

## Лекция III(Самара 2009).

### Математические аспекты реконструкции процесса направленной кристаллизации.

Е. В. Радкевич<sup>1, 2</sup>

**Физические основы реконструкции процесса направленной кристаллизации.** В настоящее время значительно расширились возможности теоретического материаловедения благодаря развитию вычислительных средств. Без этих подходов невозможно создание материалов, эксплуатируемых в жестких условиях, например, жаропрочных сплавов. Так, в производстве литых лопаток турбин авиационных двигателей используется метод направленной кристаллизации, который позволяет получать дендритную структуру дисперсионно упрочненного сплава. Экспериментальные исследования, проведенные за последние годы широким спектром, позволили установить многие детали этого процесса, который является основой технологии [1]. Хотя основные черты процесса направленной кристаллизации хорошо изучены, этого нельзя сказать о всех деталях процесса, которые ответственны за структуру сплава. В данной работе предпринята попытка по основным чертам процесса построить более детальное теоретическое описание, для чего на наш взгляд, следует использовать термин "реконструкция". Этот термин будет означать, что по основным известным чертам воспроизведется более детальный теоретический образ исследуемого объекта, который на этапе вычислительного эксперимента должен сопоставляться с реальным объектом.

---

<sup>1</sup> Московский Государственный Университет им М.В.Ломоносова

<sup>2</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 09-01-00171) и (грант N 09-01-00288)

Для этого было предложено теоретическое описание на основе математических моделей. Ряд проблем повышения качества и надежности литых лопаток связан с необходимостью снижения микропористости сплава, повышения жаропрочности и снижения высокотемпературной ползучести. Известно [1], что формирование структуры сплава, получаемого методом направленной кристаллизации, происходит в твердо-жидкой области. Эта область представляет собою динамическую пористую среду, где твердая фаза представлена растущими дендритами, промежутки между которыми заполнены жидкой фазой расплава. Естественно предположить, что перекрывание дендритов (особенно их вторичных ветвей) может привести к тому, что последующее затвердевание расплава приведет к его усадке с формированием внутренних напряжений и микропор. В свою очередь твердо-жидкая зона кристаллизации формируется за счет неустойчивости фронта кристаллизации, обусловленной концентрационным переохлаждением, а также ликвацией компонентов расплава. Причиной, вызывающей ликвацию, является спинодальный распад жидкого расплава, происходящий за счет "глубокого" внедрения системы (расплава) в метастабильную или даже в лабильную область в ходе высокоскоростного (высокоградиентного) охлаждения. Таким образом, возникает математический объект с несколькими "вложенными" друг в друга частными (локальными) математическими моделями. В этом математическом объекте должно быть представлено взаимовлияние нескольких процессов, а именно процессов разного временного и пространственного масштабов.

Сложность задач теоретического материаловедения отмечали многие специалисты. Так, Каблов Е.Н. в монографии [1] (стр. 300) при рассмотрении процесса направленной кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов отмечает:

”Описание морфологии фазовой границы с учетом возникающих нестабильностей весьма затруднительно даже для однофазных сплавов”. Того же мнения придерживаются Лякишев Н.П. и Бурханов Г.С. ([2], стр. 140): ” До настоящего времени нет достаточно полной теории кристаллизации эвтектических сплавов, объясняющей образование эвтектических структур разных типов”. Согласно [2] первая попытка объяснения механизма образования пластинчатой эвтектики была предпринята Тамманом, а Фогель предположил, что обе фазы растут одновременно, и при этом их общие поверхности раздела должны быть перпендикулярны к поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. По вопросу образования различных структур при кристаллизации из растворов и расплавов уже к 1938 году был накоплен большой экспериментальный материал, включая описание знаменитых структур Лизеганга, а также попытки построения теории подобного типа явлений, рассмотренные в монографии Шемякина Ф.М. и Михалева П.Ф. [3]. Согласно [3] в 1926 году впервые Вульфом Г.В. было предложено формирование кристаллической структуры сплава эвтектического состава рассматривать как неустойчивый процесс, сопровождающийся поочередным образованием кристаллитов то одного, то другого компонента. Таким образом, данная проблема поставлена давно, а к ее решению применялись все имеющиеся в наличии средства. Так, интересно отметить, что для описания чередования колец, образующихся при кристаллизации осадка из раствора, (структур Лизеганга) Сюзанной Вейль (1931 г.) было предложено использовать формулы, следующие из квантовой механики, где номер кольца является аналогом квантового числа. При этом получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов [3].

В настоящее время можно считать установленным что

сложные структуры, возникающие при кристаллизации, например, сплавов, являются следствием развития тех или иных неустойчивостей в процессе фазового перехода. Однако возможных причин возникновения неустойчивостей достаточно много и, как показывают экспериментальные исследования, могут реализоваться различные варианты их развития. Не претендуя на полноту, можно перечислить следующие возможности, оставляющие приоритет в развитии неустойчивости фазового перехода за:

- 1) концентрационным переохлаждением;
- 2) конвективными течениями, деформирующими температурное поле (гравитационная и термокапиллярная конвекция);
- 3) фазовым расслоением.

Кроме того, определенный вклад дают упругие свойства твердой фазы [2] (один из примеров - эпитаксиальная кристаллизация на подложках [4, 5]) и тонкое строение фазовой границы (атомарно-гладкая или диффузная поверхности [1], стр. 298), а также адсорбционные явления [6]. Адсорбционные явления определяют поверхностную энергию (поверхностное натяжение), смачивание, растекание и, тем самым, могут быть причиной термокапиллярной конвекции [7-9]. Тем не менее, приходится констатировать, что в настоящее время не существует общего подхода к описанию всего многообразия структур, возникающих при формировании твердой фазы из расплава или раствора, которые являются следствием неустойчивости процессов, сопровождающих фазовый переход. Материаловедение в целом достигло значительных успехов, особенно прикладное, но дальнейшее развитие этой области науки, определяющее во многом технический прогресс, в частности в области нанотехнологий, требует постановки и решения задач теории динамики фазовых переходов с учетом

неустойчивостей различного характера.

