical University of Gomel,
the Republic of Belarus*

High-speed dendritic growth of a crystal from a deeply supercooled pure metal melt is considered. The dendrite tip growth equation serves as the basis of the study, while local nonequilibrium heat transfer properties have also been taken into account. The regularities of melt supercooling influence on the curvature of the apex behaviour and heat removal from the solid phase have been obtained. The interval limits of crystallization phase boundary aperiodic stability are calculated. A standing wave of perturbation of the dendrite tip has been studied: the periods of oscillations in coordinate and time have been determined, as well as the patterns of their behavior when the wave attenuation parameter changes have been indicated. The results of a comparative analysis of the dendrite tip kinetic properties for nickel and copper are presented.

Keywords: High-speed crystallization, growth line instability, curvature of the phase boundary, dendritic growth.

For citation. Shablovsky O. N., Kontsevoy I. A. Kinetic properties of a dendrite tip in a supercooled melt of pure metal. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2024, no. 1 (96), pp. 5–14 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-1-5-14>

Введение

В настоящее время экспериментально достигнуты скорости роста кристалла 20–70 м/с в расплавах, переохлажденных до 300 К [1]. В таких условиях система «расплав – кристалл» находится в локально-неравновесном состоянии, и для ее изучения необходимо применять неклассические модели термодинамики [2]. Дендрит-

ный рост кристалла из переохлажденного расплава чистого вещества наблюдается при достаточно больших переохлаждениях ΔT : например, для никеля при $\Delta T > 57$ К. Современное состояние исследований этой фундаментальной задачи представлено в статьях [3–8]. В прикладном отношении проблема высокоскоростного затвердевания расплава актуальна в связи с разработкой технологий получения материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами [9].

Цель данной работы – изучить некоторые кинетические свойства вершины дендрита и выполнить сравнительный анализ процессов роста в чистых расплавах никеля (переохлаждение $\Delta T \geq 166$ К) и меди ($\Delta T \geq 180$ К).

Уравнение роста

Уравнение роста дендрита при глубоких переохлаждениях расплава чистого вещества получено в [10, 11] с учетом локально-неравновесных свойств теплопереноса. Запишем это уравнение в следующем виде:

$$\begin{aligned} (L + L_*U_2 + K)\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{N}{\gamma}(L_* + U_2K) - \frac{cN^2}{\gamma\mu} - \frac{3c}{\mu}N\frac{\partial N}{\partial t} + \\ + L\gamma\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} + 2U_2N\frac{\partial K}{\partial t} + N(q_v + q_{nj}K) = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial K}{\partial t} = \frac{\partial^2 N}{\partial y^2}. \quad (2)$$

Здесь $x = F(y, t)$ – двумерная плоская линия роста кристалла; x, y – прямоугольные декартовы координаты; ось x направлена вдоль оси симметрии дендрита в сторону твердой фазы; y – поперечная координата; t – время; считаем, что фазовая граница движется справа налево, в сторону отрицательных значений x ; $N = \partial F / \partial t$; $K = \partial^2 F / \partial y^2$; $U_2 = cT_c U_1$; $U_1 = U/L$; $L_* = L - c_*\Delta T$; $q_{nj} = N[(cN/\mu) - U_2K - L_*] - L\gamma(\partial N/\partial t)$; c – объемная теплоемкость кристалла; c_* – объемная теплоемкость расплава; μ – кинетический коэффициент; γ – время релаксации теплового потока; $q_v < 0$ – объемный сток энергии, который моделирует отвод тепла от твердой фазы; L – теплота фазового перехода единицы объема вещества; U – поверхностная энергия границы раздела фаз; T_c – равновесная температура кристаллизации; $N < 0$ – скорость перемещения линии роста; $K > 0$ – кривизна фазовой границы. Уравнения (1), (2) справедливы в малой окрестности вершины дендрита – вблизи $y = 0$.

