

Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
имени М.В. КЕЛДЫША  
Российской академии наук

А.М. Лашин

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ИДЕАЛЬНОГО БИНАРНОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ  
МОДЕЛИ ФАЗОВОГО ПОЛЯ

Москва 2007

# Numerical simulation of the solidification of a binary ideal alloy based on the phase-field model

A.M. Lashin

lashin\_am@stream.ru

The Keldysh Institute of Applied Mathematics,  
Russia Academy of Sciences,  
Moscow

## Abstract

The paper presents the model of the solidification process of a binary ideal alloy based on the time-dependent Landau-Ginzburg equation and the equations conservation of mass and energy (the phase-field model). The thermodynamical consistence of the model and its applicability to describe the solidification process are discussed. The comparison of exact solutions of Stefan problem of the planar-front solidification process with numerical solutions of the phase-field model obtained using the adaptive grid technique is performed. Numerical results of the steady-state solidification process of the undercooled melt are analyzed.

## Аннотация

В настоящей работе рассматривается модель кристаллизации идеального бинарного сплава на основе временного уравнения Ландау-Гинзбурга и уравнений сохранения массы и энергии - модель фазового поля. Обсуждается термодинамическая согласованность модели и её применимость для описания процесса кристаллизации идеального раствора. Проводится сравнение автомодельного и квазистационарного решений задачи Стефана для плоского фронта кристаллизации переохлаждённого расплава с численными решениями модели фазового поля, полученными методом динамической адаптации. Анализируются результаты квазистационарного режима кристаллизации расплава различной степени переохлаждения.

## Содержание

Введение.....	3
I Модель фазового поля кристаллизации бинарного сплава.....	7
II Постановка одномерной задачи кристаллизации.....	15
III Разностная схема и алгоритм адаптации сетки к решению.....	18
VI Результаты тестовых расчётов.....	21
Заключение.....	23
Литература.....	23

## Введение

В условиях высокоскоростной кристаллизации бинарных металлических сплавов, когда скорость фронта кристаллизации приближается к пределу абсолютной устойчивости, наблюдается возникновение новых механизмов роста кристаллической фазы, образование мелкодисперсной микроструктуры (наноструктуры), а так же зарождение разнообразных метастабильных фаз, как например, аморфные фазы, чей состав и структура не могут быть получены с использованием технологических процессов традиционной металлургии. Подобные условия высокоскоростного охлаждения характерны для передовых технологических процессов получения новых материалов, таких как поверхностная обработка материалов концентрированными потоками энергии [1] (лазерное, лазерно-плазменное или электронно-лучевое воздействие на материалы), а также закалка из жидкого состояния (кристаллизация тонких плёнок расплава при спиннинговании или кристаллизация капель при производстве порошков методом распыления расплава).

Одним из наиболее интересных эффектов при направленной кристаллизации металлических сплавов в условиях высокой скорости охлаждения является образование так называемой зонной или “полосатой” структуры [2]. Такая структура наблюдается, например, при кристаллизации сплавов на основе алюминия и состоит из чередующихся светлых и тёмных полос, расположенных параллельно фронту кристаллизации. Тёмные полосы имеют ячеисто-дендритную или эвтектико-ламельную микроструктуру, а светлые полосы соответствуют твёрдой фазе с однородным композиционным составом без микросегрегации примеси [3, 4]. При высокоскоростной кристаллизации бинарных сплавов, концентрация примеси в твёрдой фазе за фронтом может значительно превышать значения, предсказываемые равновесной фазовой диаграммой. Это явление известно как “захват” примеси [5, 6]. С ростом скорости движения, плоский фронт кристаллизации теряет свою устойчивость и его динамика носит колебательный (или автоколебательный) характер. Поскольку величина концентрации примеси за фронтом зависит от скорости его движения, то периодическое изменение скорости фронта приводит к периодическому изменению концентрации примеси в растущей твёрдой фазе, т.е. к наблюдаемой зонной структуре [7, 8].

В традиционных теоретических исследованиях процесса кристаллизации бинарных сплавов используется макроскопическая модель Стефановского типа [9]. Процессы масса - и теплопереноса в этой модели описываются уравнениями (1) диффузии массы и тепла в каждой фазе независимо

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_s}{\partial t'} &= D_s \nabla^2 C_s, & \frac{\partial T_s}{\partial t'} &= a_s \nabla^2 T_s, \\ \frac{\partial C_l}{\partial t'} &= D_l \nabla^2 C_l, & \frac{\partial T_l}{\partial t'} &= a_l \nabla^2 T_l, \end{aligned} \quad (1)$$

где:  $C_{l,s}(t', \vec{r}')$  - молярная концентрация (доля) примеси (в расплаве  $l$  или твёрдой фазе  $s$ ,  $0 \leq C_{l,s} \leq 1$ );  $T_{l,s}(t', \vec{r}')$  - температура;  $a_{l,s} = \lambda_{l,s} / \chi$ ;  $\lambda_{l,s}$  - коэффициент теплопроводности;  $\chi = const$  - теплоёмкость сплава;  $D_{l,s}$  - коэффициент диффузии примеси.

Фазовый переход (фронт кристаллизации) рассматривается как подвижная межфазная поверхность  $G'(t')$  (поверхность Гиббса), динамика которой определяется решением сопряжённой термодиффузионной задачи. Граничные условия на этой поверхности формулируются из: уравнений (2) баланса массы и энергии с учётом разрыва концентрации примеси на фронте кристаллизации  $\Delta C$  и процесса выделения скрытой теплоты фазового перехода  $L$

$$\begin{aligned} \left[ D_s (\vec{n} \cdot \nabla C_s) - D_l (\vec{n} \cdot \nabla C_l) \right] \Big|_{G'(t')} &= (\vec{n} \cdot \vec{v}') \Delta C, \\ \left[ a_s (\vec{n} \cdot \nabla T_s) - a_l (\vec{n} \cdot \nabla T_l) \right] \Big|_{G'(t')} &= (\vec{n} \cdot \vec{v}') L / \chi, \end{aligned} \quad (2)$$

(где  $\vec{n}$  - единичный вектор, нормальный к фронту и направленный из твёрдой фазы в расплав); соотношений (3), связывающих коэффициент распределения (сегрегации) примеси на фронте кристаллизации  $k$  и температуру фронта  $T_m$  со скоростью его движения  $v'$

$$\begin{aligned} C_l \Big|_{G'(t')} &= C_L, \quad C_s \Big|_{G'(t')} = C_S, \quad \Delta C = C_L - C_S, \\ k = k(v') &= C_S / C_L, \quad T_l \Big|_{G'(t')} = T_s \Big|_{G'(t')} = T_m(v'). \end{aligned} \quad (3)$$

В условиях полного термодинамического равновесия  $T_l(t', \vec{r}) = T_s(t', \vec{r}) = T_m = const$ ,  $C_s(t', \vec{r}) = C_S = const$ ,  $C_l(t', \vec{r}) = C_L = const$ , фронт кристаллизации неподвижен  $v' = 0$  и коэффициент распределения  $k = k(0)$  связан с температурой  $T_m = T_m(0)$  диаграммой фазового равновесия

$$T_m = f_L(C_L) = f_S(C_S), \quad k = f_S^{-1}(T_m) / f_L^{-1}(T_m), \quad T_B \leq T_m \leq T_A, \quad (4)$$

где  $f_L(C)$  - линия ликвидуса,  $f_S(C)$  - линия солидуса (линии растворимости);  $T_{A,B}$  - температура фазового превращения чистой компоненты сплава (А - растворитель, В - примесь). Типичная “линзообразная” фазовая диаграмма идеального раствора никель-медь (А - Ni, В - Cu) представлена на рис. 1а.

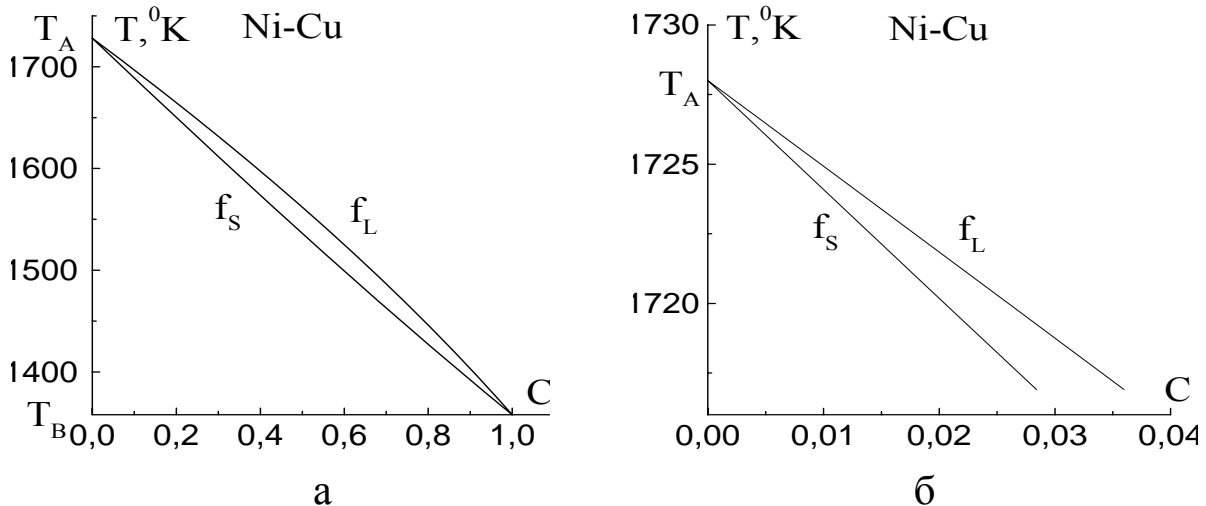


Рис. 1

Для слабых растворов ( $C \ll 1$ ) фазовая диаграмма аппроксимируется линейными функциями (рис.1б)  $f_L(C)=T_A+m_L(0)C$ ,  $f_S(C)=T_A+m_S(0)C$ ,  $k(0)=m_L(0)/m_S(0)$ , где  $m_{L,S}(0)=const < 0$  - наклон линий ликвидуса, солидуса (соответственно).

При малой скорости движения фронта ( $v' < 0.1 \text{ м/с}$  для типичных металлов), предполагается, что фазовый переход находится в состоянии локального термодинамического равновесия и в Стефановской модели кристаллизации (1), (2) используется равновесная фазовая диаграмма (4), т.е. смещение линий солидуса и ликвидуса из-за неравновесности не учитывается.