В то же время следует отметить, что в теории динамики фазовых переходов и математического моделирования процессов кристаллизации имеются определенные успехи [10]. Так, например, в [11] при моделировании процесса кристаллизации в рамках концепции фазового поля получено решение для распределения температуры в области фазового перехода, имеющее пилообразную форму. Этот результат коррелирует с качественным описанием авторами [2] автоколебательной кристаллизации, возникающей за счет колебаний скорости кристаллизации и приводящей к полосчатой неоднородности сплава. Сопоставление этих теоретических и экспериментальных результатов позволяет предположить, что колебания температуры в зоне фазового перехода связаны с колебаниями теплоотода, которые, в свою очередь, порождают колебания скорости кристаллизации. Ряд теоретических результатов, полученных методами математического моделирования, связанных с необходимостью введения в рассмотрение промежуточного агрегатного состояния и его интерпретации в виде цуга волн, формулировки задач, описывающих течения Хилле-Шоу (задача Лейбензона) [11,17], находит свои аналогии в качественном описании формирования структур при кристаллизации сплавов. По-видимому, существуют глубокие аналогии между стратифицированной областью в расплаве перед фронтом кристаллизации и описанием путей диффузии компонентов расплава при формировании различных структур при направленной кристаллизации эвтектик [2]. Однако эти предположения могут быть проверены только при наличии обобщенной математической модели, в которой присутствуют блоки, представляющие соответствующие процессы, и взрезервированы параметры, которые могут быть оценены по результатам эксперимента. Причем эта оценка может

проводиться, исходя из данных независимых экспериментов или исходя из результатов верификации математической модели, т.е. в форме обратной задачи, когда параметры оцениваются путем сопоставления результатов технологического и вычислительного экспериментов. Таким образом, основная задача, которая ставится перед исследователями в области материаловедения, - это установление причин, порождающих формирование структурных особенностей твердой фазы. В свою очередь, это установление причин может быть достигнуто средствами математической реконструкции технологического объекта, когда исходная физическая картина процесса принимается в качестве гипотезы, и на основе которой разрабатывается математическая модель. Качественная верификация математической модели, позволяет оценить принятые гипотетические положения. Подобного типа задача, поставленная в [12 - 14], в одномерном случае дала верную качественную картину эволюции твердожидкой области кристаллизации [16].

**Построение реконструкции процесса направленной кристаллизации** Для разработки математического объекта, представляющего собою реконструкцию процесса направленной кристаллизации, в работе на первом шаге использована модифицированная модель пористой среды Био [20] для описания твердо-жидкой зоны. Для представления процессов ликвации использована модель спиnodального распада Кана-Хилларда с учетом конвекции [22], [23]. В качестве модельного сплава на первом шаге выбран эвтектический сплав, не дающий твердых растворов. На следующем шаге предполагается уточнить модель для сплавов, дающих твердые растворы, поэтому в модели отражены некоторые черты этих сплавов. Комплексная математическая модель описывает формирование межфазных границ, а переменными модели являются концентрация одного из компонентов

двухкомпонентного сплава (содержащего компоненты  $A$  и  $B$ ), температура, скорость роста твердой фазы (скорость кристаллизации), "усадка" - изменение объема при изменении состава жидкой фазы и фазовом переходе, скорость конвекции в жидкой фазе. Модель включает законы сохранения массы, импульса в жидкой фазе и полного импульса (для жидкой и твердой фаз). Поскольку изменения масс твердой и жидкой фаз в процессе формирования дендритной структуры твердой фазы и гидродинамической структуры жидкой фазы определяются процессами тепло- и массопереноса, проходящими в диффузионном слое, модель дополняется соответствующими уравнениями: модифицированным уравнением Кана-Хилларда [22, 23] и уравнением теплопереноса, как обобщением задачи Стефана (задачи с подвижной границей [18]). Неизотермическая модификация модели Кана-Хилларда, предложенная в [10, 12], позволила отразить следующие эффекты: процесс кристаллизации и обратный процесс плавления приводят к изменению температуры и, в то же время, изменение температуры приводит к изменению протекания этих процессов, как в отношении скорости, так и в отношении состава и структуры сплава. Равновесный фазовый переход реализуется при одной температуре - температуре плавления, но неравновесный фазовый переход может происходить при температурах, которые определяются глубиной внедрения в метастабильную или лабильную области. Это обстоятельство приводит к необходимости включить в модель Кана-Хилларда параметры пористой среды, зависящие от температуры, и возникает ситуация, когда оба уравнения тепломассопереноса в модели описывают взаимообусловленные процессы. Предложенная в [10], [12] модификация модели Кана-Хилларда включает конвективную составляющую потока с учетом теплопереноса. Введение этого члена аналогично введению источника или стока (для продуктов и реагентов)

в параболическое уравнение при описании неконсервативных систем, например, систем с химическими реакциями. Таким образом, в комплексной модели представлена структура переходной зоны фронта кристаллизации от жидкой к твердой фазе. Эта структура включает внешний вязкий слой (гидродинамический слой Прандтля) и диффузионный слой тепломассопереноса (слой Нернста). Для конденсированных систем толщина слоя Нернста на три порядка меньше слоя Прандтля и в нем законы тепломассопереноса можно принять линейными (законы Фика и Фурье). На границе диффузионного слоя вблизи твердой фазы происходит резкое изменение объема при переходе от жидкой к твердой фазе. Возникающий при этом поток объема приводит к необходимости учета упругих сил, который может быть сделан в рамках механики сплошной среды. Данная конструкция модели является "открытой" и в ней могут быть представлены и другие процессы, происходящие на границе твердой и жидкой фаз, рассматриваемой на атомном уровне. В этом случае комплексная модель предполагает возможность введения модели двойного электрического слоя с соответствующей структурой в виде плотной и диффузной частей, моделей кинетики адсорбции и десорбции и т.д.

В одномерном случае модель представлена системой дифференциальных уравнений в виде объединения трех подсистем, выделенных ниже квадратными скобками

$$\left[ \begin{array}{l} u_t = w^s, \quad v_t = w, \\ \varrho(w^s)_t + \varrho^l w_t = \left[ (\lambda + 2\mu)u_x - \alpha^2 M v_x \right]_x + \varrho g, \\ \varrho^l (w^s)_t + \varrho_{add} w_t = -Dw + \left[ \alpha M u_x + M v_x \right]_x + \varrho^l g, \end{array} \right.$$

$$\left[ (\varrho^l)_t + (\varrho^l w)_x + \varrho^s (w^s)_x = 0 \right.$$

(1)



$$\left[ \begin{array}{l} c_t + w(c - c_{kr})c_x = \left[ M_D \left( F(c, T) + u_x^2 \partial_c (\lambda + 2\mu) - \right. \right. \\ \left. \left. - \varepsilon^2 (F_1(c, T)c_x)_x + \varepsilon^4 (F_2(c, T)c_{xx})_{xx} \right) \right]_x, \\ (T + \kappa c)_t = D_0 T_{xx}, \end{array} \right.$$