Уравнение (1) имеет точное решение:

$$F_0(y, t) = N_0 t + (K_0 y^2 / 2), \quad (3)$$

$$N_0 < 0, \quad K_0 > 0; \quad N_0, \quad K_0 - \text{const},$$

которое определяет стационарный параболический профиль, перемещающийся с постоянной скоростью (подробности изложены в [10]). Объемный сток энергии, соответствующий зависимости (3), выглядит так:

$$|q_v| = \frac{L_1}{\gamma} + N_m \left(K_0 L_1 + \frac{c}{\gamma\mu} \right) + K_0 N_m^2 \frac{c}{\mu}, \quad (4)$$

$$L_1 = L_* + K_0 U_2, \quad N_m = -N_0.$$

Линеаризация уравнения (1) на точном решении (3) выполняется в следующей форме:

$$F(y, t) = F_0(y, t) + f(y, t), \quad t \geq 0$$

и имеет своим результатом уравнение, определяющее малое возмущение $f(y, t)$ [11]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \alpha_0 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right) + \alpha_1 \frac{\partial f}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \alpha_3 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 0, \quad (5)$$

$$\alpha_i = s_i / (L\gamma), \quad i = 0, 1, 2, 3;$$

$$s_0 = -2N_0U_2, \quad s_1 = (2K_0N_0^2c/\mu) - (cN_0/\gamma\mu) - K_0N_0L_* - K_0^2N_0U_2,$$

$$s_2 = L + L_* + K_0U_2 - (3cN_0/\mu) - K_0N_0L\gamma,$$

$$s_3 = 2K_0N_0^2U_2 + N_0^2L_* - (N_0U_2/\gamma) - (cN_0^3/\mu).$$

Коэффициенты $\alpha_i = \alpha_i(\Delta T)$ зависят от переохлаждения расплава посредством функций $N_0 = N_0(\Delta T)$, $\mu = \mu(\Delta T)$. В работе [7] получены полуэмпирические зависимости $N_0(\Delta T)$, $\mu(\Delta T)$ для чистых расплавов никеля и меди. Кривизна K_0 входит в (5) как свободный параметр: его числовое значение мы задаем, применяя известные в литературе [5, 6] результаты экспериментальных измерений. Уравнение (5) формально содержит две «скорости звука» $w_1^2 = \alpha_0$, $w_2^2 = \alpha_3/\alpha_2$, $0 < w_1^2 < w_2^2$, существенно зависящие от ΔT . В статье [12] рассмотрены дозвуковые, звуковые и сверхзвуковые режимы распространения бегущих волн возмущения и указаны качественные закономерности поведения линии роста в этих интервалах скоростей.

В настоящей статье представлены результаты расчетов в размерных и безразмерных величинах. При обезразмеривании применяем следующие масштабы времени и длины: $t_b = 10^{-7}$ с, $y_b = 10^{-6}$ м. Размерным коэффициентам α_i соответствуют безразмерные β_i :

$$\beta_0 = \alpha_0 \frac{t_b^2}{y_b^2}, \quad \beta_1 = \alpha_1 t_b^2, \quad \beta_2 = \alpha_2 t_b, \quad \beta_3 = \alpha_3 \frac{t_b^3}{y_b^2}.$$

Переохлаждение расплава ΔT всюду указано в градусах Кельвина. Числовые значения теплофизических параметров соответствуют известным в литературе справочным данным: никель, Ni: $T_c = 1728$ К, $L = 2,14 \cdot 10^9$ Дж/м³, $U = 0,38$ Дж/м², $\gamma = 1,3804 \cdot 10^{-7}$ с, $c = 5,62 \cdot 10^6$ Дж/(м³ · К), $\lambda = 69$ Вт/(м · К), $\mu = 9,53$ м/(К · с), $T_* = 1562$ К, $N_b = 5,3$ м/с; медь, Cu: $T_c = 1357$ К, $L = 1,77 \cdot 10^9$ Дж/м³, $U = 0,26$ Дж/м², $\gamma = 4,755 \cdot 10^{-8}$ с, $c = 4,17 \cdot 10^6$ Дж/(м³ · К), $\lambda = 317$ Вт/(м · К), $\mu = 10,06$ м/(К · с), $T_* = 1177$ К, $N_b = 11$ м/с. Для всех рассматриваемых здесь вариантов принимаем $K_0 = 10^7$ м⁻¹.