В одномерном случае  $-\infty < x' < +\infty$  односторонняя

$$C_s [t', -\infty < x' \leq G'(t')] = C_s, T_s [t', -\infty < x' \leq G'(t')] = T_m \quad (5)$$

термодиффузионная задача Коши-Стефана (1), (2), (4), (5) кристаллизации бинарного переохлаждённого расплава

$$C_l(t', x' \rightarrow +\infty) = C_0, T_l(t', x' \rightarrow +\infty) = T_0, T_0 < f_L(C_0), \quad (6)$$

$$f_S(C_0) < T_m < f_L(C_0), C_S = f_S^{-1}(T_m), C_L = f_L^{-1}(T_m), C_S < C_0 < C_L,$$

имеет автомодельное решение [10]

$$\begin{cases} c_s [t', -\infty < x' \leq G'(t')] = c_s (p \leq P) = -1, p = \frac{x'}{[D_l (t' + t'_0)]^{1/2}}, \\ u_s [t', -\infty < x' \leq G'(t')] = u_s (r \leq R) = 0, r = \frac{x'}{[a_l (t' + t'_0)]^{1/2}}, \\ c_l [t', G'(t') < x' < +\infty] = c_l (r > P) = -\Delta c \frac{\text{erf}(p/2) - \text{erf}(P/2)}{1 - \text{erf}(P/2)}, \\ u_l [t', G'(t') < x' < +\infty] = u_l (r > R) = -\Delta u \frac{\text{erf}(r/2) - \text{erf}(R/2)}{1 - \text{erf}(R/2)}, \end{cases} \quad (7)$$

где:  $G'(t') = R [a_l (t' + t'_0)]^{1/2} = P [D_l (t' + t'_0)]^{1/2}$ ,  $L = L_B = L_A = const$ ,

$$c_{l,s}(t', x') = [C_{l,s}(t', x') - C_L] / \Delta C, u_{l,s}(t', x') = [T_{l,s}(t', x') - T_m] / (L / \chi),$$

$P = const$  - является решением трансцендентного уравнения

$$\pi^{1/2} \left(\frac{P}{2}\right) \exp\left[\left(\frac{P}{2}\right)^2\right] \left[1 - \text{erf}\left(\frac{P}{2}\right)\right] = \Delta c, \text{erf}(z) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-y^2} dy,$$

$$\Delta c = (C_L - C_0) / \Delta C, 0 < \Delta c < 1, R = PLe^{1/2}, Le = D_l / a_l,$$

$$\Delta u = \pi^{1/2} \left(\frac{R}{2}\right) \exp\left[\left(\frac{R}{2}\right)^2\right] \left[1 - \text{erf}\left(\frac{R}{2}\right)\right], 0 < \frac{T_m - T_0}{(L / \chi)} = \Delta u < 1, \quad (8)$$

$Le$  - число Льюиса,  $t'_0 = const > 0$  определяет начальные условия задачи (1), (2), (4) - (6), соответствующие автомодельному решению. Решение (7) описывает диффузионный режим кристаллизации переохлаждённого расплава  $f_S(C_0) - L / \chi < T_0 < f_L(C_0)$ .

Физически это решение означает, что скрытое тепло, которое выделяется при движении фронта кристаллизации, разогревает расплав перед фазовым переходом и твёрдая фаза образуется в условиях фазового превращения (4).

При более высокой скорости движения фронта кристаллизации ( $0.1 \text{ м/с} < v' \leq 1 \text{ м/с}$ ) используется модифицированная модель Стефана, учитывающая неравновесность фазового перехода как изменение диаграммы фазового равновесия. Для слабых бинарных растворов получены следующие феноменологические соотношения [6, 11, 12], связывающие скорость фронта кристаллизации с коэффициентом распределения и температурой фронта

$$\begin{aligned} k(v') &= \frac{k(0) + v'/v'_D}{1 + v'/v'_D}, \quad T_m(\bar{v}') = T_A + m_L(v')C_L - \frac{\sigma T_A}{L} K - \frac{(\bar{n} \bar{v}')}{\tilde{\mu}'}, \\ m_L(v') &= m_L(0) \left\{ 1 + \frac{k(0) - k(v') [1 - \ln k(v')/k(0)]}{1 - k(0)} \right\}, \quad \tilde{\mu}' = \frac{k(0) - 1}{m_L(0)} v'_C, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $m_L(v')$  - зависимость наклона линии ликвидуса от скорости,  $\sigma$  ( $\sigma \cong \sigma_A$ ) - плотность энергии поверхностного натяжения,  $K$  - средняя кривизна межфазной поверхности,  $\tilde{\mu}'$  ( $\tilde{\mu}' \cong \tilde{\mu}'_A$ ) - коэффициент динамического (кинетического) переохлаждения фронта кристаллизации,  $v'_C = \text{const} \sim 1000 \text{ м/с}$  - скорость звука в металле,  $v'_D = \text{const} \sim 5 \text{ м/с}$ .

В одномерном случае  $-\infty < x' < +\infty$  односторонняя термодиффузионная задача (1), (2), (9), (5), (6) (задача без начальных условий или задача на установление) имеет квазистационарное решение [15, 16]  $G'(t') = v'(t' + t'_0)$ ,  $v' = \text{const} > 0$

$$\begin{cases} c_s [t', -\infty < x' \leq G'(t')] = -1, \\ u_s [t', -\infty < x' \leq G'(t')] = 1 - \Delta u, \\ \left\{ \begin{aligned} c_l [t', G'(t') < x' < +\infty] &= \frac{k(0) [1 - k(v')]}{k(v') [1 - k(0)]} \exp \left\{ - \frac{v'}{D_l} [x' - v'(t' + t'_0)] \right\} - 1, \\ u_l [t', G'(t') < x' < +\infty] &= \exp \left\{ - \frac{v'}{a_l} [x' - v'(t' + t'_0)] \right\} - \Delta u, \end{aligned} \right. \end{cases} \quad (10)$$

где  $L = L_A = L_B$ ,  $0 < C_0 < 1$ ,  $\Delta u = (T_A - T_0)/(L/\chi)$ ,  $u_{l,s}(t', x') = [T_{l,s}(t', x') - T_A]/(L/\chi)$ ,  $c_{l,s}(t', x') = [C_{l,s}(t', x') - C_0/k(0)]/[C_0/k(0) - C_0]$ ,  $t'_0 = \text{const}$  - определяет момент установления квазистационарного решения.

Скорость движения фронта кристаллизации находится из решения трансцендентного уравнения

$$v' = \tilde{\mu}'(L/\chi) \left[ \frac{T_A + m_L(v')C_0/k(v') - T_0}{L/\chi} - 1 \right]. \quad (11)$$

Уравнение (11), учитывая (9), преобразуется к виду

$$\frac{T_m(v') - T_0}{L/\chi} = 1, \quad (12)$$

и, поскольку  $T_m(v') < T_m(0)$ ,  $T_m(0) = f_S(C_0) = T_A + m_S(0)C_0$ , из (12) следует, что квазистационарное решение задачи кристаллизации слабого бинарного раствора реализуется только в случае сильного переохлаждения (гиперохлаждения)  $T_0 < f_S(C_0) - L/\chi$  расплава, т.е. когда неравенство (8), необходимое для существования автомодельного решения задачи, не выполняется. В отличие от диффузионного режима, такой режим кристаллизации принято называть кинетическим.

Модели Стефановского типа успешно используются для расчётов процесса кристаллизации металлических сплавов при скорости движения фронта  $v' \sim 1 \text{ м/с}$ . При большей скорости фронта кристаллизации, характерный масштаб изменения концентрации примеси (диффузионная длина)  $D_l/v'$  для типичных металлов становится сравним с шириной фронта и модель межфазной поверхности неадекватно описывает фазовый переход. В этом случае, модель, учитывающая конечную ширину фазового перехода и основанная на феноменологической теории Ландау-Гинзбурга, является более приемлемой [17].

В работе рассматривается модель (фазового поля) [18, 19] неизотермической кристаллизации идеального бинарного раствора. Термодинамически согласованные уравнения модели получены на основе законов сохранения (массы и энергии) неравновесной термодинамики и временного уравнения Ландау-Гинзбурга для скалярного параметра порядка. В работе представлены некоторые результаты численного исследования кристаллизации переохлаждённого (метастабильного) расплава идеального бинарного раствора, выполненного на основе модели фазового поля с использованием метода динамической адаптации [26]. Проведено сравнение результатов расчёта с точными решениями задачи Стефана.

## I. Модель фазового поля кристаллизации бинарного сплава

Рассматривается бинарный сплав (идеальный раствор двух компонент), который может находиться в двухфазном состоянии, твёрдом или жидком, фиксированного объёма  $V$ , ограниченного поверхностью  $\partial V$ . Предполагается, что состояние сплава в заданный момент времени  $t'$  определяется плотностью, концентрацией  $c(t', \vec{r}')$  (молярная доля компоненты примеси В), температурой  $T(t', \vec{r}')$ , давлением и ещё одной функцией координат  $\vec{r}'$ , так называемым параметром порядка  $\xi(t', \vec{r}')$ , который определяет распределение фаз.

Предполагается также, что термодинамический потенциал (свободная энергия Гиббса) всей системы в неравновесном состоянии определен

$$\Phi(\xi, C, T) = \int \hat{\varphi}(\xi, C, T) dV,$$

а термодинамический потенциал  $\hat{\varphi}(\xi, C, T)$  единицы объёма бинарного сплава, который при постоянном давлении может находиться в двухфазном состоянии, задается функционалом Ландау-Гинзбурга

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}(\xi, C, T) &= \varphi_0(\xi, C, T) + \frac{\kappa}{2} (\nabla \xi)^2, \quad d\hat{\varphi} = \mu_0 dC - s_0 dT + \left( \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \right)_{C, T} d\xi, \\ s_0(\xi, C, T) &= - \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} \right)_{\xi, C}, \quad \mu_0(\xi, C, T) = \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial C} \right)_{\xi, T}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $\varphi_0(\xi, C, T)$  - локальная часть плотности термодинамического потенциала,  $\kappa = const > 0$ ,  $0 \leq \xi \leq 1$ , ( $\xi = 0$  - расплав,  $\xi = 1$  - твёрдая фаза),  $s_0(\xi, C, T)$  - плотность энтропии,  $\mu_0(\xi, C, T)$  - плотность химического потенциала,  $(\delta \Phi / \delta \xi)_{C, T}$  - вариационная производная функционала  $\Phi$ . При отсутствии потоков массы, тепла и градиента параметра порядка на поверхности  $\partial V$

$$\left( \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \right)_{C, T} = \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} - \kappa \nabla^2 \xi. \quad (14)$$

Локальная часть плотности термодинамического потенциала идеального бинарного раствора представима в виде [18, 19]

$$\begin{aligned} \mu_A(\xi, C, T) &= \varphi'_A(\xi, T) + \frac{RT}{v_m} \ln(1-C), \quad \mu_B(\xi, C, T) = \varphi'_B(\xi, T) + \frac{RT}{v_m} \ln C, \\ \mu_0(\xi, C, T) &= \mu_B(\xi, C, T) - \mu_A(\xi, C, T) = \varphi'_B(\xi, T) - \varphi'_A(\xi, T) + \frac{RT}{v_m} \ln \left( \frac{C}{1-C} \right), \\ \varphi_0(\xi, C, T) &= C \mu_B(\xi, C, T) + (1-C) \mu_A(\xi, C, T) = C \mu_0(\xi, C, T) + \mu_A(\xi, C, T), \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\varphi'_{A,B}(\xi, T)$  - плотность термодинамического потенциала соответствующей компоненты,  $\mu_{A,B}(\xi, C, T)$  - плотность химического потенциала,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $v_m$  - молярный объём, который предполагается постоянным (изменение плотности на фазовом переходе не учитывается). Система рассматривается при постоянном давлении.