Эволюция этой системы, как кристаллизующегося сплава, описывает процессы в диффузионном слое и слое Прандтля в безразмерных переменных:  $c$ ,  $T$ ,  $w^l$ ,  $w^s$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $z$ ; здесь  $c$  - мольная концентрация компонента  $B$  двойного расплава (компонента кристаллизующегося в данной области фазовой диаграммы),  $T$  - температура,  $w^l$ - скорость в жидкой фазе,  $w^s$  - средняя скорость роста твердой фазы (осредненная скорость локальных фронтов),  $u$ - осредненное смещение твердой фазы,  $w = w^l - w^s$ - скорость конвекции,  $v$ - осредненное фиктивное смещения жидкости (относительно твердой фазы);  $z$ - усадка. Первая подсистема представляет собою модель распространения возмущений (волн) в пористом "каркасе", заполненном жидкостью (упрощенный вариант модели Био). Вторая подсистема состоит из одного уравнения - уравнения неразрывности для среды, и управляет эволюцией усадки. Третья подсистема является моделью Кана-Хилларда с конвекцией, дополненная уравнением теплопродукции и теплопереноса, и описывает образование и рост зародышей Гиббса. Для описания процессов в слое Прандтля использованы уравнения механики сплошной среды. Для описания диффузионных и тепловых процессов используется подход теории Кана-Хилларда с учетом гидродинамических процессов и упруго-пластичного состояния твердой фазы. Модель содержит ряд безразмерных параметров. Модуль упругости твердой фазы  $\Lambda = \lambda + 2\mu$  предполагается некоторой функцией от температуры и концентрации  $\Lambda = \Lambda(c, T)$  (зависимость от концентрации предполагает, что впоследствии в модели твердая фаза может рассматриваться как твердый раствор). Другие параметры модели имеют следующий физический смысл:  $M$ -

подвижность (или текучесть) жидкости;  $\alpha^2$ - величина, обратная времени релаксации текучести (оценивается  $\alpha \sim 10^{-3}$  );  $g$ - ускорение свободного падения;  $D$ - коэффициент межфазного трения (удельная сила межфазного трения) оценивается соотношением  $D = \Gamma_1((1 - y(c)))^{-2/3}$ , где  $(1 - y(c))^{-2/3}$  есть оценка поверхности твердой фазы твердо-жидкой области, а  $\Gamma_1$ - подбираемый параметр, отражает вклад поверхностной вязкости и усредненную шероховатость твердо-жидкой области как некоторый коэффициент формы растущих дендритов;  $M_D$ - диффузионная подвижность компонента  $B$  (принята оценка  $M_D = 1/T$  );  $\kappa$ - отношение энтальпии плавления к теплоемкости твердой фазы при постоянной давлении; в качестве условия нормировки принято  $\rho^s = \rho_B = 1$  .

Функции  $F$  и параметры  $c_{cr}$  и  $c_*$  определяются следующим образом. Функция  $F$  задает устойчивые, метастабильные и лабильные состояния системы расплав - сплав в зависимости от состава и температуры, т.е. определяется диаграммой состояния сплава, и в общем виде может быть аппроксимирована кубическим полиномом по  $c$  при фиксированной температуре  $F = (c - c^-(T))(c - c_{cr}(T))(c - c^+(T))$ , кластерного типа, т.е.  $c^+(T) = c_{cr}(T) = c^-(T)$  -начиная с некоторого  $T \geq T_*$  и  $c^+(T) > c^-(T)$  для  $0 \leq T \leq T_*$ , где  $c_{cr}(T) = (c^+(T) + c^-(T))/2$ .

Функция  $F_1$  в модели определена как вязкость и на первом шаге принята постоянной. Строение межфазной границы на атомном уровне характеризует функция  $F_2$ , учитывающая строение двойного электрического слоя и характерную его толщину в виде расстояния экранирования Дебая (на данном этапе исследования в численных экспериментах принята равной нулю).

Кроме того, модель дополняется соотношениями, которые следуют из физической постановки задачи. Переменная  $z$  определяется соотношением  $z = (V - V^s - V^l)/V$  , где  $V$ - общий исходный объем расплава,  $V^s$  и  $V^l$ - текущие объемы твердой и жидкой фаз. Концентрация  $c$  определяется как

молярная доля в расплаве кристаллизующегося компонента ( $B$ ):  $c = (m_B^s/M_B)/(m^l/M^l)$ , где  $M_A$  и  $M_B$  - атомные массы компонентов  $A$  и  $B$ ,  $M^l$  - усредненная атомная масса расплава,  $M^l = (1 - c)M_A + cM_B$ . Параметры  $q$ ,  $Q$  и  $R$ , определяемые соотношениями  $q = m_A/m_B$  (соотношение масс компонентов в сплаве),  $Q = M_A/M_B$  (отношение атомных масс компонентов),  $R = m_B/(\rho^s V)$ , являются постоянными. Введение дополнительной переменной  $y$  в форме соотношения  $y = m_B^l/m_B$ , которая характеризует обеднение расплава кристаллизующимся компонентом  $B$  и которая может быть выражена через концентрацию в виде

$$y(c) = \frac{qc}{(1-c)Q}, \Rightarrow \varrho^l(c, z) = \frac{q + y(c)}{1 - z - R(1 - y(c))} R, \quad (2)$$

где  $\varrho^l$  - плотность жидкой фазы компонента  $B$ . В модели присутствует величина  $\varrho_{add}$  - добавленная плотность, т.е. увеличение плотности твердой фазы по сравнению с жидкой, и которая также связана с усадкой. Для этой величины необходимо задать оценочное соотношение

$$\varrho_{add} = \frac{\beta \zeta(z) \varrho^l}{(1 - y(c))^{1/3}}, \quad (3)$$

включающее подбираемый параметр  $\beta$ , функция  $\zeta(z)$  должна быть выбрана, исходя из специфики задачи, как правило, достаточно малой при малых  $z$ . Функция  $\varrho$  в модели представляет собою среднюю плотность системы.

**Численный анализ одномерной модели процессов направленной кристаллизации** Для тестирования возможностей модели ниже представлены результаты численного расчета ее одномерной реализации, полученные Ю. Г. Рыковым и Н. А. Зайцевым [10] (Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН). За основу для численного расчета был взят процесс типа кристаллизации олова в расплаве олова

и свинца при резком понижении температуры. Результаты вычислительных экспериментов проиллюстрированы на рис. 1-3, где пространственная переменная  $x$  направлена вверх, ось времени направлена вправо по горизонтали.

