

На правах рукописи

Галенко Петр Константинович

**Модель высокоскоростного затвердевания в проблеме
неравновесных фазовых переходов**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

**диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук**

Ижевск — 2006

Работа выполнена в Институте космического моделирования при немецком аэрокосмическом центре и на физическом факультете Удмуртского государственного университета.

Научные консультанты: доктор естественных наук,
профессор Дэвид Джоу
доктор естественных наук
профессор Дитер Херлах

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор ? ? ?
доктор физико-математических наук,
профессор ? ? ?
доктор физико-математических наук,
профессор ? ? ?

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф.
Иоффе РАН

Защита состоится «_____» _____ 2006 г. в _____ ч. _____ мин. на заседании Диссертационного совета Д 004.021.01 Физико-технического института УрО РАН по адресу: 426001, г. Ижевск, ул. Кирова, 132.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института УрО РАН.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организации, просьба направлять по указанному адресу в двух экземплярах не позднее, чем за две недели до защиты.

Автореферат разослан «_____» _____ 2006 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор

Титоров Д. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Теория фазовых переходов [1–3] сформулирована для описания эволюции неравновесных систем вблизи от термодинамического равновесия. В течение последних трех десятилетий накоплен обширный экспериментальный материал по высокоскоростным фазовым переходам, из которого следует, что многие метастабильные системы способны претерпевать превращения вдали от термодинамического равновесия, когда нарушаются условия локального равновесия в системе. Например, поведение сложной (пылевой) плазмы протекает в локально-неравновесных условиях [4]; поверхностные осцилляции квантовых кристаллов [5] или кристаллизационные волны в гелие [6] могут быть описаны моделью с релаксацией параметра порядка к локальному равновесию [7]. В настоящее время для описания локально-неравновесных систем в целом используется формализм расширенной термодинамики необратимых процессов [8]. Он устанавливает связь феноменологического и микроскопического описания локально-неравновесных систем. В этой связи существует проблема самосогласованного описания сильно неравновесных фазовых превращений в рамках термодинамической теории необратимых процессов.

Характерным примером фазовых переходов в локально-неравновесных средах является высокоскоростное затвердевание металлических систем и сплавов. В современных экспериментах достигаются переохлаждения до 450 К и скорости роста до 100 м/с [9]. В частности, было установлено, что высокоскоростное затвердевание протекает в условиях, находящихся вдали от локального термодинамического равновесия [10, 11]. При затвердевании глубоко переохлажденной расплава достигаются скорости роста, сопоставимые по величине или превышающие скорость диффузионного распространения компонентов затвердевающей системы. Это обстоятельство указывает на необходимость более полного учета отклонения от локального равновесия в глубоко переохлажденной системе. Поэтому актуальной проблемой физики конденсированных сред и материаловедения является разработка локально-неравновесного подхода к процессам

высокоскоростного затвердевания, который учитывает отклонение от локального равновесия на границе раздела фаз и в поле диффузионного массопереноса компонентов системы. Эта проблема решается в рамках термодинамически согласованного описания неравновесных фазовых превращений.

Целью работы является формулировка модели высокоскоростного затвердевания как частной проблемы неравновесных фазовых переходов, анализ высокоскоростных режимов движения фазовой границы и решение ряда задач формирования кристаллической структуры в металлических системах аналитическими и численными методами.

В работе решали следующие основные задачи:

1. формулировка модели высокоскоростных фазовых превращений в неравновесных системах;
2. формулировка моделей высокоскоростных фазовых превращений с резкой и диффузной фазовой границей для бинарных неизотермических систем;
3. аналитическое исследование высокоскоростных режимов затвердевания для плоской, параболической и параболоидальной фазовых границ;
4. анализ динамических режимов движения и морфологической устойчивости высокоскоростной границы раздела фаз;
5. формулировка модели неравновесного дендритного роста для количественной оценки высокоскоростных режимов затвердевания;
6. численное моделирование высокоскоростного затвердевания для моделей с резкой и диффузными фазовыми границами;
7. сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными по кинетике высокоскоростного затвердевания и кристаллической структуре однокомпонентных и бинарных металлических систем.

Научная новизна

1. Впервые сформулирована самосогласованная модель высокоскоростных неравновесных фазовых переходов на основе термодинамики необратимых процессов.
2. Впервые развита модель высокоскоростного фазового превращения в диффузной границе на основе представления о фазовом поле.