Плотность энтальпии  $\hat{w}(\xi, C, T)$  системы определяется плотностью термодинамического потенциала и её теплоёмкостью  $\chi$ . Полагая  $\chi = \chi_{A,B} = const$ , справедливы следующие термодинамические соотношения

$$\begin{aligned} T \left( \frac{\partial s_0}{\partial T} \right)_{\xi, C} &= \left( \frac{\partial w_0}{\partial T} \right)_{\xi, C} = \chi, \quad w_0(\xi, C, T) = \varphi_0(\xi, C, T) + T s_0(\xi, C, T), \\ \hat{w} &= \hat{\varphi} + T s_0 = w_0 + \frac{\kappa}{2} (\nabla \xi)^2, \quad d\hat{w} = d\hat{\varphi} + T ds_0 + s_0 dT, \end{aligned} \quad (16)$$



$$dw_0 = \left( \frac{\partial w_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} dC + \left( \frac{\partial w_0}{\partial T} \right)_{\xi, C} dT + \left( \frac{\partial w_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} d\xi, \quad (17)$$

$$\left( \frac{\partial w_0}{\partial \xi} \right)_{T, C} = \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} + T \left( \frac{\partial s_0}{\partial \xi} \right)_{C, T}, \quad \left( \frac{\partial w_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} = \mu_0(\xi, C, T) + T \left( \frac{\partial s_0}{\partial C} \right)_{\xi, T},$$

$$d\hat{\varphi} - \mu_0 dC + s_0 dT = \left( \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \right)_{C, T} d\xi = \left[ \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} - \kappa \nabla^2 \xi \right] d\xi, \quad (18)$$

$$T ds_0 = \chi dT + T \left( \frac{\partial s_0}{\partial \xi} \right)_{T, C} d\xi + T \left( \frac{\partial s_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} dC,$$

и, как это следует из (16) - (18), изменение плотности энтальпии  $d\hat{w}$  можно представить в виде

$$d\hat{w} = \chi dT + \left( \frac{\partial w_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} dC + \left[ \left( \frac{\partial w_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} - \kappa \nabla^2 \xi \right] d\xi \quad (19)$$

В соответствии с первым началом термодинамики, количество тепла, полученного единицей объёма системы  $dQ = de$ , где  $e$  - плотность внутренней энергии системы. Предполагая закон Фика для потока примеси  $\vec{j}$  (диффузионный массоперенос) и закон Фурье для теплового потока  $\vec{q}$  (кондуктивный теплоперенос), для изменения концентрации примеси  $dC$  и энтальпии  $d\hat{w}$  единицы объёма системы за время  $dt'$  при постоянной плотности можно получить

$$dC = - \operatorname{div} \vec{j} \cdot dt', \quad de = d\hat{w} = - \operatorname{div} \vec{q} \cdot dt', \quad (20)$$

$$\vec{j} = -D \frac{v_m}{R} C (1 - C) \nabla \left( \frac{\mu_0}{T} \right), \quad \vec{q} = -\lambda \nabla T,$$

где  $\lambda = \lambda(\xi) > 0$  - коэффициент теплопроводности,  $D = D(\xi) > 0$  - коэффициент диффузии примеси, (диффузионный термоэффект - эффект Дюфора и термодиффузия примеси - эффект Соретта не учитываются). Из (19), (20) следуют уравнения сохранения массы примеси (уравнение для молярной концентрации) и сохранения энергии (уравнение для температуры) модели фазового поля

$$\frac{\partial C}{\partial t'} = \frac{v_m}{R} \operatorname{div} \left[ D C (1 - C) \nabla \left( \frac{\mu_0}{T} \right) \right] = \frac{v_m}{R} \operatorname{div} \left\{ D C (1 - C) \nabla \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} \right] \right\}, \quad (21)$$

$$\chi \frac{\partial T}{\partial t'} + \left( \frac{\partial w_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} \frac{\partial C}{\partial t'} + \left[ \left( \frac{\partial w_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} - \kappa \nabla^2 \xi \right] \frac{\partial \xi}{\partial t'} = \operatorname{div}(\lambda \nabla T),$$

Для вывода уравнения эволюции параметра порядка рассматривается изменение энтропии  $S$  в произвольном объёме  $V$  ограниченного поверхностью  $\partial V$  двухфазной системы с течением времени

$$S = \int_V s_0(\xi, C, T) dV, \quad \frac{dS}{dt'} = \int \left[ \left( \frac{\partial s_0}{\partial \xi} \right)_{C, T} \frac{\partial \xi}{\partial t'} + \left( \frac{\partial s_0}{\partial C} \right)_{\xi, T} \frac{\partial C}{\partial t'} + \left( \frac{\partial s_0}{\partial T} \right)_{\xi, C} \frac{\partial T}{\partial t'} \right] dV \quad (22)$$

Учитывая (17), (18), (21), соотношение (22) преобразуется к виду

$$\frac{dS}{dt'} = \int \left\{ \frac{\mu_0}{T} \operatorname{div} \vec{j} - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{q} - \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C,T} - \kappa (\nabla \xi)^2 \right] \right\} dV, \quad (23)$$

а использование теоремы Остроградского-Гаусса позволяет представить уравнение (23) в форме

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt'} + \int_{\partial V} \left( -\vec{j} \frac{\mu_0}{T} + \frac{\vec{q}}{T} \right) \cdot d\vec{a} = \int \left\{ -\vec{j} \cdot \nabla \left( \frac{\mu_0}{T} \right) + \vec{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C,T} - \kappa \nabla^2 \xi \right] \frac{\partial \xi}{\partial t'} \right\} dV \end{aligned} \quad (24)$$

Поверхностный интеграл в левой части (24) представляет собой поток энтропии через границу объёма  $V$ . Интеграл в правой части является источником энтропии в объёме. Производство энтропии обусловлено масса - теплопереносом

$$-\vec{j} \cdot \nabla \left( \frac{\mu_0}{T} \right) = D \frac{V_m}{R} C(1-C) \left[ \nabla \left( \frac{\mu_0}{T} \right) \right]^2 \geq 0, \quad \vec{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = \lambda \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2 \geq 0,$$

и процессом релаксации системы к равновесию. Мощность релаксационного источника энтропии должна быть, в соответствии со вторым началом термодинамики, также неотрицательна

$$-\left[ \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C,T} - \kappa \nabla^2 \xi \right] \frac{\partial \xi}{\partial t'} \geq 0. \quad (25)$$

Уравнение эволюции поля параметра порядка, удовлетворяющее условию (25), известно как временное уравнение Ландау-Гинзбурга

$$\gamma \frac{\partial \xi}{\partial t'} = \kappa \nabla^2 \xi - \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_{C,T} \quad (26)$$

где  $\gamma = \text{const} > 0$  - коэффициент Онзагера. Неизвестные параметры  $\gamma$ ,  $\kappa$  вычисляются из анализа частных решений уравнений модели в случае плоского фазового перехода.

Для плоского фазового перехода в состоянии термодинамического равновесия уравнения модели (21), (26) и соответствующие граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} T(x') = T_m = \text{const}, \quad T_B < T_m < T_A, \quad C_S = f_S^{-1}(T_m), \quad C_L = f_L^{-1}(T_m), \\ \frac{d}{dx'} \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial C} \right)_{\xi} = 0, \quad \kappa \frac{d^2 \xi}{dx'^2} - \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial \xi} \right)_C = 0, \\ \xi(x' \rightarrow -\infty) = 1, \quad \xi(x' \rightarrow +\infty) = 0, \quad (d\xi/dx')_{x' \rightarrow \pm \infty} = 0 \\ C(x' \rightarrow -\infty) = C_S, \quad C(x' \rightarrow +\infty) = C_L, \end{aligned} \quad (27)$$

Предполагая, что искомое решение задачи (27) имеет вид  $\xi = \xi_e(x')$ ,  $C(x') = C_e(\xi_e)$ , уравнения модели можно проинтегрировать

$$\frac{\partial \varphi_0(\xi_e, C_e)}{\partial C_e} = \mu_0(\xi_e, C_e) = \text{const}, \quad \varphi_0(\xi_e, C_e) = \mu_0 C_e + \mu_A(\xi_e, C_e) \quad (28)$$

$$\frac{\partial \mu_A(\xi_e, C_e)}{\partial C_e} = 0, \quad \frac{d \mu_A[\xi_e, C_e(\xi_e)]}{d \xi_e} = \frac{\partial \varphi_0(\xi_e, C_e)}{\partial \xi_e},$$

$$\frac{\kappa}{2} \frac{d}{dx'} \left( \frac{d \xi_e}{dx'} \right)^2 = \frac{\partial \varphi_0(\xi_e, C_e)}{\partial \xi_e} \frac{d \xi_e}{dx'} = \frac{d \mu_A(\xi_e, C_e)}{dx'},$$

$$\frac{d \xi_e}{dx'} = -\sqrt{\frac{2}{\kappa} [\mu_A(\xi_e, C_e) - \mu_A(1, C_S)]} = -\sqrt{\frac{2}{\kappa} [\mu_B(\xi_e, C_e) - \mu_B(1, C_S)]} \quad (29)$$

Из граничных условий и (29) непосредственно вытекает условие термодинамического равновесия фазового перехода для химических потенциалов компонент

$$\mu_{A,B}^S = \mu_{A,B}^L, \quad (30)$$

а из (28), (30) следует правило “общей касательной”, используемое в материаловедении для построения диаграмм фазового равновесия бинарных сплавов

$$\mu_0^L = \mu_0^S = \mu_0 = \text{const} = \frac{\varphi_0^L - \varphi_0^S}{C_L - C_S}, \quad (31)$$

где:  $\varphi_0^S = \varphi_0(1, C_S)$ ,  $\mu_{0,A,B}^S = \mu_{0,A,B}(1, C_S)$ ,  $\varphi_0^L = \varphi_0(0, C_L)$ ,  $\mu_{0,A,B}^L = \mu_{0,A,B}(0, C_L)$ .