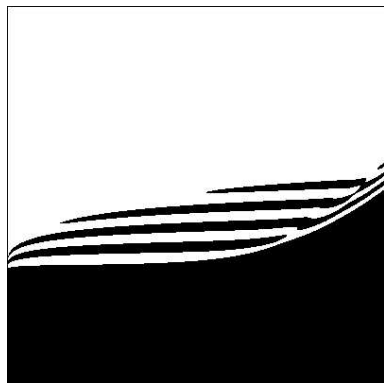


Рис.1

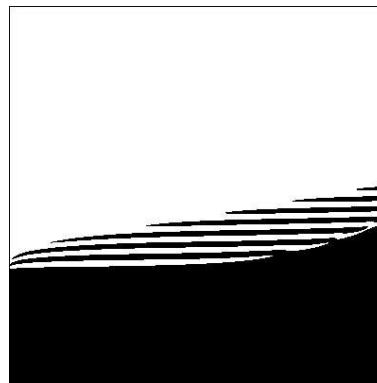


Рис.2

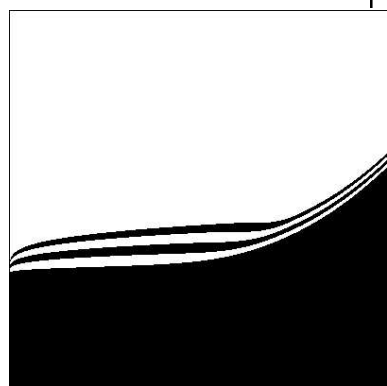


Рис.3

На рис. 1 представлена эволюция твердо-жидкой области кристаллизации. Перед фронтом растущей твердой макрофазы происходит образование зародышевого кристалла, который с течением времени увеличивается в размере. Через некоторое время перед этим первым растущим зародышем образуется второй (практически сразу), третий и т.д. На начальных временах эти зародыши растут ускоренно. Этот ускоренный рост связан с "реализацией" пересыщения, формирующегося перед фронтом растущей твердой макрофазы. "Снятие" относительно высокого пересыщения приводит к тому, что рост макрофазы и первого зародыша становится близким к изотермической перегонке, рост макрофазы дополнительно обеспечивается за счет расплавления зародыша со стороны макрофазы.

Размер зародыша меняется слабо за счет роста со стороны расплава. Процесс кристаллизации происходит в данном случае как формирование "перемежающейся" периодической структуры, где чередуются твердая и жидкая фазы. Некоторое время данный процесс стабилизируется, но затем по мере роста твердой макрофазы и числа зародышевых кристаллов перед фронтом кристаллизации макрофазы происходит полная "перекачка" первого зародыша в макрофазу через фазу расплава. При этом зона жидкой фазы между макрофазой и зародышевым кристаллом утоньшается. Поведение второго зародыша в данном вычислительном эксперименте (рис. 1) отличается от поведения первого: полной "перекачки" в макрофазу не происходит, размер зародыша становится минимальным и, в то же время, процессы его расплавления со стороны макрофазы и кристаллизации со стороны расплава сбалансированы (квазистационарное состояние). На третьем зародыше начинает проявляться другая тенденция: происходит его срастание с четвертым зародышем. Это срастание имеет общие черты с коагуляцией, спеканием и тем механизмом, который постулировался А.Н. Колмогоровым в теории статистической кристаллизации [9]. На рис. 2 проиллюстрирована иная ситуация. Здесь срастание первых зародышевых кристаллов и макрофазы по типу коагуляционного слипания происходит при одновременном росте и макрофазы, и зародышей. Такое подрастание макрофазы с технологической точки зрения может интерпретироваться как формирование зернистой структуры сплава. Системы, представленные на этих рисунках, различаются параметром  $\kappa$  :  $\kappa_1 < \kappa_2$ , (рис. 1:  $\kappa_1$  ; рис. 2:  $\kappa_1$  ). Этот параметр задает относительное значение теплопродукции при кристаллизации сплава. Увеличение теплопродукции (рис.2) при тех же граничных условиях приводит к тому, что число зародышевых кристаллов перед фронтом кристаллизации макрофазы становится больше, сами кристаллы - меньше, а прослойки расплава - тоньше. Этот

эффект является, по-видимому, результатом больших локальных градиентов температуры, формирующихся при расплавлении и кристаллизации зародышевых кристаллов, соответственно, со стороны макрофазы или ранее образовавшихся зародышей и со стороны расплава. Сравнение рис.1 и рис.2 также показывает, что увеличение теплопродукции приводит к меньшей скорости роста макрофазы. Снижение интенсивности отвода теплоты от кристаллизующегося сплава при той же теплопродукции  $\kappa_3 = \kappa_1$ , проиллюстрировано на рис. 3. На первый взгляд парадоксальным кажется тот факт, что скорость роста макрофазы в условиях вычислительного эксперимента, представленного на рис. 3, в конечном счете, оказывается больше, чем в условиях эксперимента, представленного на рис. 1. В случае, проиллюстрированном на рис. 3, большая часть внутренней энергии расплава отводится в форме теплоты, чем в случае, проиллюстрированном на рис. 1, поскольку часть внутренней энергии расплава может "удерживаться" в сплаве в форме поверхностной энергии и энергии внутренних напряжений. Меньшая интенсивность теплоотвода способствует формированию структуры сплава в меньшей степени отличной от равновесной, что способствует отводу большей части внутренней энергии в виде теплоты, а поэтому и большей скорости кристаллизации макрофазы. Результаты тестовых вычислительных экспериментов показали, что баланс конвективного и диффузионного членов порождает модулированную волну образования зародышей, что принципиально отличает данный механизм спинодального распада от классического, дающего периодическое решение в модели Кана-Хилларда. Поведение функции усадки свидетельствует о наличии конкуренции между отдельными образованиями твердой фазы (макрофазой, отдельными ее участками, зародышами, сросшимися зародышами, образующими кластероподобную конфигурацию) за компоненты

расплава. Эта конкуренция задает, как мы предполагаем, различные структурные особенности сплавов.

## Формулировка двумерной модели

Рассматривается процесс кристаллизации олова в расплаве олова и свинца при резком понижении температуры.