Апериодическая устойчивость возмущения

Апериодическое по времени возмущение фазовой границы имеет вид:

$$f(y, t)/H = \exp(-rt) \cos ky, \quad t \geq 0, \quad y \in [0, y_1), \quad (6)$$

$$k^2 = r(r^2 - \alpha_2 r + \alpha_1)/(\alpha_3 - \alpha_0 r), \quad r^{(1)} < r < r^{(2)}, \quad (7)$$

$$r^{(1)} = \alpha_2, \quad r^{(2)} = (\alpha_3/\alpha_0),$$

где H – константа первого порядка малости. Координата y_1 располагается в малой окрестности вершины дендрита, т. е. там, где справедливо основное решение (3). Согласно (6), возмущение кривизны $f_{yy} \sim k^2$ весьма чувствительно к изменению параметра k . Вместе с тем из (7) ясно, что если параметр затухания r находится в малой левой окрестности порогового значения $r = r^{(2)}$, т. е. если $r = (\alpha_3/\alpha_0) - 0$, то $k^2 \rightarrow \infty$, и предвестник складки располагается вблизи вершины $y = 0$. Следовательно, формула $\alpha_3 = \alpha_0 \alpha_2$ определяет верхнюю границу K_f устойчивых значений кривизны $K_0 < K_f$, обеспечивающих отсутствие складки в окрестности вершины:

$$K_f = \frac{L\gamma}{2U_2^2} \left(N_m L_* + \frac{cN_m^2}{\mu} \right) - \frac{1}{U_2} \left(\frac{3cN_m}{\mu} + \frac{L}{2} + L_* \right).$$

На рис. 1 даны зависимости $|q_v|$ и K_f от переохлаждения ΔT . Качественные свойства теплоотода $q_v(\Delta T)$ для никеля и меди существенно различаются: для никеля эта зависимость имеет хорошо выраженную немонотонность.

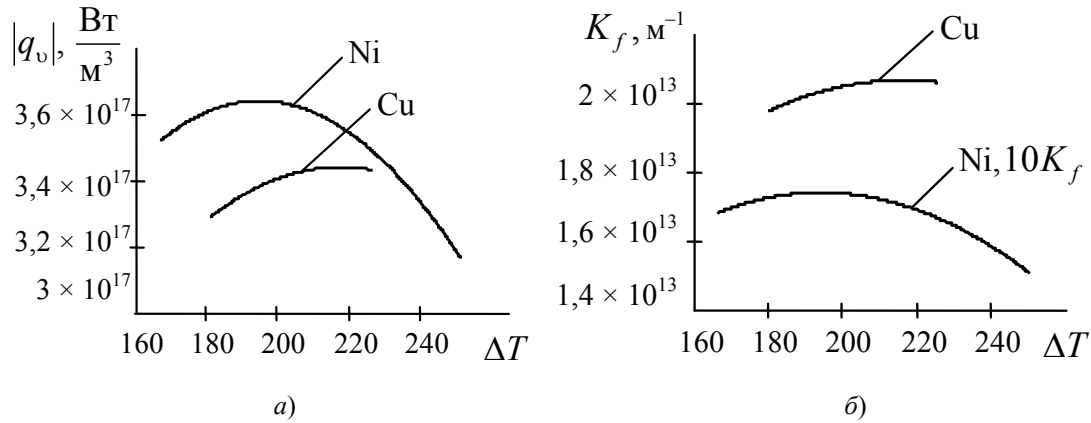


Рис. 1. Свойства теплоотода $|q_v|$ (а) и верхней границы K_f (б) значений кривизны вершины дендрита

Полученные в результате расчетов числовые значения $K_f(\Delta T)$ говорят о том, что апериодический режим (6) устойчив: верхняя граница K_f в данных условиях не достигается. В безразмерном виде на рис. 2 показаны границы $r^{(1)}$, $r^{(2)}$ интервала устойчивости (7); на рис. 3 – полупериод колебаний по координате y . Для обоих металлов:

$$\frac{\partial r^{(1)}}{\partial(\Delta T)} > 0, \quad \frac{\partial(\pi/k)}{\partial r} < 0, \quad \frac{\partial(\pi/k)}{\partial(\Delta T)} > 0.$$

Для $r^{(2)} = r^{(2)}(\Delta T)$ качественные и количественные различия между никелем и медью представлены на рис. 2.