Плотность энергии поверхностного натяжения  $\sigma$  плоского равновесного фазового перехода, согласно определению [18], будет

$$\sigma = \int_{-\infty}^0 [\hat{\varphi}(\xi_e, C_e) - \varphi_0^S - \mu_0^S(C_e - C_S)] dx' + \int_0^{+\infty} [\hat{\varphi}(\xi_e, C_e) - \varphi_0^L - \mu_0^L(C_e - C_L)] dx' \quad (32)$$

и, как это следует из (31), (32),

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{\varphi} - \varphi_0^S - \mu_0(C_e - C_S)] dx' - \int_0^{+\infty} [\varphi_0^L - \varphi_0^S - \mu_0(C_L - C_S)] dx' = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \varphi_0 + \frac{\kappa}{2} \left( \frac{d \xi_e}{dx'} \right)^2 - \varphi_0^S - \mu_0(C_e - C_S) \right] dx'. \end{aligned} \quad (33)$$

С помощью соотношения

$$\frac{\partial \varphi_0(\xi_e, C_e)}{\partial \xi_e} = \frac{d \varphi_0[\xi_e, C_e(\xi_e)]}{d \xi_e} - \mu_0 \frac{d C_e}{d \xi_e},$$

первый интеграл уравнения параметра порядка

$$\frac{\kappa}{2} \frac{d}{dx'} \left( \frac{d \xi_e}{dx'} \right)^2 - \frac{d \varphi_0}{dx'} + \mu_0 \frac{d C_e}{dx'} = 0$$

преобразуется к виду

$$\frac{\kappa}{2} \left( \frac{d \xi_e}{dx'} \right)^2 = \varphi_0 - \varphi_0^S - \mu_0(C_e - C_S). \quad (34)$$

Из уравнений (29), (33), (34) следуют соотношения, позволяющие вычислить параметр модели  $\kappa$  через плотность энергии поверхностного натяжения

$$\sigma = \kappa \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{d\xi_e}{dx'} \right)^2 dx'. \quad (35)$$

$$\frac{\sigma}{\sqrt{2\kappa}} = \int_0^1 \sqrt{\mu_A[\xi_e, C_e(\xi_e)] - \mu_A^S} d\xi_e = \int_0^1 \sqrt{\mu_B[\xi_e, C_e(\xi_e)] - \mu_B^S} d\xi_e \quad (36)$$

Для плоского, изотермического  $T(t', x') = const$ , квазистационарного  $v' = const > 0$  фазового перехода уравнения модели и граничные условия, соответствующие односторонней задаче кристаллизации, в подвижной системе координат имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz'} \left[ \frac{D}{(\partial\mu_0/\partial C)_\xi} \frac{d\mu_0}{dz'} \right] + v' \frac{dC}{dz'} = 0, \quad \kappa \frac{d^2\xi}{dz'^2} + \gamma v' \frac{d\xi}{dz'} - \left( \frac{\partial\varphi_0}{\partial\xi} \right)_C = 0, \\ \xi(z' = -\varepsilon) = 1, \quad \xi(z' = \varepsilon) = 0, \quad (d\xi/dz')_{z' = \pm\varepsilon} = 0, \\ C(z' = -\varepsilon) = C_s, \quad C(z' = \varepsilon) = C_l, \quad (dC/dz')_{z' = -\varepsilon} = 0, \end{aligned} \quad (37)$$

где  $z' = x' - v't'$ ,  $-\varepsilon \leq z' \leq \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  - полуширина фазового перехода,  $(\partial\mu_0/\partial C)_\xi = RT/[v_m C(1-C)]$ . Интегрируя уравнение диффузии примеси по области фазового перехода и учитывая отсутствие диффузии в твёрдой фазе, для химического потенциала можно получить следующие соотношения

$$\begin{aligned} \frac{D}{(\partial\mu_0/\partial C)_\xi} \frac{d\mu_0}{dz'} + v'C = v'C_s, \quad \mu_0(\xi, C) = \mu_0^s - v' \int_{-\varepsilon}^{z'} \left( \frac{\partial\mu_0}{\partial C} \right)_\xi \frac{C(z) - C_s}{D(z)} dz, \\ \mu_0^l - \mu_0^s = -v' \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left( \frac{\partial\mu_0}{\partial C} \right)_\xi \frac{C(z) - C_s}{D(z)} dz. \end{aligned} \quad (38)$$

Интегрирование уравнения для параметра порядка

$$\frac{\kappa}{2} \frac{d}{dz'} \left( \frac{d\xi}{dz'} \right)^2 + \gamma v' \left( \frac{d\xi}{dz'} \right)^2 - \left[ \frac{d\varphi_0}{d\xi} - \mu_0 \frac{dC}{d\xi} \right] \frac{d\xi}{dz'} = 0.$$

по области фазового перехода с учётом граничных условий приводит к соотношению

$$\varphi_0^l - \varphi_0^s - \int_{C_s}^{C_l} \mu_0[\xi(C), C] dC = \gamma v' \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \left( \frac{d\xi}{dz'} \right)^2 dz'. \quad (39)$$

Используя (38), интеграл от химического потенциала в (39) представим в форме

$$\begin{aligned} \int_{C_s}^{C_l} \mu_0(\xi, C) dC = \mu_0^s (C_l - C_s) - v' \int_{C_s}^{C_l} \left[ \int_{-\varepsilon}^{z'} \left( \frac{\partial\mu_0}{\partial C} \right)_\xi \frac{C(z) - C_s}{D(z)} dz \right] dC = \\ = \mu_0^l (C_l - C_s) + v' \int_{C_s}^{C_l} \left[ \int_{z'}^{\varepsilon} \left( \frac{\partial\mu_0}{\partial C} \right)_\xi \frac{C(z) - C_s}{D(z)} dz \right] dC, \end{aligned} \quad (40)$$

где:  $\varphi_0^s = \varphi_0(1, C_s)$ ,  $\mu_0^s = \mu_0(1, C_s)$ ,  $\varphi_0^l = \varphi_0(0, C_l)$ ,  $\mu_0^l = \mu_0(0, C_l)$ . При малой скорости движения фронта, распределение параметра порядка и концентрации близки к соответствующим равновесным распределениям. Полагая, что  $\xi = \xi_e(z)$ ,  $C(z) = C_e(\xi_e)$ , и учитывая, что  $\mu_0(\xi_e, C_e) = const$ ,  $dC_e/d\xi_e = (\partial\mu_0/\partial\xi_e)/(\partial\mu_0/\partial C_e)$ , уравнения (38), (39) преобразуются к виду [20]

$$\begin{aligned} \mu_0^l &= \mu_0^s - v'(\kappa/2)^{1/2} \frac{RT}{v_m} \int_0^1 \frac{C_e - C_s}{DC_e(1-C_e)(\mu_A - \mu_A^s)^{1/2}} d\xi_e, \\ \varphi_0^l - \varphi_0^s - \mu_0^l(C_l - C_s) &= v' \sigma(\gamma/\kappa) + \\ + v'(\kappa/2)^{1/2} \frac{RT}{v_m} \int_0^1 &\left[ \int_0^{\xi_e} \frac{C_e - C_s}{DC_e(1-C_e)(\mu_A - \mu_A^s)^{1/2}} d\xi_e' \right] \frac{(\partial\mu_0/\partial\xi_e)}{(\partial\mu_0/\partial C_e)} d\xi_e, \quad (41) \\ \varphi_0^l - \varphi_0^s - \mu_0^s(C_l - C_s) &= v' \sigma(\gamma/\kappa) - \\ - v'(\kappa/2)^{1/2} \frac{RT}{v_m} \int_0^1 &\left[ \int_{\xi_e}^1 \frac{C_e - C_s}{DC_e(1-C_e)(\mu_A - \mu_A^s)^{1/2}} d\xi_e' \right] \frac{(\partial\mu_0/\partial\xi_e)}{(\partial\mu_0/\partial C_e)} d\xi_e, \end{aligned}$$

Модель фазового поля соответствует модифицированной модели кристаллизации Стефана при  $\kappa \rightarrow 0$ ,  $\sigma(\gamma/\kappa) = const$  [21]. В этом случае из (41) следует

$$\varphi_0^l - \varphi_0^s - \mu_0^l(C_l - C_s) = -\Delta\varphi, \quad (42)$$

$$\Delta\varphi = -v' \sigma(\gamma/\kappa). \quad (43)$$

Для химических потенциалов компонент смеси, уравнение (42) имеет вид

$$C_s(\mu_B^s - \mu_B^l) + (1 - C_s)(\mu_A^s - \mu_A^l) = \Delta\varphi. \quad (44)$$

Уравнение (44) представляет собой известное из термодинамики кристаллизации бинарных сплавов правило “касательных” [22], связывающее изменение (“скачок”) плотности свободной энергии  $\Delta\varphi$  на межфазной поверхности с изменениями химических потенциалов компонент. Это уравнение используется, в частности, для вычисления температуры фронта  $T_m = T_m(v')$  в модифицированной модели Стефана (9). При этом, предполагается, что величина  $\Delta\varphi$  связана с температурой фронта кристаллизации и его скоростью  $v'$  уравнением [13, 14]

$$v' = v'_C \left[ 1 - \exp\left(-\frac{v_m \Delta\varphi}{RT_m}\right) \right] \approx -v'_C \frac{v_m \Delta\varphi}{RT_m}. \quad (45)$$

Для слабого раствора соотношение (45) с помощью (9) преобразуется к виду

$$\Delta\varphi \approx -\frac{RT_A}{v_m} \frac{v'}{v'_C} = -v' \frac{RT_A}{v_m} \frac{k(0) - 1}{\tilde{\mu}' m_L(0)} \approx -v' \frac{L_A}{\tilde{\mu}'_A T_A}. \quad (46)$$

Из сравнения (43) и (46), для параметров модели фазового поля кристаллизации слабого бинарного раствора следует

$$\gamma / \kappa = \frac{L_A}{\sigma_A \tilde{\mu}'_A T_A}. \quad (47)$$

Параметры модели фазового поля  $\kappa, \gamma$  связаны с физически-измеряемыми свойствами сплава соотношениями (36), (47). Для вычисления этих параметров необходимо явно определить термодинамический потенциал бинарной двухфазной системы.