### 1.1. Система уравнений в частных производных

Введем следующие обозначения:

$c$  - мольная концентрация  $Sn$  в жидкой фазе,

$z$  - усадка,

$\overline{w}^l$  - вектор скорости в жидкой фазе,

$\overline{w}^l$  - вектор осредненного смещения твердой фазы,

$\overline{w}^s$  - вектор средней скорости нарастания твердой фазы (осредненная скорость микрофронтов),

Обозначим  $\overline{w}^s - \overline{w}^l = \overline{w}$  - вектор осредненного фиктивного смещения жидкости относительно твердой фазы,

$T$  - температура.

Тогда система двумерных уравнений может быть записана в следующем виде:

**(Примечание:** указанные ниже параметры модели, которые включают как характеристические константы модели, так и форму основных функций, рассматриваются как базовые; эти

параметры определены на основе одномерных расчетов.)

$$\begin{aligned} (u_{s1})_t &= w_{s1}, & (u_{s2})_t &= w_{s2}, \\ (u_1)_t &= w_1, & (u_2)_t &= w_2, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \varrho(w_{s1})_t + \varrho_l(w_1)_t &= [(\lambda(c, T) + 2\mu(c, T) + \alpha^2 M(T))(u_{s1})_x + \\ &+ (\lambda(c, T) + \alpha^2 M(T))(u_{s2})_y + \alpha M(T)((u_1)_x + (u_2)_y)]_x + [\mu(c, T)((u_{s1})_y + (u_{s2})_x)]_y \\ \varrho(w_{s2})_t + \varrho_l(w_2)_t - \varrho g &= [\mu(c, T)((u_{s1})_y + (u_{s2})_x)]_x + (\lambda(c, T) + \alpha^2 M(T))(u_{s1})_y \\ &+ [(\lambda(c, T) + 2\mu(c, T) + \alpha^2 M(T))(u_{s2})_y + \alpha M(T)((u_1)_x + (u_2)_y)]_y \\ \varrho_l(w_{s1})_t + \varrho_{add}\varrho_l(w_1)_t &= -D(c, T)w_1 + \\ &+ [M(T)(\alpha((u_{s1})_x + (u_{s2})_y) + (u_1)_x + (u_2)_y))]_x, \\ \varrho_l(w_{s2})_t + \varrho_{add}\varrho_l(w_2)_t - \varrho_l g &= -D(c, T)w_2 + \\ &+ [M(T)(\alpha((u_{s1})_x + (u_{s2})_y) + (u_1)_x + (u_2)_y))]_y, \end{aligned}$$

$$(\varrho_l)_t + (\varrho_l w_1)_x + (\varrho_l w_2)_y + \varrho_s(w_{s1})_x + \varrho_s(w_{s2})_y = 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} c_t + w_1 \cdot f(c, T)_x + w_2 \cdot f(c, T)_y &= \left\{ M_D(T) \left[ F(c, T) - \varepsilon^2 (F_1^x(c, \bar{u}_s, T) c_x)_x - \right. \right. \\ &\left. \left. - \varepsilon^2 (F_1^y(c, \bar{u}_s, T) c_y)_y + \varepsilon_{el} \frac{\partial}{\partial c} E_{el} + \varepsilon^6 \Delta^{(6)} \right]_x \right\}_x + \\ &+ \left\{ M_D(T) \left[ F(c, T) - \varepsilon^2 (F_1^x(c, \bar{u}_s, T) c_x)_x - \right. \right. \\ &\left. \left. - \varepsilon^2 (F_1^y(c, \bar{u}_s, T) c_y)_y + \varepsilon_{el} \frac{\partial}{\partial c} E_{el} + \varepsilon^6 \Delta^{(6)} \right]_y \right\}_y + \end{aligned}$$

$$(T + \kappa c)_t = D_0(T_{xx} + T_{yy})$$



где

$$\begin{aligned}
 E_{el} &= (\lambda(c, T) + \alpha^2 M(T)) \left( (u_{s1})_x + (u_{s2})_y \right)^2 - \\
 &- \alpha M(T) \left[ (u_1 - u_{s1})_x + (u_2 - u_{s2})_y \right] \left( (u_{s1})_x + (u_{s2})_y \right) + \\
 &+ 2\mu(c, T) \left[ ((u_{s1})_x)^2 + \frac{1}{2} \left( (u_{s1})_y + (u_{s2})_x \right)^2 + ((u_{s2})_y)^2 \right], \\
 \Delta^{(6)} &= (F_2^x(c, \bar{u}_s, T) c_{xx})_{xx} + (F_2^y(c, \bar{u}_s, T) c_{yy})_{yy}
 \end{aligned}$$

## 1.2. Краевые условия

Система уравнений (1.1) является системой уравнений в частных производных и, следовательно, требует задания начально-краевых условий. Кратко опишем общие краевые условия. Их окончательный выбор должен определиться в ходе будущих численных экспериментов.

Выписанную выше систему уравнений будем решать в координатах  $(x, y)$  в прямоугольнике  $\Pi = [0, 1] \times [0, 2]$  со следующими начально-краевыми условиями.

Для вектор-функции  $\bar{u}$  и  $\bar{w}$  начальные условия:  $\bar{u}_s(0, x, y) = \bar{u}(0, x, y) = 0$ , что соответствует  $\bar{w}_s(0, x, y) = \bar{w}(0, x, y) = 0$ .

Из результатов одномерного моделирования следуют следующие граничные условия:

при  $x = 0$  и  $y = 0$ , т.е. слева и снизу  $\bar{u}_s = \bar{w}_s = 0$

при  $x = 1$  и  $y = 2$ , т.е. справа и сверху  $\partial_n \bar{u}_s = \partial_n \bar{w}_s = 0$ .

Что касается относительных смещений и скоростей, то на всех четырех границах  $\partial_n \bar{u} = \partial_n \bar{w} = 0$ .

