УСТОЙЧИВЫЕ И НЕУСТОЙЧИВЫЕ РЕЖИМЫ РОСТА ВЕРШИНЫ ДЕНДРИТА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА

Шабловский О.Н., Кроль Д.Г.

Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Гомель, Республика Беларусь, ***shablovsky-on@yandex.ru***

Введение. Дендритный рост кристалла из переохлажденного расплава чистого вещества происходит при достаточно больших переохлаждениях: например, для никеля при $\Delta T > 57\mathrm{K}$. Эволюционные свойства линии роста дендрита в значительной степени детерминированы процессами, происходящими на его вершине. В настоящей работе представлены два подхода к теоретическому исследованию возмущенного состояния вершины дендрита. В качестве примеров расчета рассматриваются переохлажденные расплавы никеля и меди. Актуальность этой задачи обусловлена современными экспериментальными данными измерений скорости роста кристалла $(20-70$ м/с$)$ при переохлаждениях, достигающих $300\,\mathrm{K}$ [1]. В таких условиях система «расплав - кристалл» находится в отчетливо выраженном локально-неравновесном состоянии, и для ее изучения необходимо применять неклассический термодинамический подход [2]. Современное состояние теоретических и экспериментальных исследований физики роста дендритов представлено в статьях и обзорах [3-6].

Цель данной работы: указать два подхода к решению названной проблемы и продемонстрировать их возможности при анализе устойчивых и неустойчивых состояний вершины дендрита.

Моделирование линии роста кристалла.

Рассмотрим двухмерный плоский случай. Фазовую границу кристаллизации (**ФГК**) моделируем плоской линией сильного разрыва $x - F(y,t) = 0$. Средняя кривизна этой границы равна $K = (\partial^2 F / \partial y^2) / G^3$, $G = (1 + (\partial F / \partial y)^2)^{1/2}$. Здесь координата x направлена вдоль оси симметрии дендрита в сторону твердой фазы; y – поперечная декартова координата. Для дальнейших рассуждений важное значение имеет угол θ, который образует нормаль $\boldsymbol{n}$ границы с осью x: $\cos\theta = 1/G$. ФГК перемещается со скоростью $\boldsymbol{N}$ справа налево ($\boldsymbol{N} = N\boldsymbol{n}$, $N < 0$), и на ее вершине $\partial F/\partial y = 0$, $\cos\theta = 1$. По мере удаления от вершины $\cos\theta$ монотонно убывает: $\cos\theta \to 0$, $\theta \to \pi/2$. Угол заострения линии роста равен $\theta_1 = (\pi/2) - \theta$, рисунок 1. Теплофизические свойства расплава и кристалла берем постоянными. Это допущение оправдано тем, что относится к уже сформировавшемуся сильному разрыву.

Уравнение роста $N \equiv (\partial F/\partial t)/G = -\mu(T_e - T_j)$ имеет вид [7]:

$$\partial^2 F/\partial y^2 = \alpha B + \varphi(\partial F/\partial t)[1 + (\partial F/\partial y)^2],\ \alpha = L/(UT_c),\ \varphi = \alpha/\mu. \qquad (1)$$

Приняты обозначения: L – теплота фазового перехода единицы объема вещества; μ – кинетический коэффициент роста; T_e – температура равновесия между твердой и жидкой фазами; T_c – равновесная температура кристаллизации; U – поверхностная энергия границы раздела фаз; B - переохлаждение на вершине дендрита; ΔT – переохлаждение расплава; c – объемная теплоемкость; λ - коэффициент теплопроводности; $N_m = -N > 0$. При выводе этого уравнения была учтена пространственная неоднородность переохлаждения ФГК.