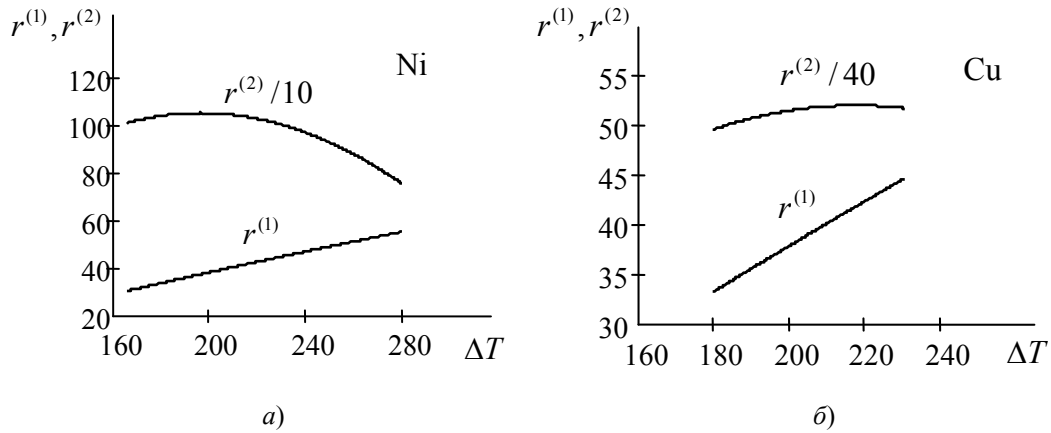


Рис. 2. Влияние переохлаждения расплава на границы интервала аperiodической устойчивости фазовой границы кристаллизации для никеля (а) и меди (б)

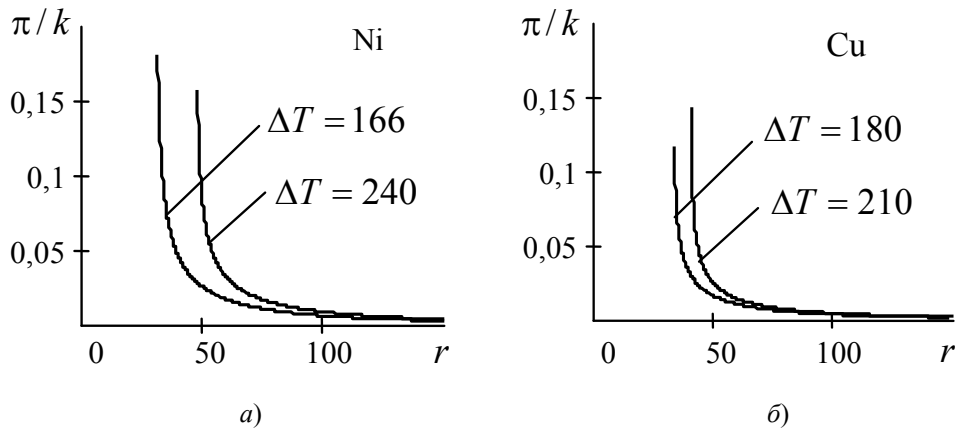


Рис. 3. Корреляция «параметр затухания по времени – параметр пространственной неоднородности возмущения» для никеля (а) и меди (б)

Стоячая волна возмущения

Незатухающая стоячая волна возмущения имеет вид:

$$f(y,t)/H = \cos ky \sin mt, \quad t \geq 0, \quad y \in [0, y_1], \quad (8)$$

$$k^2 = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_3 - \beta_0 \beta_2}, \quad m^2 = \frac{\beta_1 \beta_3}{\beta_3 - \beta_0 \beta_2},$$

$$w_2 = m/k = (\beta_3 / \beta_2)^{1/2}, \quad (9)$$

где m/k – скорость стоячей волны, перемещающейся со скоростью звука w_2 . Результаты расчета (рис. 4) этого режима возмущения демонстрируют отчетливые различия между никелем и медью. Для меди имеем:

$$\frac{\partial(2\pi/m)}{\partial(\Delta T)} < 0, \quad \frac{\partial(m/k)}{\partial(\Delta T)} > 0.$$

Для никеля хорошо видна немонотонная, имеющая максимум зависимость скорости волны (9) от ΔT (рис. 4, б).