В то же время из здравого смысла следует, что на всех границах должно быть выполнено условие непротекания. Поэтому граничные условия могут быть модифицированы следующим образом:

при  $x = 0$  и  $x = 1$ , т.е. слева и справа

$$u_x = w_x = (u_s)_x = (w_s)_x = \partial_x u_y = \partial_x w_y = \partial_x u_{sy} = \partial_x w_{sy} = 0;$$

при  $y = 0$  и  $y = 2$ , т.е. снизу и сверху

$$u_y = w_y = (u_s)_y = (w_s)_y = \partial_y u_x = \partial_y w_x = \partial_y u_{sx} = \partial_y w_{sx} = 0;$$

Переходя от буквенного обозначения осей к цифровому, получим:

при  $x = 0$  и  $x = 1$ , т.е. слева и справа

$$u_1 = w_1 = u_{s1} = w_{s1} = \partial_x u_2 = \partial_x w_2 = \partial_x u_{s2} = \partial_x w_{s2} = 0;$$

при  $y = 0$  и  $y = 2$ , т.е. снизу и сверху

$$u_2 = w_2 = u_{s2} = w_{s2} = \partial_y u_1 = \partial_y w_1 = \partial_y u_{s1} = \partial_y w_{s1} = 0;$$

**Усадка**  $z$ . Начально-краевые условия:

$$z(0, x, y) = 0, \quad \partial_n z|_{\partial\Pi} = 0.$$

**Концентрация**  $c$ . Начальные условия:  $c(0, x, y) = c^-$  при  $(x, y) \in (x_{z1}, x_{z2}) \times (0, y_z)$ ,  $x_{z1} = 1/3$ ,  $x_{z2} = 2/3$ ,  $y_z = 1/3$ ; в остальной области  $c(o, x, y) = c_{cr}(T_{int})$ ,  $T_{int} = 300$ . Краевые условия:

$$\partial_n c|_{\partial\Pi} = 0, \quad \partial_n \mu^*|_{\partial\Pi} = 0,$$

$$\mu^* = F(c, T) - \varepsilon^2 (F_1^x(c, \bar{u}_s, T) c_x)_x - \varepsilon^2 (F_1^y(c, \bar{u}_s, T) c_y)_y + \varepsilon_{el} \frac{\partial}{\partial c} E_{el}$$

$$\frac{\partial}{\partial c} E_{el} = \frac{\partial \lambda}{\partial c} \left( (u_{s1})_x + (u_{s2})_y \right)^2 + \frac{\partial \mu}{\partial c} \left[ 2 \left( (u_{s1})_x \right)^2 + \left( (u_{s1})_y + (u_{s2})_x \right)^2 + 2 \left( (u_{s2})_y \right)^2 \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial c} \lambda(c, T) = 20(c^+(T) + c^-(T)), \quad \frac{\partial}{\partial c} \mu(c, T) = (c^+(T) + c^-(T)).$$

Т.е. при  $x = 0$  и  $x = 1$  второе условие имеет вид:

$$\partial_x F(c, T) - \varepsilon^2 vis c_{xxx} - \varepsilon^2 c_{xyy} + \varepsilon_{el} \partial_x \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial c} \left( (u_{s1})_x + (u_{s2})_y \right)^2 \right] +$$

$$+\varepsilon_{el} \frac{\partial \mu}{\partial c} \left[ 2((u_{s1})_x)^2 + ((u_{s1})_y + (u_{s2})_x)^2 + 2((u_{s2})_y)^2 \right] = 0,$$

где при  $T \leq T_0$

$$\partial_x F(c, T) = (\partial_x c - \frac{dc^-}{dT} \partial_x T)(c - c_{cr})(c - c^+) +$$

$$+(c - c^-)(\partial_x c - \frac{dc_{cr}}{dT} \partial_x T)(c - c^+) + (c - c^-)(c - c_{cr})(\partial_x c - \frac{dc^+}{dT} \partial_x T)$$

при  $T > T_0$

$$\partial_x F(c, T) = 3(c - c_{cr})^2 (\partial_x c - \frac{dc_{cr}}{dT} \partial_x T)$$

где

$$\frac{dc^\pm}{dT} = m \frac{1}{\sqrt{\beta_{clus}^2 - 4\alpha_{clus}(\gamma_{clus} - T)}}$$

$$\frac{dc_{cr}}{dT} = \frac{c_0 = c_{mid}}{T_0 - T_{min}}$$

Аналогично, при  $y = 0$  и  $y = 2$  второе граничное условие для  $c$  имеет вид:

$$\partial_y \mu^* = 0.$$

**Температура  $T$ .** Начальные условия:  $T(0, x, y) = T_{min} + (T_{max} - T_{min})y/y_{end}$ ,  $y_{end} = 2$ . Краевые условия:

$$T(t, 0, y) = T(t, 1, y) = T_{min} + (T_{max} - T_{min})/(\theta t + 1), \quad \partial_n T|_{y=0, y=y_{end}} = 0,$$

где  $T_{min} = 233.15K$ ,  $T_{max} = 456.15K$ ,  $\theta = 100$  является некоторым параметром скорости остывания.

**Результаты вычислительного эксперимента в двумерном случае.**

Напомним величины и вид параметров и функций в системе (??) определялись, исходя из физического и производственного опыта и численных экспериментов. Приведенные ниже значения этих параметров (см. [10]) будут играть для нас роль базовых, опорных значений. В двумерном случае результаты

вычислительного эксперимента (выполненные Зайцевым Н.А., Рыковым Ю.Г. и Лысовым В. в ИПМ им. М.В.Келдыша) представлены на рис. 1(а-г) и 2(а-г) и иллюстрируют сложную динамику процесса кристаллизации (методическая основа расчетов представлена в [16]). Для тестирования математической модели кристаллизации (система уравнений (1) в [12]), основным параметрам, исходя из их физического смысла, были присвоены следующие безразмерные значения:  $\varrho = 6,73$ ;  $R = 0,74$ ;  $q = 0,25$ ;  $Q = 1,75$ ;  $M = 6,2$ ;  $\alpha = 1 \times 10^{-3}$ ;  $g = 0$ ;  $\varrho^s = 1$ ;

$D_0 = 1$ ;  $\kappa = 7,2$ ;  $\varepsilon = 1 \times 10^{-4}$ ;  $F_2(x, y) \equiv 0$ ;  $F_1(x, y) = 1 \times 10^3$ . На рис. 1(а,b,c) представлена ситуация, когда

поверхностное натяжение не имеет анизотропии, т.е. химический потенциал представлен в виде:  $\mu^* = F(c, T) + \varepsilon^2 \Delta c$ .

Функция имеет вид кубического полинома  $F(c, T)$  по  $c$  при фиксированном  $T$ . Напомним определение этой функции:

$$F(c, T) = \begin{cases} (c - c^-)(c - c_{cr})(c^+), & T \leq T_0 \\ (c - c_{cr})^3, & T \geq T_0 \end{cases} \quad \text{где } T_0 = 400K,$$

$c^\pm, c_{cr}$  являются функциями от температуры  $T$ , которые мы опишем ниже  $T_{min} \leq T \leq T_{max}$ ,  $T_{min} = 233,15K$ ,  $T_{max} = 456,15K$ .