Плотность термодинамического потенциала  $\varphi'_{A,B}(\xi, T)$  и локальная часть плотности энтальпии  $w_0(\xi, C, T)$  аппроксимируются полиномами [19, 23]

$$\begin{aligned} \varphi'_{A,B}(\xi, T) &= \chi T + \chi T \ln(T_{A,B}/T) + w'_{A,B}(\xi) - T [s^0_{A,B} + s'_{A,B}(\xi)], \\ w'_{A,B}(\xi) &= L_{A,B} \left[ 2h^2_{A,B} \xi^2 (1-\xi)^2 + \xi^2 (2\xi - 3) \right], \quad h_{A,B} = \text{const} > 0, \\ s'_{A,B}(\xi) &= (L_{A,B}/T_{A,B}) \xi^2 (2\xi - 3), \quad s^0_{A,B} = \text{const}, \\ w_0(\xi, C, T) &= \chi T + C w'_B(\xi) + (1-C) w'_A(\xi). \end{aligned} \quad (48)$$

При такой аппроксимации термодинамического потенциала, из уравнений (29), (30) для фазового перехода чистого металла ( $C=0,1$ ) в состоянии фазового превращения ( $T=T_A, T_B$ ) следует

$$\xi_e(x') = \frac{1}{2} \left( 1 - \text{th} \frac{x'}{\varepsilon'_{A,B}/h_{A,B}} \right), \quad \kappa = L_{A,B} \varepsilon'^2_{A,B} = 3(\varepsilon'_{A,B}/h_{A,B}) \sigma_{A,B}. \quad (49)$$

Величина  $\varepsilon'_{A,B}/h_{A,B}$  интерпретируется как полуширина фазового перехода и является физически-измеряемым параметром. При выводе уравнений предполагалось, что параметры модели  $\kappa, \gamma$  не зависят от параметра порядка, концентрации примеси и температуры. Это предположение приводит, как это следует из (47), (49), к необходимости выполнения условий

$$(\varepsilon'_A/h_A) \sigma_A = (\varepsilon'_B/h_B) \sigma_B, \quad (50)$$

$$\frac{(\varepsilon'_A/h_A) L_A}{T_A \tilde{\mu}'_A} = \frac{(\varepsilon'_B/h_B) L_B}{T_B \tilde{\mu}'_B}. \quad (51)$$

Условие (50) эквивалентно соотношению

$$\gamma / \kappa = (d_A \tilde{\mu}'_A)^{-1} = (d_B \tilde{\mu}'_B)^{-1} \quad (52)$$

где  $\tilde{\mu}'_{A,B} = \tilde{\mu}'_{A,B}(L_{A,B}/\chi)$ ,  $d_{A,B} = \sigma_{A,B} \chi T_{A,B} / L^2_{A,B}$  - капиллярная длина.

Таким образом, параметры модели фазового поля  $\kappa, \gamma, h_{A,B}$  нужные для проведения расчётов процесса кристаллизации бинарного сплава, вычисляются с помощью соотношений (49) - (52) через теплофизические свойства компонент.

Из соотношений (30), (15), (48) непосредственно следует явное выражение для “линзообразной” диаграммы фазового равновесия [24]

$$C_S(T_m) = f_S^{-1}(T_m) = \frac{1 - e^m}{e^n - e^m}, \quad C_L(T_m) = f_L^{-1}(T_m) = e^n \frac{1 - e^m}{e^n - e^m},$$

$$k(0) = e^{-n}, \quad n = \frac{v_m}{R} L_B \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_m} \right), \quad m = \frac{v_m}{R} L_A \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_m} \right), \quad T_B \leq T_m \leq T_A. \quad (53)$$

представленной на рис. 1 для бинарного сплава Ni-Cu

$$T_A = 1728K, \quad T_B = 1358K, \quad R = 8.314J/K \text{ mol},$$

$$L_A = 2.35 \cdot 10^9 J/m^3, \quad L_B = 1.725 \cdot 10^9 J/m^3, \quad v_m = 7.41 \cdot 10^{-6} m^3/mol.$$

Поскольку химический потенциал  $\mu_0[\xi_e(x'), C_e(\xi_e)]$  является величиной постоянной по ширине равновесного фазового перехода, используя (48), (53), несложно получить зависимость концентрации примеси в фазовом переходе от параметра порядка  $C_S(T_m) \leq C_e(\xi_e) \leq C_L(T_m)$ ,  $0 \leq \xi_e \leq 1$  [25]

$$C_e(\xi_e) = \left[ 1 - \frac{C_L}{1 - C_L} \exp \frac{v_m}{RT_m} \{ w'_B(\xi_e) - w'_A(\xi_e) - T_m [s'_B(\xi_e) - s'_A(\xi_e)] \} \right]^{-1} \quad (54)$$

При таком распределении концентрации примеси подинтегральные выражения в уравнениях (41) являются функциями положительными и, полагая  $\gamma \rightarrow 0$ ,  $\kappa = const$ , из этих уравнений следуют неравенства  $\varphi_0^l - \varphi_0^s - \mu_0^l(C_l - C_s) \geq 0$ ,  $\varphi_0^l - \varphi_0^s - \mu_0^s(C_l - C_s) \leq 0$ , что эквивалентно  $\mu_A^l - \mu_A^s \geq 0$ . Для плотности термодинамического потенциала (48), из последних двух неравенств, можно получить соотношение [20]

$$C_l - C_s \leq C_L - C_S, \quad (55)$$

демонстрирующее, что в модели фазового поля, учитывающей конечную ширину фазового перехода, величина разрыва концентрации примеси на фронте кристаллизации уменьшается с увеличением скорости фронта. Такая качественная зависимость концентрации примеси от скорости фронта кристаллизации согласуется с экспериментальными наблюдениями [23].

## II. Постановка одномерной задачи кристаллизации

В одномерном случае кристаллизации переохлаждённого расплава в неограниченной области  $-\infty < x' < +\infty$  уравнения модели (21), (26) в безразмерной виде для параметра порядка  $\xi(t', x')$ , концентрации  $C(t', x')$  и локальной части плотности энтальпии  $w_0(t', x')$  имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} &= \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - F, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \delta \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( d \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha \frac{\partial W}{\partial x} \right) + \left( \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - F \right) \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \text{где } t &= \frac{t'}{\tau'}, \quad x = \frac{x'}{\varepsilon'}, \quad \tau' = \frac{\gamma}{L_A}, \quad \varepsilon'^2 = \frac{\kappa}{L_A}, \quad \frac{\tau'}{\varepsilon'^2} = \frac{1}{d_A \tilde{\mu}_A}, \quad \chi_{A,B} = \chi, \quad a = \frac{\lambda}{\chi}, \quad v_{A,B,m} = \frac{L_{A,B,A}}{\chi T_{A,B,m}}, \\ \alpha &= \frac{a}{d_A \tilde{\mu}_A}, \quad \delta = \frac{D}{d_A \tilde{\mu}_A}, \quad d = \delta \frac{\chi v_m}{R} C(1-C), \quad w = \frac{w_0}{L_A}, \quad u = \frac{T - T_m}{L_A / \chi}, \quad w_{A,B} = \frac{w'_{A,B}}{L_A}, \quad s_{A,B} = \frac{s'_{A,B}}{\chi}, \\ \Phi(\xi, C, w) &= \frac{\omega(\xi)}{w - W(\xi, C)} - s(\xi), \quad W(\xi, C) = C\omega(\xi) + w_A(\xi), \end{aligned}$$

$$F(\xi, C, w) = \frac{\partial W(\xi, C)}{\partial \xi} - [w - W(\xi, C)] \frac{\partial S(\xi, C)}{\partial \xi}, \quad S(\xi, C) = Cs(\xi) + s_A(\xi), \quad (57)$$

$$\omega(\xi) = w_B(\xi) - w_A(\xi), \quad s(\xi) = s_B(\xi) - s_A(\xi), \quad w = u + W(\xi, C) + 1/v_m,$$

$$w_{A,B}(\xi) = (L_{A,B}/L_A) \left[ 2h_{A,B}^2 \xi^2 (1-\xi)^2 + \xi^2 (2\xi - 3) \right], \quad s_{A,B}(\xi) = v_{A,B} \xi^2 (2\xi - 3).$$

Рассматривается односторонняя задача кристаллизации, т.е. концентрация примеси в твёрдой фазе  $C_s = C_S$  и температура твёрдой фазы  $T_s = T_m$  постоянны. Предполагается, что образующаяся твёрдая фаза находится в стабильном состоянии и концентрация примеси связана с температурой диаграммой фазового равновесия (53)  $C_S = f_S(T_m)$ ,  $C_L = C_S/k(0)$ ,  $T_m = T_m(0)$ . Расплав, находящийся в переохлаждённом состоянии  $T_0 < T_m < f_L(C_0)$ , характеризуется концентрацией  $C_0 = C(t, x \rightarrow +\infty)$  и температурой  $T_0 = T(t, x \rightarrow +\infty)$ . Степень переохлаждения расплава определяется параметром  $\Delta u = (T_m - T_0)/(L_A/\chi)$ .

При невысокой степени переохлаждения  $0 < \Delta u < 1$  для уравнений (56) - (57) ставится задача Коши. Начальные условия для температуры выбираются в соответствии с автомодельным решением (7) задачи Стефана

$$u(t=0, x) = \begin{cases} 0, & -\infty < x \leq G(t_0), \\ -\Delta u \frac{\operatorname{erf}(r/2) - \operatorname{erf}(R/2)}{1 - \operatorname{erf}(R/2)}, & r = \frac{x}{(\alpha t_0)^{1/2}}, \quad G(t_0) < x + \infty, \end{cases} \quad (58)$$

где  $G(t_0) = R(\alpha t_0)^{1/2} = P(\delta t_0)^{1/2}$ ,  $v(t_0) = (R/2)(\alpha/t_0)^{1/2} = (P/2)(\delta/t_0)^{1/2}$ . Постоянная  $t_0$  задаётся так, чтобы  $Pe = v(t_0)/\delta \sim P/(\delta t_0)^{1/2} \ll 1$ , и  $PeLe = v(t_0)/\alpha \sim R/(\alpha t_0)^{1/2} \ll 1$ . При выполнении этих условий, ширина фазового перехода много меньше характерных размеров задачи, т.е. длины теплового поля и диффузионной длины. В этом случае фазовый переход можно считать изотермическим и, полагая температуру межфазной области близкой к равновесной температуре фазового превращения,



для слабых растворов задавать в качестве начальных условий для параметра порядка равновесное распределение (49)

$$\xi(t=0, x) = \xi_e(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{th} \left\{ h_A [x - G(t_0)] \right\}, \quad -\infty < x < +\infty. \quad (59)$$

Распределение концентрации примеси в начальный момент времени предполагается равновесным (54) в пределах фазового перехода, а в расплаве выбирается в соответствии с автомодельным решением (7) задачи Стефана

$$C(t=0, x) = \begin{cases} C_S, & -\infty < x \leq G(t_0) - \frac{10}{h_A}, \\ \frac{1}{1 + (1/C_L - 1) \exp\left\{ (\chi v_m / R) [v_m \alpha(\xi_e) - s(\xi_e)] \right\}}, & G(t_0) - \frac{10}{h_A} < x < G(t_0) + \frac{10}{h_A}, \\ C_L - (C_L - C_0) \frac{\operatorname{erf}(p/2) - \operatorname{erf}(P/2)}{1 - \operatorname{erf}(P/2)}, \quad p = \frac{x}{(\delta t_0)^{1/2}}, & G(t_0) + \frac{10}{h_A} \leq x < +\infty. \end{cases} \quad (60)$$

При таких начальных условиях следует ожидать, что решение задачи будет близко к решению задачи Коши для модели Стефана и при  $t \rightarrow +\infty$  приближается к автомодельному решению (7) классической термодиффузионной задачи Коши-Стефана.