Дифференциальное уравнение, описывающее малое возмущение $f = f(y,t)$ стационарного контура линии роста, имеет вид

$$\partial^2 f/\partial y^2 = B_1(\partial f/\partial y) + B_2(\partial f/\partial t), \qquad (2)$$

$$A_1 = -\mu B/(1 + A_2^2) < 0,\ A_2 > 0,\ B_1 = 2\varphi A_1 A_2 < 0,\ B_2 = (1 + A_2^2)\varphi > 0;\ A_1, A_2, B \equiv \text{const}. \qquad (3)$$

Линеаризация уравнения (1) в виде $F(y,t) = F^0(y,t) + f(y,t)$, была выполнена на точном решении $F^0 = A_1 t + A_2 y$, которое определяет с заданной точностью клиновидный контур линии роста на конечном удалении от вершины дендрита.

Параметр B_1, содержащий A_1A_2, несет информацию о мультипликативном взаимодействии скорости ФГК и ее заострения: $A_1 = \dfrac{N}{\sin\theta_1}$, $A_2 = \dfrac{1}{\mathrm{tg}\theta_1}$.

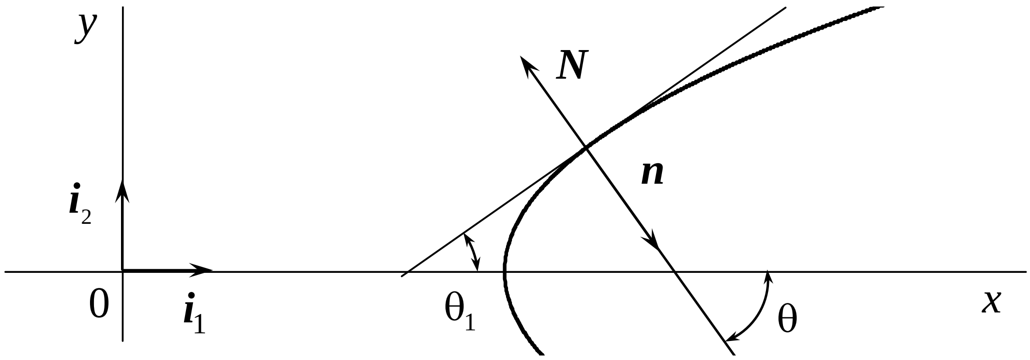

Рис. 1. Угол θ_1 заострения линии роста

Уравнение фазовой границы кристаллизации расплава для больших переохлаждений ΔT получено в [8-9] с учетом локально-неравновесных свойств теплопереноса в твердой фазе:

$$\left(L + L_* + U_2K\right)\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{N}{\gamma}\left(L_* + U_2K\right) - \frac{cN^2}{\gamma\mu} - \frac{3c}{\mu}N\frac{\partial N}{\partial t} +$$

$$+ L\gamma\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} + 2U_2N\frac{\partial K}{\partial t} + N\left(q_\upsilon + q_{nj}K\right) = 0, \qquad \frac{\partial K}{\partial t} = \frac{\partial^2 N}{\partial y^2}. \tag{4}$$

Точным решением этого уравнения является одиночный параболический дендрит $x = F_0(y,t)$, для которого $F_0(y,t) = N_0\,t + \left(K_0y^2/2\right)$.

Здесь $N_0 < 0$; $N_m = -N_0$; $K_0 > 0$ - кривизна вершины дендрита. Исходные уравнения ФГК (4) определяют локальный по координате y закон распространения линии роста в малой окрестности вершины $y = 0$. Для возмущенной линии роста $x = F(y,t)$ процедура линеаризации вида $F(y,t) = F_0(y,t) + f(y,t)$ дает уравнение, определяющее эволюцию малого возмущения $f(y,t)$, [9]:

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

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

$$s_0=-2N_0U_2,\ s_1=\left(2K_0N_0^2c/\mu\right)-\left(cN_0/\gamma\mu\right)-K_0N_0L_*-K_0^2N_0U_2, \qquad (6)$$