Определим три значения концентрации:  $c_{min}$ , которое

фактически будет представлять собой  $c(T_{min})$ ;  $c_{mid}$ , которое

фактически будет представлять собой  $c_{cr}(T_{min})$ ; и некоторое

значение  $c_0$ , которое мы в данном расчете возьмем равным

$c_{mid}$ . Теперь выберем  $c_{min} = 0,04$ ;  $c_{mid} = 0,43$ . Теперь определим

функции  $c^\pm(T)$  как корни уравнения  $T = \alpha_{clust} c^2 + \beta_{clust} c + \gamma_{clust}$ ,

где

$$\alpha_{clust} = \frac{T_{min} - T_0}{(c_{min} - c_0)^2}, \quad \beta_{clust} = -2\alpha_{clus} c_0, \quad \gamma_{clust} = T_0 + \alpha_{clus} c_0^2.$$

Функцию  $c_{cr}(T)$  определим линейным образом. В этом

случае формируется полосчатая неоднородность, которая

затем в силу неустойчивости плоского фронта и развития

процессов перекристаллизации, претерпевает деформацию. Эта деформация эволюционирует до ситуации, которая напоминает переход к равноосной кристаллизации, описанный в [15] (ст. 101). Кроме того, развитие этой ситуации подобно качественному описанию увеличения взаимной разориентации субзерен при кристаллизации монокристаллов в конечной части образца [2] (стр. 66). Определенная аналогия имеется и с процессом кристаллизации эвтектик, когда одна из фаз распадается на отдельные мелкие ячейки ([2], стр. 142). Кроме того, на больших временах вычислительный эксперимент дает картину, которая подобна схемам укрупнения дендритов [15] (ст. 102), описывающих ситуации, когда "расстояние между вторичными ветвями дендритов в полностью затвердевшем слитке намного больше расстояния между ветвями в начальный момент их образования". Подобного типа неустойчивость процесса аналогична той, которая приводит к разбиению тонкой струи на капли при изотропном поверхностном натяжении, имеющем достаточно высокое абсолютное значение. При невысоких значениях изотропного поверхностного натяжения модель, представленная в [12], в двумерном случае описывает процесс кристаллизации, когда формируемая полосчатая неоднородность не подвержена рассмотренным выше деформациям (ввиду простоты иллюстраций они не приводятся).

Как мы отмечали выше, основная задача, которая ставится перед исследователями в области материаловедения, - это установление причин, порождающих формирование структурных особенностей твердой фазы. В свою очередь, это установление причин может быть достигнуто средствами математической реконструкции технологического объекта, когда исходная физическая картина процесса принимается в качестве гипотезы, и на основе которой разрабатывается математическая модель.

Рис. 1(а-г). Развитие процесса кристаллизации во времени

при изотропном поверхностном натяжении кристаллического зародыша (формирование полосчатой неоднородности, переходящей в равноосную кристаллизацию); (а) :  $t = 4$ ; (б) :  $t = 8$ ; (в) :  $t = 18$ ; (г) :  $t = 22$

На рис. 2(а-г) представлены результаты вычислительного эксперимента при анизотропном поверхностном натяжении, т.е. представление химического потенциала  $\mu^* = F(c, T) + \varepsilon^2 \Delta c$  (рис. 1(а-г)) заменено на

$$\mu^* = F(c, T) + \varepsilon^2 \nabla_x \left[ (A^- + (A^+ - A^-) \frac{c - c^-}{c^+ - c^-}) \nabla_x c \right].$$

$A^+ = 1,5E$ ;  $A^- = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 14 \end{pmatrix}$ ;  $E$ - единичная матрица. В этом случае формируемый на начальных временах плоский фронт становится неустойчивым, полосчатая неоднородность деформируется за счет перекристаллизации и выступы на плоском фронте кристаллизации в последующем развиваются в дендритную структуру. Таким образом, в данном вычислительном эксперименте находит подтверждение та физическая модель, в которой постулируется тот факт, что случайное возникновение выступа на плоском фронте кристаллизации и попадание этого выступа в зону переохлажденного расплава приводит к росту дендрита. Однако в этой физической модели [1, 2, 15] не оговаривается роль различий поверхностной энергии на различных гранях зародышевого кристаллита и поэтому может создаться впечатление, что эти различия не существенны. Поскольку при кристаллизации металлов и сплавов такие различия имеют место всегда, то им при описании физической модели возникновения и роста возмущения в виде случайно возникшего выступа не было уделено должного внимания. В то же время вычислительный эксперимент (рис. 2(а-г)) показал, что результаты многочисленных экспериментальных исследований, в

которых изучалось влияние кристаллографической ориентации растущего кристалла на формирование структуры сплава, например, обсуждаемые в [2], могут рассматриваться как доказательство верифицируемости математической модели кристаллизации, предложенной в [12].

Рис. 2(а-г). Развитие процесса кристаллизации во времени при анизотропном поверхностном натяжении кристаллического зародыша (формирование дендритной твердожидкой области); (а) :  $t = 1$ ; (б) :  $t = 2$ ; (в) :  $t = 4$ ; (г) :  $t = 8$ .

В данной работе, на наш взгляд, удалось показать, что разработанная комплексная модель процесса кристаллизации [12] является математической реконструкцией многих экспериментов. Это утверждение можно проиллюстрировать цитатой из [2] (стр. 66). ”Установлено влияние кристаллографической ориентации, скорости вытягивания и состава сплава на формирование преимущественной ориентации роста. При выращивании монокристаллов сплавов W-5 мас.% Re с ориентацией затравки  $\langle 100 \rangle$  переориентации направления роста не происходило вплоть до общей длины 200 мм от затравки в интервале изменения скорости вытягивания 0,5 - 4 мм/мин. ... Монокристаллы того же сплава с ориентацией затравки  $\langle 110 \rangle$  сохраняли заданную ориентацию на расстоянии 40 - 60 мм от затравки при скорости вытягивания не более 0,5 мм/мин. При скорости 4 мм/мин новая ориентация, близкая к  $\langle 100 \rangle$ , возникла уже на расстоянии 20 - 30 мм от затравки”.

Исследования по тестированию и качественной верификации модели показали, что существенное значение для формирования типов определенных структур имеют ряд показателей и параметров модели. К этим показателям, прежде всего, относятся присоединенная масса (или сток объема) [12], анизотропия и абсолютная величина поверхностной энергии

зародыша новой фазы, а также граничные условия, задающие тепловой поток от расплава к охлаждаемой поверхности (кристаллизация по методу Бриджмена). Таким образом, физическая интерпретация результатов вычислительного эксперимента, полученных на двумерной модели, позволяет наметить пути дальнейших исследований с применением метода математической реконструкции. Развиваемый в этой и других работах [12 - 14] метод дает возможность выделить существенные характеристики объекта. Этот метод в сочетании с методом малого параметра позволяет не учитывать несущественные черты процесса, что, в свою очередь, может позволить выделить подобные объекты (построить классификацию), ввести систему критериев подобия (безразмерных параметров модели) и затем упростить теоретическое описание, которое в последующем может быть адаптировано к инженерным приложениям.