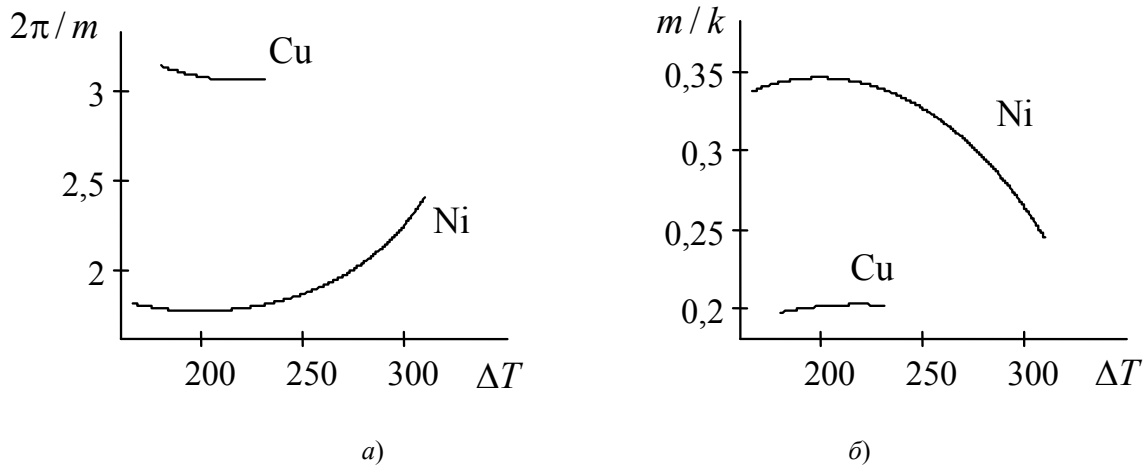


Рис. 4. Незатухающая стоячая волна возмущения:
а – период колебаний во времени; б – скорость волны

Стоячая волна, затухающая с течением времени, определяется решением уравнения (5):

$$f(y, t)/H = \exp(-rt) \cos ky \sin mt, \quad (10)$$

$$k^2 = H_1/H_0, \quad m^2 = H_2/H_0, \quad H_0 = \beta_3 - \beta_0\beta_2 + 2\beta_0r,$$

$$H_1 = 9\beta_2r^2 + \beta_1\beta_2 - r(3\beta_1 + 9r^2 + 2\beta_2^2),$$

$$H_2 = \beta_1\beta_3 + r[r(\beta_0\beta_2 + 3\beta_3) - 2\beta_0r^2 - 2\beta_2\beta_3].$$

При $r = 0$ данное решение принимает вид (8). Эти выражения имеют физический смысл ($k^2 > 0$, $m^2 > 0$), соответствующий периодическому решению, в малой правой конечной окрестности $r = 0$. Для представленной здесь серии расчетов в безразмерных величинах $0 \leq r \leq 0,44$ (рис. 5–7). Для никеля и меди периоды колебаний возмущения по координате y и по времени t ведут себя одинаково в качественном отношении:

$$\frac{\partial(2\pi/k)}{\partial(\Delta T)} > 0, \quad \frac{\partial(2\pi/m)}{\partial(\Delta T)} > 0.$$

Кроме того, по мере увеличения параметра затухания r оба эти периода колебаний монотонно растут (см. рис. 5; рис. 6, а, б; рис. 7, а, б). Так же, как в случае незатухающей волны (8), различия между никелем и медью наблюдаются в поведении скорости волны m/k при изменении ΔT (см. рис. 6, в; рис. 7, в). А именно: для никеля имеем $\partial(m/k)/\partial(\Delta T) < 0$, а для меди наоборот $\partial(m/k)/\partial(\Delta T) > 0$.