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

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

$$L_*=L-c_*\Delta T,\ U_1=U/L,\ U_2=cT_cU_1.$$

Здесь c_* - объемная теплоемкость расплава; γ - время релаксации теплового потока; $N=\partial F/\partial t$; $K=\partial^2 F/\partial y^2$; $q_{nj}=N\left[\left(cN/\mu\right)-U_2K-L_*\right]-L\gamma\left(\partial N/\partial t\right)$; $U_2=cT_cU_1$; $U_1=U/L$; $L_*=L-c_*\Delta T$; $q_\upsilon<0$ – объемный сток энергии, который моделирует отвод тепла от твердой фазы. Остальные подробности вывода уравнения ФГК и уравнения возмущений (5) изложены в [9]. Для подсчета зависимости коэффициентов $\alpha_i=\alpha_i(\Delta T)$ применяем полуэмпирические функции $N_m=N_m(\Delta T)$ и $\mu=\mu(\Delta T)$, полученные в [6] для никеля и меди. Числовые расчеты выполнены при следующих значениях кинетических и теплофизических параметров.

Никель, Ni: $166\le\Delta T,\text{К}\le 312$; $T_c=1728\,\text{К}$, $L=2{,}14\cdot10^9$ Дж/м^3, $U=0{,}37$ Дж/м^2,

N_m, м/с $=-13{,}420624+0{,}28349333\cdot\Delta T-0{,}00014256896\cdot\Delta T^2$,

$c=5{,}62\cdot10^6$ Дж/(м$^3\cdot$К),

μ, м/(с град) $=-1{,}431334+0{,}066524\cdot\Delta T-2{,}954532\cdot10^{-6}\cdot\Delta T^2$, $\gamma=1{,}3804\cdot10^{-7}$ с,

$c_*=6{,}0403\cdot10^6$ Дж/(м$^3\cdot$К), $\lambda=69$ Вт/(м$\cdot$К).

Медь, Cu: $180\le\Delta T,\text{К}\le 230$; $T_c=1357\,\text{К}$, $L=1{,}77\cdot10^9$ Дж/м^3, $U=0{,}26$ Дж/м^2,

N_m, м/с $=-351{,}30086+3{,}1413105\cdot\Delta T-0{,}0054439132\cdot\Delta T^2$;

$c=4{,}17\cdot10^6$ Дж/(м$^3\cdot$К),

μ, м/(с град) $=35{,}326602-851{,}17268\cdot\exp(-0{,}019538945\cdot\Delta T)$; $\gamma=4{,}763\cdot10^{-7}$ с,

$c_*=4{,}45267\cdot10^6$ Дж/(м$^3\cdot$К), $\lambda=317$ Вт/(м$\cdot$К).

В формулах (6) кривизна K_0 - свободный параметр, числовое значение которого мы берем на основе известных в литературе результатов экспериментальных измерений. В представленной здесь серии расчетов было принято для всех вариантов $R_0 = 1/K_0 = 0{,}2\cdot 10^{-6}$ м; характерные масштабы времени и поперечного размера такие: $t_b = 10^{-7}$ с, $y_b = 10^{-6}$ м.

Волна возмущения линии роста. Берем за основу решение

$$f(y,t)/H = \exp(-ky)\exp\left[\left(h_1 + \frac{k^2}{B_2}\right)t + h_2 y\right],\ \ h_1 = -B_1^2/(4B_2) < 0,\ h_2 = B_1/2 < 0.$$

где $y \ge 0$, $t \ge 0$; H, k – произвольные постоянные; посредством выбора H это решение можно сделать сколь угодно малым. Волна

$$h_2 y = -\left(h_1 + \frac{k^2}{B_2}\right)t + \mathrm{const}$$

распространяется по неоднородному фону $f_0(y)/H = \exp(-ky)$, $k > 0$, $y \ge 0$ со скоростью

$$V = -\frac{2}{B_1 B_2}\left(k^2 - \frac{B_1^2}{4}\right). \qquad (7)$$

Формулы для $B_1 < 0$, $B_2 > 0$ записаны в (3). Характерная ширина зоны неоднородности равна $y_1 = 1/(-k)$. Из (7) ясно, что волна движется от вершины на периферию дендрита $(V > 0)$, если $k^2 > (B_1^2/4)$, т.е. при $\left[k^2/(\varphi^2 A_1^2)\right] > A_2^2$ или, что то же самое, при $k^2 > k_*^2$,

$$k_*^2 = \frac{\varphi^2 N^2}{\sin^2\theta_1 \mathrm{tg}^2\theta_1} = (B_1^2/4).$$