Постановка задачи об установлении квазистационарного режима кристаллизации сильно переохлаждённого расплава  $\Delta u > 1$  ( $T_0 < f_S(C_0) - L_A / \chi$ ) кроме уравнений модели включает граничные условия для параметра порядка, концентрации и температуры

$$\begin{aligned} \xi(t, x \rightarrow -\infty) &= 1, \quad \xi(t, x \rightarrow +\infty) = 0, \\ C(t, x \rightarrow -\infty) &= C_0, \quad C(t, x \rightarrow +\infty) = C_0, \\ u(t, x \rightarrow -\infty) &= 1 - \Delta u, \quad u(t, x \rightarrow +\infty) = -\Delta u. \end{aligned} \quad (61)$$

В результате решения задачи (56), (57), (61) определяются параметр порядка  $\xi(z = x - vt)$ , концентрация  $C(z)$ , температура  $u(z)$  и скорости движения фазового перехода  $v = \text{const} > 0$ . Для слабых растворов при малой скорости фронта кристаллизации  $v' \cong \tilde{\mu}_A [\Delta u - 1 + m_S(0) C_0 / (L_A / \chi)]$ ,  $Pe \ll 1$ ,  $PeLe \ll 1$  распределение температуры в начальный момент времени задается в соответствии с квазистационарным решением (10) модифицированной задачи Стефана

$$u(t=0, x) = \begin{cases} 1 - \Delta u, & -\infty < x \leq 0, \\ \exp(-Le \cdot Pe x) - \Delta u, & 0 < x < +\infty. \end{cases} \quad (62)$$

В качестве начального условия для параметра порядка используется равновесное распределение

$$\xi(t=0, x) = \xi_e(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{th}(h_A x), \quad -\infty < x < +\infty. \quad (63)$$

Распределение концентрации примеси задается равновесным в пределах фазового перехода и соответствует квазистационарному решению задачи Стефана в расплаве

$$C(t=0, x) = \begin{cases} C_0, & -\infty < x \leq \frac{10}{h_A}, \\ \frac{1}{1 + (1/C_L - 1) \exp\{(\chi v_m / R)[v_m \omega(\xi_e) - s(\xi_e)]\}}, & -\frac{10}{h_A} < x < \frac{10}{h_A}, \\ C_0 + (C_L - C_0) \exp(-Pe \cdot x), \quad C_L = C_0/k(0), & \frac{10}{h_A} \leq x < +\infty. \end{cases} \quad (64)$$

При таком выборе начальных условий следует ожидать, что распределения температуры, параметра порядка и скорость движения фазового перехода при установлении квазистационарного режима будут незначительно отличаться от начальных значений и длительность самого периода установления будет невелика.

### III. Разностная схема и алгоритм адаптации сетки к решению

Основная трудность, связанная с численным решением уравнений (56), заключается в том, что ширина межфазной области, где параметр порядка заметно меняется, может быть много меньше длины теплового поля и диффузионной длины. Поскольку межфазная область является подвижной, шаги пространственной сетки должны изменяться с течением времени, адаптируясь к этой особенности решения задачи. Эффективным алгоритмом построения адаптивных сеток для нестационарных задач с большими градиентами является метод динамической адаптации [26]. В основе метода лежит переход от исходной системы координат  $(t, x)$  физического пространства к нестационарной системе координат  $(\tau, q)$  расчетного пространства, в котором область больших градиентов решения неподвижна. Полагая, что  $x = x(\tau, q)$ ,  $t = \tau$  – соотношение перехода от физического пространства к расчётному и, что существует обратное невырожденное преобразование  $q = q(t, x)$ ,  $\tau = t$ , для частных производных справедливо соотношение

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{Q}{\Psi} \frac{\partial}{\partial q}, \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial}{\partial q}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{\Psi} \frac{\partial}{\partial q} \frac{1}{\Psi} \frac{\partial}{\partial q}, \quad (65)$$

где функции  $\Psi(\tau, q) = \partial x(\tau, q) / \partial q$  – метрический коэффициент преобразования системы координат,  $Q(\tau, q) = \partial x(\tau, q) / \partial \tau$  – скорость движения системы координат. Функции  $\Psi(\tau, q)$ ,  $Q(\tau, q)$  связаны между собой уравнением

$$\frac{\partial \Psi(\tau, q)}{\partial \tau} = \frac{\partial Q(\tau, q)}{\partial q}. \quad (66)$$

Уравнения модели (56) в новых независимых переменных  $(\tau, q)$  расчетного пространства в дивергентной форме имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\Psi \xi) = \frac{\partial}{\partial q}(Q \xi) + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \xi}{\partial q} \right) - \Psi F \quad (67)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\Psi C) = \frac{\partial}{\partial q}(Q C) + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\delta}{\Psi} \frac{\partial C}{\partial q} \right) + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{d}{\Psi} \frac{\partial \Phi}{\partial q} \right) \quad (68)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\Psi w) = \frac{\partial}{\partial q}(Q w) + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\alpha}{\Psi} \frac{\partial w}{\partial q} \right) - \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\alpha}{\Psi} \frac{\partial W}{\partial q} \right) + \left[ \frac{1}{\Psi} \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \xi}{\partial q} \right) - F \right] \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \xi}{\partial q} \right) \quad (69)$$

Дополнительное уравнение для функции скорости узлов  $Q(\tau, q)$ , которое определяет механизм адаптации сетки к решению и замыкает систему уравнений (67) - (70), определяется из требования квазистационарности локальной части энтальпии в расчетном пространстве. Нестационарная система координат  $(\tau, q)$  выбирается таким образом, чтобы  $\partial w / \partial \tau \approx 0$ . Из уравнения (70) следует требуемое уравнение для функции  $Q$

$$Q \frac{\partial w}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\alpha}{\Psi} \frac{\partial w}{\partial q} \right) - \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{\alpha}{\Psi} \frac{\partial W}{\partial q} \right) + \left[ \frac{1}{\Psi} \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \xi}{\partial q} \right) - F \right] \frac{\partial}{\partial q} \left( \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \xi}{\partial q} \right) = 0. \quad (70)$$

Сетка в расчетном пространстве выбирается равномерной по пространственной координате  $h = (q_0 - q_N) / N$ ,  $N$  - число шагов сетки,  $q_0 = 0$ ,  $q_i = q_{i-1} + h$ ,  $q_{i-1/2} = q_{i-1} + h/2$ ,  $q_N = 1$ ,  $i = 1, \dots, N$  - координаты целых и полуцелых узлов. Шаг интегрирования по времени  $\Delta \tau^j$  может меняться в процессе вычислений  $\tau^{j+1} = \tau^j + \Delta \tau^j$ ;  $j = 0, 1, \dots, J$ ;  $\tau^0 = 0$ . К целым узлам относятся функции  $\xi_i^j, C_i^j, w_i^j, Q_i^j$ , к полуцелым узлам относится  $\Psi_{i-1/2}^j$ . Для конечно-разностной аппроксимации уравнений движения узлов сетки (66), (70) и уравнений модели (67) - (69) используется схема с центральными разностями второго порядка точности [27]

$$\Psi_{i-1/2}^{j+1} = \Psi_{i-1/2}^j + \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left( Q_i^{j+1} - Q_{i-1}^{j+1} + Q_i^j - Q_{i-1}^j \right) \quad (71)$$

$$Q_i^{j+1} + \frac{\alpha_{i+1/2}^{j+1}}{h \Psi_{i+1/2}^{j+1}} \frac{|w_{i+1}^{j+1} - w_i^{j+1}| - |W_{i+1}^{j+1} - W_i^{j+1}|}{|w_{i+1/2}^{j+1} - w_{i-1/2}^{j+1}|} - \frac{\alpha_{i-1/2}^{j+1}}{h \Psi_{i-1/2}^{j+1}} \frac{|w_i^{j+1} - w_{i-1}^{j+1}| - |W_i^{j+1} - W_{i-1}^{j+1}|}{|w_{i+1/2}^{j+1} - w_{i-1/2}^{j+1}|} + \left. \frac{1}{|w_{i+1/2}^{j+1} - w_{i-1/2}^{j+1}|} \left[ \left( \frac{|\xi_{i+1}^{j+1} - \xi_i^{j+1}|}{h \Psi_{i+1/2}^{j+1}} - \frac{|\xi_i^{j+1} - \xi_{i-1}^{j+1}|}{h \Psi_{i-1/2}^{j+1}} \right) \left[ \frac{1}{\Psi_i^{j+1}} \left( \frac{|\xi_{i+1}^{j+1} - \xi_i^{j+1}|}{h \Psi_{i+1/2}^{j+1}} - \frac{|\xi_i^{j+1} - \xi_{i-1}^{j+1}|}{h \Psi_{i-1/2}^{j+1}} \right) - F_i^{j+1} \right] \right] = 0 \quad (72)$$

где  $\xi_{i-1/2} = (\xi_i + \xi_{i-1}) / 2$ ,  $C_{i-1/2} = (C_i + C_{i-1}) / 2$ ,  $\alpha_{i-1/2} = \alpha(\xi_{i-1/2})$ ,  $\delta_{i-1/2} = \delta(\xi_{i-1/2})$ ,  $d_{i-1/2} = d(\xi_{i-1/2}, C_{i-1/2})$ ,  $Q_{i-1/2} = (Q_i + Q_{i-1}) / 2$ ,  $\Psi_i = (\Psi_{i+1/2} + \Psi_{i-1/2}) / 2$ .