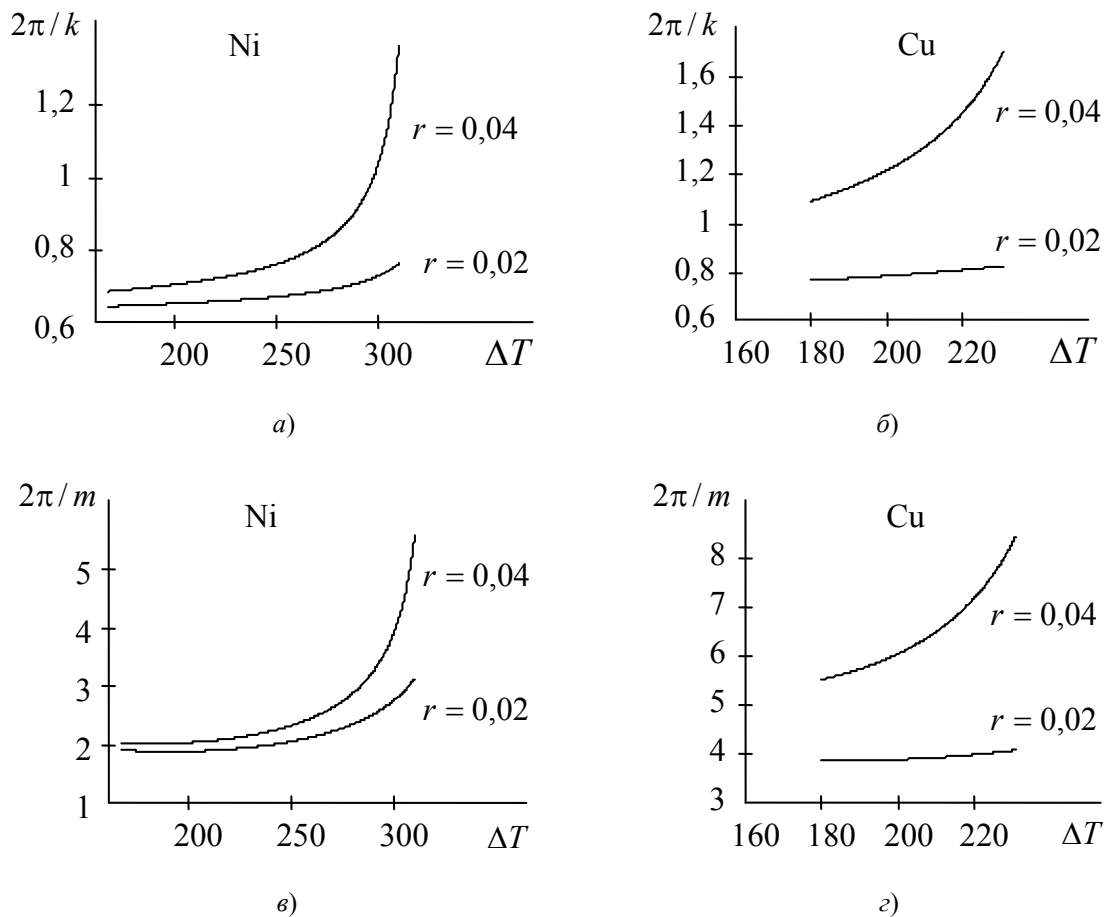


Рис. 5. Затухающая стоячая волна возмущения:
 а, б – период колебаний по координате у;
 в, г – период колебаний по времени

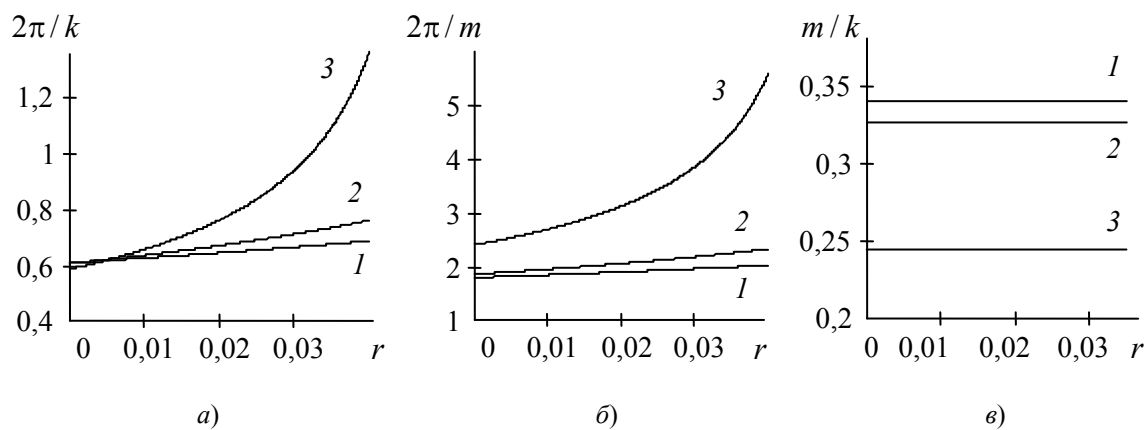


Рис. 6. Никель. Влияние параметра затухания на свойства стоячей волны возмущения. Номера линий соответствуют величинам ΔT : 1 – 170 К; 2 – 250 К; 3 – 310 К:
 а – период колебаний по координате; б – период колебаний по времени; в – скорость стоячей волны