Волна движется с периферии дендрита к вершине $(V < 0)$, если $k^2 < k_*^2$. Здесь k_* характеризует пороговую ширину зоны неоднородности исходного возмущения, причем $V(k^2 = k_*^2) = 0$. Процесс устойчивый и решение апериодическое по t, если $V < 0$: волна идет с периферии к вершине, $k^2 < k_*^2$. Процесс неустойчивый, если $V > 0$: волна идет от вершины на периферию, $k^2 > k_*^2$. На основе формулы (7) получаем

$$V^2 = \frac{(k^2 - \varphi^2 A_1^2 A_2^2)^2}{\left[\varphi^2 A_1 A_2 (1 + A_2^2)\right]^2}. \tag{8}$$

Здесь $V^2 \to \infty$ при $A_2 \to 0$, т.е. при $\theta_1 \to (\pi/2)$. Если $A_2 \to \infty$, т.е. $\theta_1 \to 0$, то $V^2 \to 0$. В данном случае имеем экспоненциальный по t характер возбуждения волны при $y = 0$. Функция $V^2 = V^2(k^2, A_2^2)$ ведет себя немонотонно по отношению к аргументу A_2^2. А именно: при каждом фиксированном $k > 0$ имеем $\partial(V^2)/\partial(A_2^2) = 0$ вдоль линии

$$k^2 = \varphi^2 A_1^2 \frac{A_2^2(A_2^2 - 1)}{(1 + 3A_2^2)} = k_*^2 \frac{(A_2^2 - 1)}{(1 + 3A_2^2)},$$

которая существует при $A_2^2 > 1$, т.е. при $0 < \mathrm{tg}\theta_1 < 1$. Функция V^2 имеет максимум по отношению к аргументу $\mathrm{tg}\theta_1$, рисунок 2.

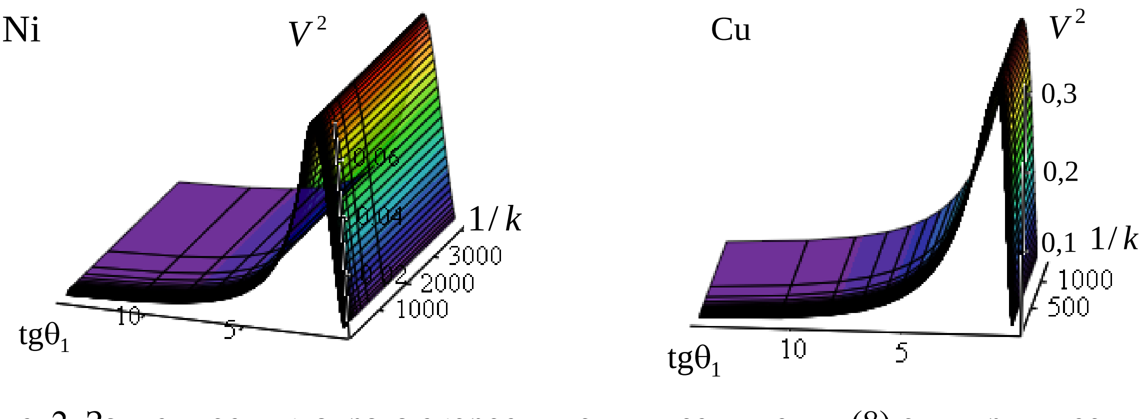

Рис. 2. Зависимость квадрата скорости волны возмущения (8) от ширины зоны неоднородности и от тангенса угла заострения линии роста

Влияние пространственной неоднородности линии роста. Решение уравнения (5) возьмем в виде: $f(y,t)/H = \exp(h_1 t + ry)$,

$$r = -\left[\frac{h_1\left(h_1^2 + \alpha_2 h_1 + \alpha_1\right)}{\alpha_0 h_1 + \alpha_3}\right]^{1/2} < 0\,,\ h_1^{\pm} = \left(-\alpha_2 \pm \sqrt{\alpha_2^2 - 4\alpha_1}\right)/\,2\,,$$