$$\begin{aligned}
(\Psi \xi)_i^{j+1} &= \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{Q_{i+1/2}^{j+1}}{2} (\xi_{i+1}^{j+1} + \xi_i^{j+1}) - \frac{Q_{i-1/2}^{j+1}}{2} (\xi_i^{j+1} + \xi_{i-1}^{j+1}) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\xi_{i+1}^{j+1} - \xi_i^{j+1}}{h\Psi_{i+1/2}^{j+1}} - \frac{\xi_i^{j+1} - \xi_{i-1}^{j+1}}{h\Psi_{i-1/2}^{j+1}} - h\Psi_i^{j+1} F_i^{j+1} \right] + \\
&+ (\Psi \xi)_i^j + \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{Q_{i+1/2}^j}{2} (\xi_{i+1}^j + \xi_i^j) - \frac{Q_{i-1/2}^j}{2} (\xi_i^j + \xi_{i-1}^j) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\xi_{i+1}^j - \xi_i^j}{h\Psi_{i+1/2}^j} - \frac{\xi_i^j - \xi_{i-1}^j}{h\Psi_{i-1/2}^j} - h\Psi_i^j F_i^j \right]. \tag{73}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\Psi C)_i^{j+1} &= \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{Q_{i+1/2}^{j+1}}{2} (C_{i+1}^{j+1} + C_i^{j+1}) - \frac{Q_{i-1/2}^{j+1}}{2} (C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}) + \right. \\
&\quad \left. + \delta_{i+1/2}^{j+1} \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{h\Psi_{i+1/2}^{j+1}} - \delta_{i-1/2}^{j+1} \frac{C_i^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{h\Psi_{i-1/2}^{j+1}} - d_{i+1/2}^{j+1} \frac{\Phi_{i+1}^{j+1} - \Phi_i^{j+1}}{h\Psi_{i+1/2}^{j+1}} + d_{i-1/2}^{j+1} \frac{\Phi_i^{j+1} - \Phi_{i-1}^{j+1}}{h\Psi_{i-1/2}^{j+1}} \right] + \\
&+ (\Psi C)_i^j + \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{Q_{i+1/2}^j}{2} (C_{i+1}^j + C_i^j) - \frac{Q_{i-1/2}^j}{2} (C_i^j + C_{i-1}^j) + \right. \\
&\quad \left. + \delta_{i+1/2}^j \frac{C_{i+1}^j - C_i^j}{h\Psi_{i+1/2}^j} - \delta_{i-1/2}^j \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h\Psi_{i-1/2}^j} - d_{i+1/2}^j \frac{\Phi_{i+1}^j - \Phi_i^j}{h\Psi_{i+1/2}^j} + d_{i-1/2}^j \frac{\Phi_i^j - \Phi_{i-1}^j}{h\Psi_{i-1/2}^j} \right]. \tag{74}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\Psi w)_i^{j+1} &= \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{Q_{i+1/2}^{j+1}}{2} (w_{i+1}^{j+1} + w_i^{j+1}) - \frac{Q_{i-1/2}^{j+1}}{2} (w_i^{j+1} + w_{i-1}^{j+1}) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\alpha_{i+1/2}^{j+1}}{h\Psi_{i+1/2}^{j+1}} (w_{i+1}^{j+1} - w_i^{j+1} - W_{i+1}^{j+1} + W_i^{j+1}) - \frac{\alpha_{i-1/2}^{j+1}}{h\Psi_{i-1/2}^{j+1}} (w_i^{j+1} - w_{i-1}^{j+1} - W_i^{j+1} + W_{i-1}^{j+1}) \right] + \\
&+ \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{1}{\Psi_i^{j+1}} \left( \frac{\xi_{i+1}^{j+1} - \xi_i^{j+1}}{h\Psi_{i+1/2}^{j+1}} - \frac{\xi_i^{j+1} - \xi_{i-1}^{j+1}}{h\Psi_{i-1/2}^{j+1}} \right) - F_i^{j+1} \right] \left( \frac{\xi_{i+1}^{j+1} - \xi_i^{j+1}}{h\Psi_{i+1/2}^{j+1}} - \frac{\xi_i^{j+1} - \xi_{i-1}^{j+1}}{h\Psi_{i-1/2}^{j+1}} \right) + \\
&+ (\Psi w)_i^j + \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{Q_{i+1/2}^j}{2} (w_{i+1}^j + w_i^j) - \frac{Q_{i-1/2}^j}{2} (w_i^j + w_{i-1}^j) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\alpha_{i+1/2}^j}{h\Psi_{i+1/2}^j} (w_{i+1}^j - w_i^j - W_{i+1}^j + W_i^j) - \frac{\alpha_{i-1/2}^j}{h\Psi_{i-1/2}^j} (w_i^j - w_{i-1}^j - W_i^j + W_{i-1}^j) \right] + \\
&+ \frac{\Delta \tau^j}{2h} \left[ \frac{1}{\Psi_i^j} \left( \frac{\xi_{i+1}^j - \xi_i^j}{h\Psi_{i+1/2}^j} - \frac{\xi_i^j - \xi_{i-1}^j}{h\Psi_{i-1/2}^j} \right) - F_i^j \right] \left( \frac{\xi_{i+1}^j - \xi_i^j}{h\Psi_{i+1/2}^j} - \frac{\xi_i^j - \xi_{i-1}^j}{h\Psi_{i-1/2}^j} \right). \tag{75}
\end{aligned}$$

Для вычисления в начальный момент времени функции  $\Psi, Q$  были использованы начальные условия (60) параметра порядка. В начальный момент времени функция  $\Psi(\tau=0, q)$  задаётся таким образом, чтобы в расчётном пространстве распределение параметра порядка (60) было линейной функцией координаты  $q$ , а все узлы сетки двигаются с одинаковой скоростью  $Q(\tau=0, q) = const$  равной начальной скорости фазового перехода. Система разностных нелинейных уравнений (72) - (75) решается методом Ньютона. На каждой итерации, решение линеаризованной системы уравнений (73) - (75) находится с помощью раздельных прогонок. Итерация заканчивается вычислением значений функций  $\Psi, Q$  из уравнений (71), (72). Такая процедура решения линеаризованных уравнений с помощью раздельных прогонок оказывается более экономичной, чем с использованием матричной прогонки. Шаг интегрирования по времени  $\Delta\tau^j$  выбирался автоматически, изменяясь в зависимости от количества итераций.

#### IV. Результаты тестовых расчетов

При невысокой скорости движения фронта кристаллизации  $v' \sim 1m/s$ , длина теплового поля и диффузионная длина для типичных металлов много больше ширины фазового перехода. В этом случае результаты расчета динамики фазового перехода на основе модели фазового поля должны быть близки к решению термодиффузионной задачи Стефана. Для проверки модели фазового поля (55), (56) и алгоритма динамической адаптации, выбранного для её численной реализации, было проведено два тестовых расчета одномерной задачи кристаллизации слабого раствора Ni-Cu разной степени переохлаждения. Результаты моделирования сравнивались с автомодельным (7) и квазистационарным (10) решениями односторонней задачи Стефана кристаллизации бинарного сплава.

На рис. 2 - 4 представлены результаты расчета диффузионного режима кристаллизации переохлаждённого расплава.

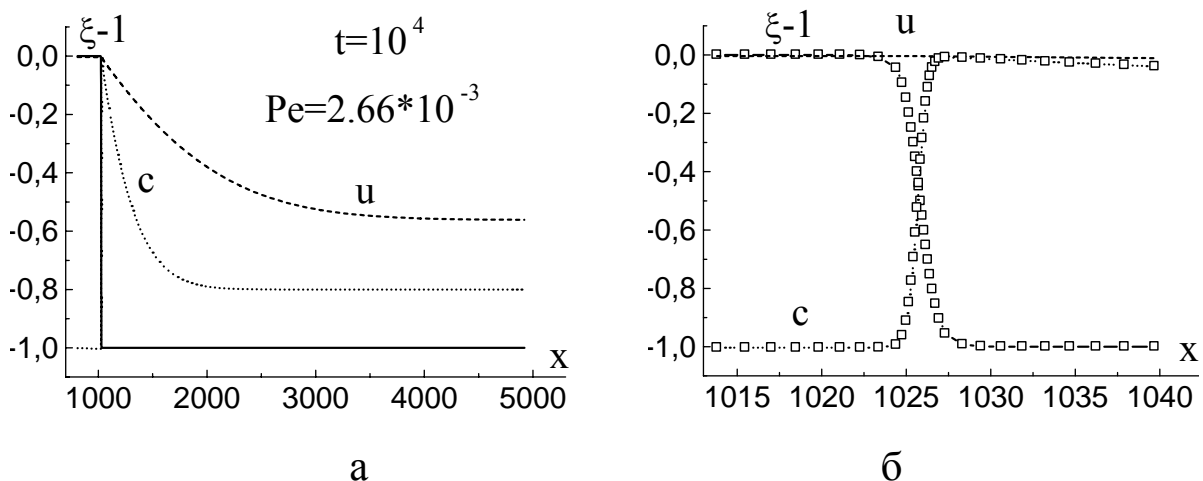


рис. 2

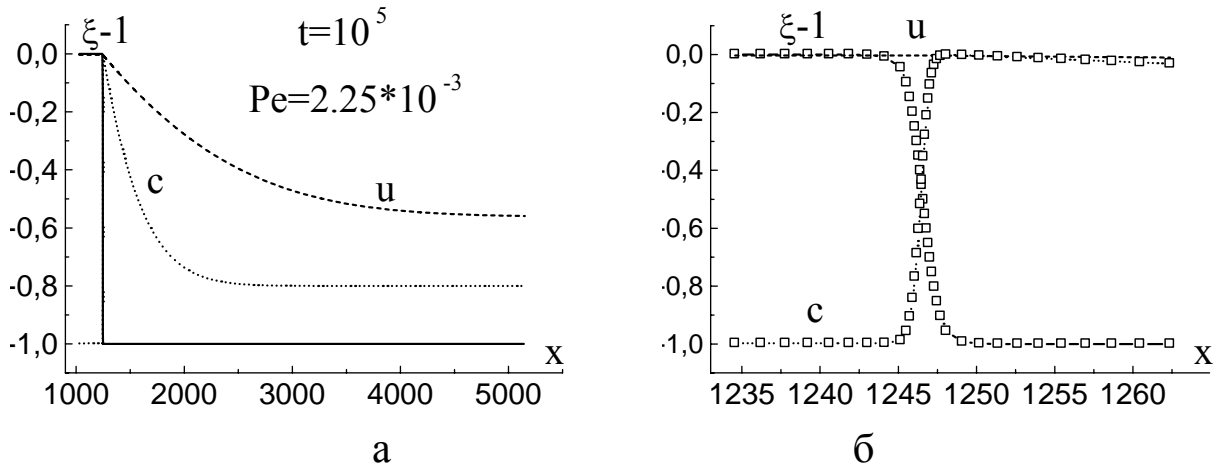


рис. 3

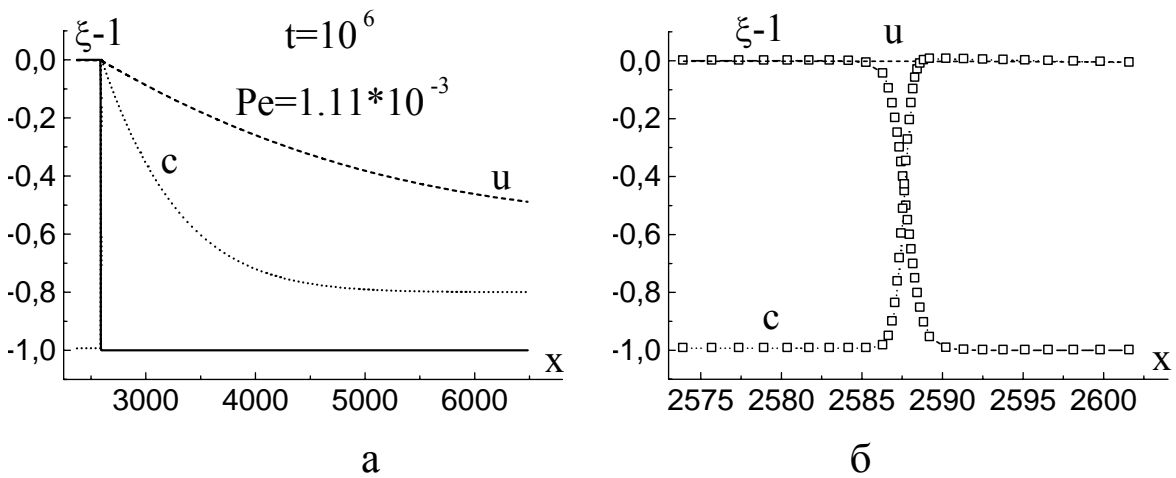


рис. 4

Начальные условия для параметра порядка, концентрации и температуры задавались в виде (58) - (60). Были выбраны следующие параметры, определяющие модель и начальные условия:

$$\chi = 6.5 \cdot 10^6 \text{ J/Km}^3, \quad \sigma_A = \sigma_B = 0.3 \text{ J/m}^2, \quad \tilde{\mu}'_A = \tilde{\mu}'_B = 1.6 \text{ m/sK},$$

$$T_m = 1700 \text{ K}, \quad \alpha = 5.0, \quad \delta = 1.0, \quad h_A = h_B = 1.0, \quad \Delta c = 0.8, \quad G(t_0) = 10^3.$$