## Литература

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). М.: МИСИС, 2001. - 632 с.
2. Лякишев Н.П., Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы. М.: Элиз, 2002. - 312 с.
3. Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф. Физико-химические периодические процессы. М.: АН СССР, 1938. - 183 с.
4. Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Прохоров И.А. Рентгенографическая характеристика микросегрегации в кристаллах. // Труды 6-ой международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос». Обнинск: Физико-энергетический институт им. Ф.И. Лейпунского, 2005. - т. 2. - С. 352 - 361.
5. Matthews J.W., Blaclee A.E. Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations. // J. Crystal Growth, 1974. - v. 27, N 1. - P. 118 - 125.
6. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. - 200 с.
7. Бессонов О.А., Полежаев В.И. Термокапиллярная конвекция в гидродинамической модели метода Чохральского: неустойчивости пространственного течения и колебания температуры. // Труды 6-ой международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос». Обнинск: Физико-энергетический институт им. Ф.И. Лейпунского, 2005. - т. 4. - С. 766 - 775.
8. Никитин Н.В., Никитин С.А., Полежаев В.И. Конвективные неустойчивости в гидродинамической модели Чохральского. // Успехи механики, 2003. - N 4. - С. 3 - 45.

9. Андреев В.К., Захватаев В.Е., Рябицкий Е.А. Термокапиллярная неустойчивость. Новосибирск: Наука, 2000. - 280 с.
10. Радкевич Е.В., Математические вопросы неравновесных процессов//Издат. Тамара Рожковская, Белая книга, т 4(2007), Новосибирск, ISSN 1817-3799
11. Danilov V. G., Omel'yanov G. A., and Radkevich E. V., *Hugoniot-type conditions and weak solutions to the phase field system*// Eur. J. Appl. Math. v.10(1999), pp 55–77.
12. Яковлев Н.Н., Лукашев Е.А., Радкевич Е.В. Проблемы реконструкции процесса направленной кристаллизации. // ДАН РФ, 2008. - т. 421, N 5. - С. 625 - 629.
13. Васильева О.А., Лукашев Е.А., Радкевич Е.В., Яковлев Н.Н. Неизотермическая модель Кана-Хилларда с конвекцией. // Труды международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика С.Т. Кишкина. М.: ВИАМ, 2006. - С. 157 - 160.
14. Яковлев Н.Н., Радкевич Е.В., Лукашев Е.А. Постановка задачи моделирования твердо-жидкой области при кристаллизации двойного эвтектического сплава. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». М.: ФГУП ВИАМ, 2006. - С. 26.
15. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. - 336.
16. Зайцев Н.А., Рыков Ю.Г. Численный расчет одной модели, описывающей кристаллизацию металлов I. Одномерный случай// препринт ИПМ им. М.В.Келдыша, N 72 (2007).
- 17 Danilov V. G., Omel'yanov G. A., and Radkevich E. V., *Asymptotic*

---

*solution of the conserved phase field system in the fast relaxation case*// Eur. J. Appl. Math. v. 9 (1998), pp 1–21.

18 *V. Visintin Models of phase transitions*//, Birkhauser Verlag, Boston (1996)

19 *Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов*// Изв. АН СССР, Сер. мат., 1937. - N 3. - С. 355 - 359.

[20] *M. A. Biot Mechanics of deformation and acoustic propagation in porous media*//J. Appl. Phys. 33(4)(1962), pp. 1482-1498

[21] *Cahn J. W., Hillard J. E. Free energy of a nonuniform system/ Part I: Interfacial free energy*// J. Chemical Physics. — 1958. — 28, т 1. — С. 258–267

[22] *Golovin A. A., Davis S. H., Nepomnyashchy A. A. A convective Cahn-Hilliard model for the formation of facets and corners in crystal growth, // Physical D 118, pp. 202-230 (1998)*

[23] *Watson S. J., Otto F., Rubinstein B. Y., Davis S. H. Coarsening dynamics for the Convective Cahn-Hilliard equation*// Univ. Bonn, Preprint 2003

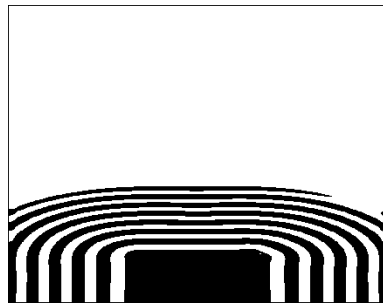


Рис.1а

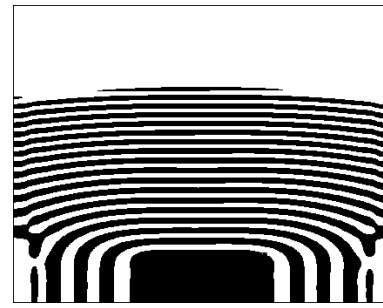


Рис.1б

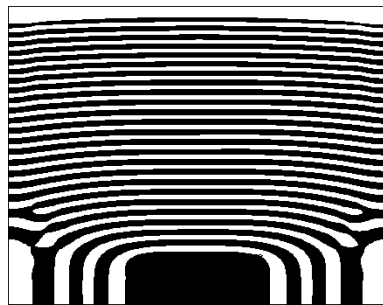


Рис.1в

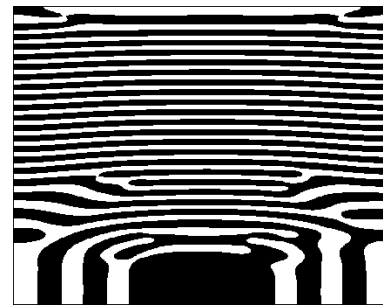


Рис.1г



Рис.2а



Рис.2б



Рис.2в

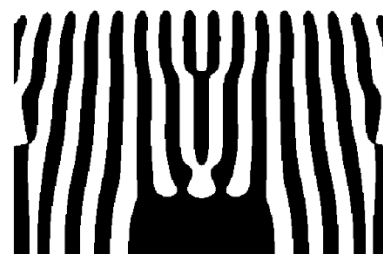


Рис.2г