где $h_1^{\pm}$ - действительные отрицательные числа. Волна возмущения $y = Vt$, $V = -h_1/(r_1 + r) > 0$ распространяется по апериодическому фону

$$f_0(y)/H = \exp(-r_1 y),\ r_1 > 0\,.$$

Здесь характерные размеры пространственной неоднородности фона и возмущенной области равны соответственно $1/r_1$ и $1/(-r)$. Обозначим отношение этих размеров как $\delta_0 = r_1/(-r)$ и запишем скорость волны в виде

$$V(\delta_0 - 1) = h_1/r\,.$$

Устойчивый режим существует $(V > 0)$, если $\delta_0 > 1$. А это значит, что характерный размер зоны неоднородности увеличивается после прохождения фронта волны: $[1/(-r)] > (1/r_1)$. Типичный пример расчета показан на рисунке 3. Истолкование двузначной зависимости $V(\delta_0 - 1)$ от $1/(-r)$ состоит в следующем. В данном режиме возбуждения одному значению r соответствуют два значения h_1: $h_1^{(1)}$ и $h_1^{(2)}$, определяющие характерные времена затухания волны; см. корреляцию $1/(-h_1) \leftrightarrow 1/(-r)$ на рисунке 3. Тогда имеем два значения r_1 и два значения δ_0, соответствующие одной и той же скорости волны V:

$$r_1^{(i)} = -r - (h_1^{(i)}/V),\ \ \delta_0^{(i)} = r_1^{(i)}/(-r),\ i = 1,2\,.$$

Следовательно, одна и та же скорость волны наблюдается для двух ситуаций с параметрами $(r_1^{(1)},\, h_1^{(1)})$ и $(r_1^{(2)},\, h_1^{(2)})$.

Возьмем для сравнения неустойчивый апериодический режим возмущения линии роста: применяем прежнее решение, но теперь $h_1 > 0$ - любое положительное число; кроме того, имеем $r < 0,\ r_1 > 0$, $r_1 + r < 0$. Значит, скорость волны равна