На рис. 2 изображены графики зависимостей параметра порядка  $\xi' = \xi - 1$ , концентрации примеси  $c = (C - C_L) / (C_L - C_S)$  и температуры  $u = (T - T_m) / (L_A / \chi)$  от координаты в двух разных масштабах (а), (б) для момента времени  $t = 10^4$ . Графики тех же функций, но в более поздние моменты времени, представлены на рис. 3, 4. Маркерами на рисунках обозначены положения узлов адаптивной сетки. Число узлов сетки в расчётах не превышало 120.

Сравнение полученных результатов с автомодельным решением термодиффузионной задачи Стефана (7), (8) показало хорошее совпадение (с точностью до 2%) скорости движения фронта кристаллизации, распределений концентрации примеси и температуры вне фазового перехода при  $t \geq 10^4$ .

На рис. 5 представлены результаты расчета кинетического режима кристаллизации расплава Ni-Cu в гиперохлажденном состоянии  $\Delta u = (T_A - T_0)/(L_A/\chi) = 1.07$ . Граничные и начальные условия для поля параметра порядка и температуры задавались в виде (61) - (64). На рисунке представлены в различном масштабе (а), (б) графики зависимостей параметра порядка  $\xi' = \xi - 1$ , концентрации примеси  $c = (C - C_L)/(C_L - C_0)$  и температуры  $u = (T - T_A)/(L_A/\chi)$  от переменной  $z = x - ut$  после установления квазистационарного решения. Как показали результаты расчётов, решение выходит на квазистационарный режим, т.е. представляет собой волну кристаллизации, движущуюся с постоянной скоростью  $v$ . Сравнение полученных результатов с квазистационарным решением задачи Стефана (10) выявило не более чем 2% отличие скорости движения фазового перехода и распределений концентрации примеси и температуры вне фазового перехода.

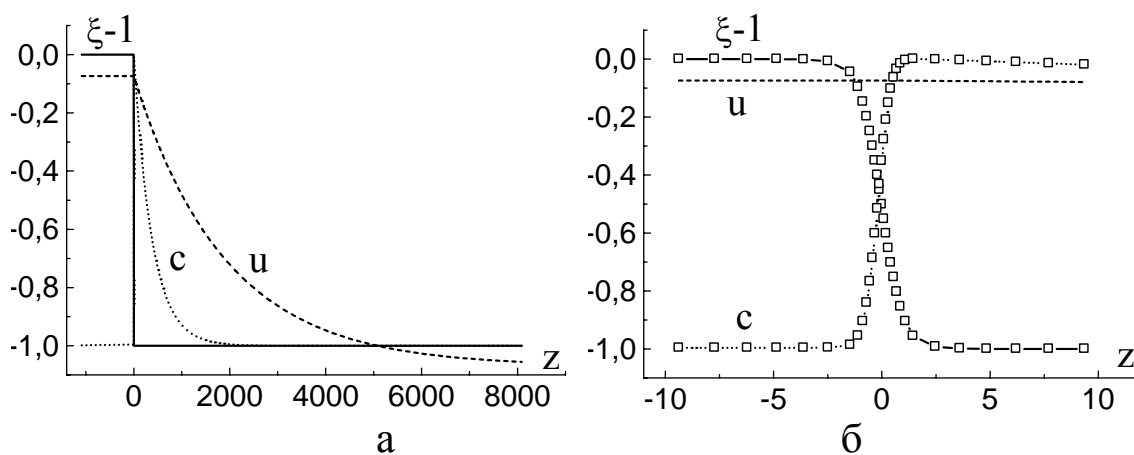


рис. 5

### Заключение

Проведённое численное исследование процесса кристаллизации идеального бинарного сплава на основе модели фазового поля методом динамической адаптации показало, что результаты моделирования с достаточно высокой точностью согласуются с решениями задачи Стефана в условиях, когда ширина фазового перехода много меньше длины теплового поля и диффузионной длины, т.е.  $Pe \ll 1$  и  $Pe Le \ll 1$ .

В дальнейшем, в рамках разработанной модели, планируется выполнить расчёты по изучению пульсационной неустойчивости движения фронта кристаллизации в условиях сильного переохлаждения расплава и исследовать влияние скорости фронта на коэффициент сегрегации примеси.

### Литература

1. Gremaund M., Carrad M., Kurz W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe subjected to laser surface treatment. - Acta Metall. Mater. 1990, v. 38, pp. 2587 - 2599.
2. Gremaund M., Carrad M., Kurz W. Banded phenomenon in Al-Fe alloys. - Acta Metall. Mater. 1991, v. 39, pp. 1431 - 1443.

3. Carrad M., Gremaund M., Zimmermann M., Kurz W. About the banded structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys - *Acta metall. Mater.* 1992, v. 40, pp. 983 - 996.
4. Karma A., Sarkissian A. Dynamics of banded structure formation in rapid solidification. - *Phys. Rev. Lett.* 1992, v.68, pp. 2616-2619.
5. Aziz M.J. Model for solute redistribution during rapid directional solidification. - *J. Appl. Phys.* 1982, v.53, pp.1108 - 1168.
6. Aziz M.J., Tsao J.Y., Thompson M.O., Percy P.S., White C.W. Solute trapping: Comparison of the theory with experiment. - *Phys. Rev. Lett.* 1986, v.56, pp.2488 - 2452.
7. Braun R.J., Davis S.H. Oscillatory instability in rapid solidification. - *J. Crystal Growth.* 1991, v.112, pp. 670 - 690.
8. Merchant G.J., Braun R.J., Brattkus K., Davis S.H. Pulsatile instability in rapid directional solidification: strongly-nonlinear analysis. - *SIAM J. Appl. Math.* 1992, v. 52, pp. 1279 - 1302.
9. Рубинштейн Л.И. Проблема Стефана. - Рига, изд-во "Звайгзне", 1967, 459с.
10. Иванцов Г.П. "Диффузионное" переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава. - *ДАН СССР.* 1951, т. 81, с. 179 - 182.
11. Boettinger W.J., Coriell S.R. Microstructure formation in rapid solidification alloys. - In "Rapid Solidification Materials and Technologies", eds. Sahn P.R., Jones H., Adam C.R., NATO, 1986, pp. 23 - 58.
12. Boettinger W.J., Perepezko J.H. Fundamentals of rapid solidification. - In "Rapid Solidified Crystalline Alloys", eds. Das S.K., Kear B.H., Adam C.M., Proc. TMS-AIME Northeast Regional Meeting, Morristown, NJ, 1985, pp.21 - 58.
13. Turnbull D. On the relation between crystallization rate and liquid structure. - *J. Phys. Chem.* 1962, v. 66, pp. 609 - 613.
14. Aziz M.J., Boettinger W.J. On the transition from shot-ranged diffusion-limited to collision-limited growth in alloy solidification. - *Acta metall. Mater.* 1994, v. 42, pp. 527 - 537.
15. Merchant G.J., Davis S.H. Morphological instability in rapid directional solidification. - *Acta metall. Mater.* 1990, v. 38, pp. 2683 - 2693.
16. Brattkus K., Meiron D.I. Numerical simulation of unsteady crystal growth. - *SIAM J. Appl. Math.* 1992, v. 52, pp.1303 - 1320.
17. Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Phase-field model for isothermal phase transition in binary alloys. - *Phys. Rev. A.* 1992, v. 45A, pp.7424 - 7439.
18. Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Phase-field model of solute trapping during solidification. - *Phys. Rev. E.* 1993, v. 47, pp. 1893 - 1909.
19. Wheeler A.A., McFadden G.B., Boettinger W.J. Phase-field model for solidification of a eutectic alloy. - *Proc. R. Soc. (Lond.), Series A.* 1996, v. 452, pp. 495 - 525.
20. Kim S.G., Kim W.T., Suzuki T. Interfacial composition of solid and liquid in phase-field model with finite interface thickness for isothermal solidification in binary alloys. - *Phys. Rev. E.* 1998, v.58, pp. 3316 - 3323.
21. Уманцев А.Р., Ройтбурд А.Л. Неизотермическая релаксация в нелокальной среде. - *ФТТ,* 1988, т. 30, с. 1124 - 1131.
22. Baker J.C., Cahn W. Thermodynamics of solidification. - In "Solidification", Chap. 2, pp. 23 - 58. Seminar of the American Society for metals 1969. American Society for metals, Metals Park, Ohio, 1971.
23. Ahmad N.A., Wheeler A.A., Boettinger W.J., McFadden G.B. Solute trapping and solute drag in phase-field model of rapid solidification. - *Phys. Rev. E.* 1998, v. 58, pp. 3436 - 3450.
24. Caginalp G, Jones J. A derivation and analysis of phase field models of thermal alloys. - *Annal. Phys.* 1995, v. 237, pp. 66 - 107.
25. Caginalp G, Xie W. Phase - field and sharp - interface alloy models. - *Phys. Rev. E.* 1993, v. 48, pp. 1897 - 1909.
26. Дёмин М.М., Мажукин В.И. Шапранов А.В. Метод динамической адаптации в проблеме ламинарного горения. - *ЖВМ и МФ.* 2001, т. 41, с. 648 - 661.
27. Самарский А.А. Теория разностных схем. - М.: Наука, 1989, 616 с.