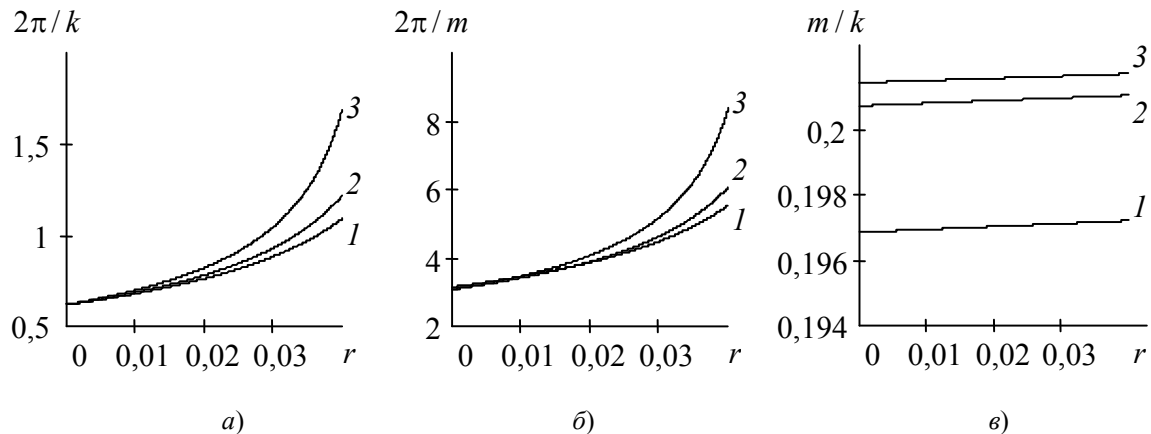


Рис. 7. Медь. Влияние параметра затухания на свойства стоячей волны возмущения. Номера линий соответствуют величинам ΔT : 1 – 180 К; 2 – 200 К; 3 – 230 К:
 а – период колебаний по координате; б – период колебаний по времени; в – скорость стоячей волны

Заключение

Выполнен сопоставительный анализ свойств возмущенной фазовой границы кристаллизации никеля и меди при глубоких переохлаждениях расплава. Для никеля $\Delta T, K \in [166, 312]$, для меди $\Delta T, K \in [180, 230]$. Получены свойства теплоотвода $q_v(\Delta T)$ от твердой фазы (4) и значения верхней границы кривизны K_f , обеспечивающей устойчивость апериодического возмущения (6). Стоячая волна возмущения рассмотрена в незатухающем (8) и затухающем (10) режимах. Изучено влияние изменения переохлаждения расплава на пространственно-временные свойства волны. Обнаружены важные в физическом отношении различия в поведении скорости стоячей волны для никеля и меди.

Литература

1. Herlach, D. M. *Metastable Solids from Undercooled Melts* / D. M. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz. – Oxford : Pergamon, 2007. – 448 p. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.1977>
2. Жоу, Д. *Расширенная необратимая термодинамика* / Д. Жоу, Х. Касас–Баскес, Дж. Лебон. – Москва ; Ижевск : Регуляр. и хаот. динамика, 2006. – 528 с.
3. Mullis, A. M. *Deterministic side-branching during thermal dendritic growth* / A. M. Mullis // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 84. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/84/1/012071>
4. Glicksman, M. E. *Capillary-mediated interface perturbations: Deterministic pattern formation* / M. E. Glicksman // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 450. – P. 119–139. – <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.031>
5. Strickland, J. *On Directional Dendritic Growth and Primary Spacing – A Review* / J. Strickland, B. Nenchev // *Crystals*. – 2020. – N 10 (7). – P. 627–656. <https://doi.org/10.3390/cryst10070627>
6. Kurz, W. *Progress in modeling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018* / W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedi // *Int. Mater. Rev.*, 2020. – P. 1–47. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1757894>