$$V = h_1 / [-r(1 - \delta_0)] > 0\,.$$

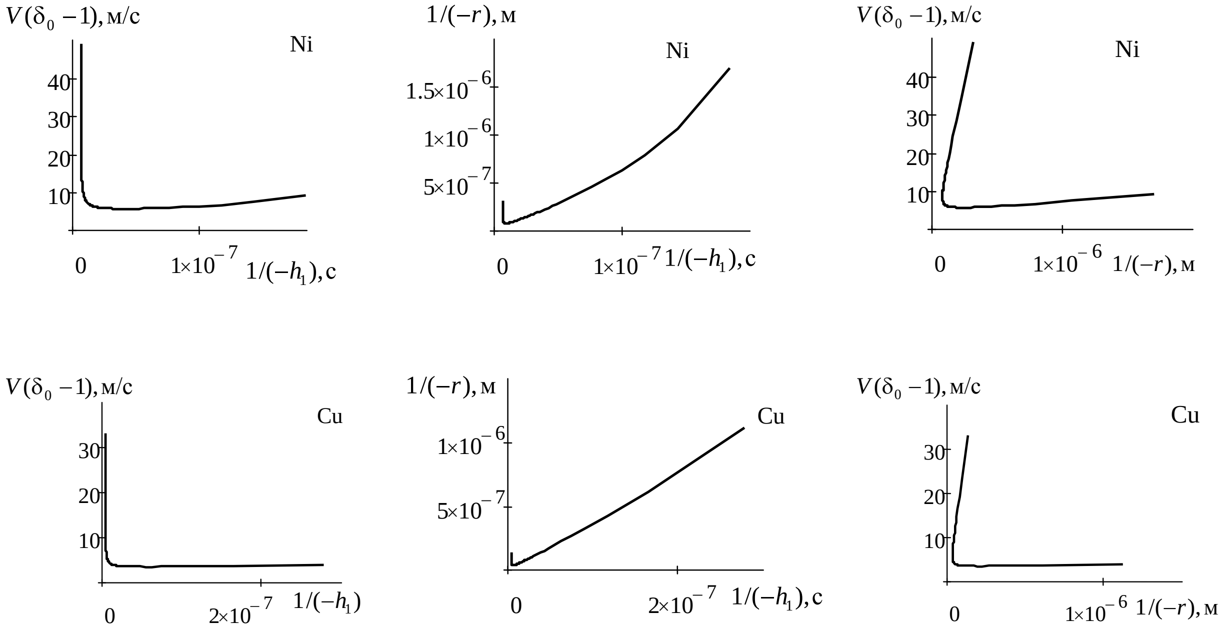

Рис. 3. Апериодический по координате устойчивый режим возмущения. Влияние характерных размеров пространственной неоднородности линии роста на свойства волны: Ni, $\Delta T = 166\,\text{К}$; Cu, $\Delta T = 190.2\,\text{К}$

Этот неустойчивый процесс возникает из-за того, что после прохождения фронта волны ширина зоны неоднородности уменьшается: $0 < \delta_0 < 1$. Расчеты показывают, что здесь отсутствует двузначность, присущая устойчивому режиму.

Заключение. Даны примеры устойчивых и неустойчивых состояний линии роста дендрита в переохлажденных расплавах никеля и меди. Важное отличие подхода, основанного на уравнении (5), от расчетов, основанных на уравнении (2), в том, что коэффициенты уравнения (5) зависят явным образом от переохлаждения расплава ΔT. В математическом отношении существенно, что (2) – это уравнение параболического типа, а уравнение (5) содержит два волновых оператора, которым соответствуют две «скорости звука» $w_1^2 = \alpha_0$, $w_2^2 = \alpha_3 / \alpha_2$, $0 < w_1^2 < w_2^2$. Это обстоятельство в значительной степени влияет на динамические свойства устойчивости / неустойчивости линии роста дендрита. В работе [10] дано подробное обсуждение дозвуковых, звуковых и сверхзвуковых режимов распространения волн возмущения, бегущих со скоростью b: $b^2 \le w_1^2 < w_2^2$; $w_1^2 < b^2 \le w_2^2$; $w_1^2 < w_2^2 < b^2$.

Список литературы

1. Herlach, D.M. Metastable Solids from Undercooled Melts / D.M. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz –Oxford: Pergamon, 2007. – 448 p.

2. Жоу, Д. Расширенная необратимая термодинамика / Д. Жоу, Х Касас-Баскес, Дж. Лебон – Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая 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. – 012071. – P. 1-9.

4. Strickland, J. On Directional Dendritic Growth and Primary Spacing – A Review / J. Strickland, B. Nenchev // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – №7. – P. 627-656.

5. 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. – 2021. – Vol. 66. – №1. – P. 30-76. https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1757894

6. Шабловский, О.Н. Динамика неустойчивости волновых возмущений и боковое ветвление дендрита в переохлажденном расплаве / О.Н. Шабловский, Д.Г. Кроль // Успехи прикладной физики. – 2022. – №2. – С. 189-202.

7. Шабловский, О.Н. Морфологические свойства линии роста двумерного дендрита в переохлажденном расплаве / О.Н. Шабловский // Прикладная физика. – 2012. – №4. – С. 40–46.

8. Шабловский, О. Н. Кинетика роста вершины дендрита в глубоко переохлажденном расплаве. Часть I. Уравнение фазовой границы кристаллизации // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1, № 6. – С. 680–685.

9. Шабловский, О. Н. Кинетика роста вершины дендрита в глубоко переохлажденном расплаве. Часть II. Аналитическая структура возмущений

линии роста / О. Н. Шабловский // Успехи прикладной физики. — 2014.— Т. 2.— №1.— С. 12-17.

10. Шабловский, О. Н. Область устойчивости возмущенного состояния линии роста дендрита в глубоко переохлажденном расплаве / О. Н. Шабловский // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого: научно-практический журнал. – 2023. – № 1.— С. 5—12.