7. Шабловский, О. Н. Динамика неустойчивости волновых возмущений и боковое ветвление дендрита в переохлажденном расплаве / О. Н. Шабловский, Д. Г. Кроль // Успехи приклад. физики. – 2022. – Т. 10, № 2. – С. 189–202.
8. Research on Mesoscale Nucleation and Growth Processes in Solution Crystallization: A Review / X. Wang [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1234–1255. <https://doi.org/10.3390/cryst12091234>
9. Высокоскоростное затвердевание расплава: Теория, технология и материалы / В. А. Васильев [и др.] ; под науч. ред. Б. С. Митина. – М. : Интермет инжиниринг, 1998. – 394 с.
10. Шабловский, О. Н. Кинетика роста вершины дендрита в глубоко переохлажденном расплаве. Ч. 1. Уравнение фазовой границы кристаллизации / О. Н. Шабловский // Успехи приклад. физики. – 2013. – Т. 1, № 6. – С. 680–685.
11. Шабловский, О. Н. Кинетика роста вершины дендрита в глубоко переохлажденном расплаве. Ч. II. Аналитическая структура возмущений линии роста / О. Н. Шабловский // Успехи приклад. физики. – 2014. – Т. 2, № 1. – С. 12–17.
12. Шабловский, О. Н. Область устойчивости возмущенного состояния линии роста дендрита в глубоко переохлажденном расплаве / О. Н. Шабловский // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2023. – № 1. – С. 5–12.

References

1. Herlach D. M., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Oxford, Pergamon Publ., 2007. 448 p.
2. Zhou D., Kasas-Baskes H., Lebon Dzh. *Extended irreversible thermodynamics*. Moscow; Izhevsk, *Regulyarnaya i haoticheskaya dinamika* Publ., 2006. 528 p. (in Russian).
3. Mullis A. M. Deterministic side-branching during thermal dendritic growth. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 84, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/84/1/012071>
4. Glicksman M. E. Capillary-mediated interface perturbations: Deterministic pattern formation. *Journal of Crystal Growth*, 2016, vol. 450, pp. 119–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2016.03.031>
5. Strickland J., Nenchev B. On Directional Dendritic Growth and Primary Spacing – A Review. *Crystals*, 2020, no. 10 (7), pp. 627–656. <https://doi.org/10.3390/cryst10070627>
6. Kurz W., Rappaz M., Trivedi R. Progress in modeling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018. *Int. Mater. Rev.*, 2020, pp. 1–47. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1757894>
7. Shablovskij O. N., Krol' D. G. Dynamics of instability of wave disturbances and lateral dendrite branching in a supercooled melt. *Uspekhi prikladnoi fiziki*, 2022, no. 2, pp. 189–202 (in Russian).
8. Wang X., Li K., Qin X., Li M., Liu Y., An Y., Gong J. Research on Mesoscale Nucleation and Growth Processes in Solution Crystallization: A Review. *Crystals*, 2022, vol. 12, pp. 1234–1255. <https://doi.org/10.3390/cryst12091234>
9. Vasil'ev V. A., Mitin B. S., Pashkov I. N., Serov M. M., Skuridin A. A., Lukin A. A., Yakovlev V. B. *High-speed melt solidification: Theory, technology and materials*. Moscow: Internet inzhiniring, 1998. 394 p. (in Russian).

10. Shablovskij O. N. Kinetics of dendrite tip growth in a deeply supercooled melt. Part 1. Equation of the crystallization phase boundary. *Uspekhi prikladnoj fiziki*, 2013, vol. 1, no. 6, pp. 680–685 (in Russian).
11. Shablovskij O. N. Kinetics of dendrite tip growth in a deeply supercooled melt. Part II. Analytical structure of growth line disturbances. *Uspekhi prikladnoj fiziki*, 2014, vol. 2, no. 1, pp. 12–17 (in Russian).
12. Shablovskij O. N. Stability region of the perturbed state of the dendrite growth line in a deeply supercooled melt. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2023, no. 1, pp. 5–12 (in Russian).

Поступила 18.12.2023 г.