3. Впервые сформулирована проблема высокоскоростного затвердевания как частная проблема высокоскоростных фазовых переходов.
4. Впервые решены задачи высокоскоростного затвердевания для случая, когда скорость движения поверхности раздела “кристалл-жидкость” становится сопоставимой или большей скорости диффузии вещества.
5. Впервые аналитически показано, что при скорости фазовой границы, равной или большей скорости диффузии, наступает бездиффузионное затвердевание в бинарной системе. Этот эффект определен для изотермического и неизотермического затвердевания с плоской и дендритной границами раздела жидкой и твердой фаз.
6. Впервые аналитически найдены квазистационарные формы роста в условиях локально неравновесной диффузии вещества. На основе этих аналитических решений развита модель высокоскоростного роста вершины дендрита в переохлажденном расплаве. Дано объяснение перехода от диффузионно-контролируемого к термически- и кинетически-контролируемому росту кристаллических структур.
7. Разработаны численные алгоритмы и найдены численные решения неизотермического высокоскоростного затвердевания бинарных систем. Показано, что выводы аналитических решений и результаты расчетов по численным моделям удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по затвердеванию металлических систем, включая область высоких значений переохлаждения и скоростей роста кристаллов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается: (а) теоретическими выводами, следующими из положительного значения функции производства энтропии, а также согласованностью проведенного анализа с выводами флуктуационно-диссипативной теоремы; (б) использованием классических апробированных методов решения задач математической физики (метод Лапласа, метод граничного интеграла, метод вариаций, операционный метод, метод функций Грина, метод разделения

переменных, метод возмущений); (с) использованием вычислительных методов, следующих из найденных критериев устойчивости численных схем (например, необходимые условия устойчивости по фон Нейману); (d) удовлетворительным согласованием полученных в работе теоретических результатов с собственными и литературными экспериментальными данными по высокоскоростному затвердеванию металлических систем и расплавов.

Практическое значение работы.

1. Сформулированная и развиваемая модель высокоскоростных неравновесных фазовых переходов в бинарных системах обобщена для решения актуальной проблемы сильно неравновесных превращений в многокомпонентных системах, а также для описания релаксационных явлений или систем с фазовым расслоением, в частности, для спинодального распада в метастабильных жидкостях.
2. Сформулированная модель высокоскоростного затвердевания на основе развиваемой модели фазовых превращений использована для описания затвердевания с плоским фронтом и дендритного затвердевания. Модель может также быть расширена на случай многофазного затвердевания, например, для затвердевания с выделением эвтектик, перитектик, монотектик, интерметаллидов.
3. Полученные результаты позволяют использовать их при разработке экспериментальных технологий получения новых материалов при объемном и поверхностном затвердевании в процессах лазерной и электронной обработки, закалке из жидкого состояния, электромагнитной, электростатической и акустической левитации, сварке и спайке.
4. Разработанные алгоритмы и компьютерные программы численных решений неизотермического затвердевания сплавов могут быть адаптированы для прогнозирования структуры и состава фаз в экспериментальных технологиях.
5. На основе полученных в работе решений показана возможность предсказать механические свойства материалов в зависимости от технологических параметров процесса затвердевания.
6. Сформулированные модели высокоскоростного затвердевания могут

применяться для достижения учебно-научных целей при построении диаграмм формирования микроструктуры сплавов, кинетических и метастабильных фазовых диаграмм бинарных систем.

На защиту выносятся:

- локально-неравновесный формализм для описания высокоскоростных фазовых превращений;
- модели высокоскоростных фазовых переходов;
- модели высокоскоростного затвердевания;
- выводы из аналитических решений моделей высокоскоростного затвердевания (в частности, анализ перехода к бездиффузионному затвердеванию);
- численные алгоритмы и решения задач высокоскоростного затвердевания;
- результаты оригинальных экспериментальных работ по высокоскоростному затвердеванию (методы электромагнитной левитации, лазерной обработки поверхности материалов, высокотемпературной спайки соединений с закалкой).

Выполнение работы. Работа выполнена в Институте космического моделирования при немецком аэрокосмическом центре и на физическом факультете Удмуртского государственного университета (УдГУ) по планам развития Европейского Космического Агенства, образования и науки в УдГУ, в т.ч. проектам *Nonequilibrium multi-phase transformations: eutectic solidification, spinodal decomposition and glass formation* (Grantee: European Space Agency, 2005. ESA AO-2004; Program “Life and Physical Sciences and Applied Research”, ESTEC Project No. MSM-GA/2005-029); *Modellierung dendritischen Wachstums und Fragmentierung von Dendriten in Schmelzen* (Grantee: DFG-Deutsche Forschungsgemeinschaft; Schwerpunktprogramm 1120, Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Schmelzen, 2001. Project No. HE 1601/13); *Non-Equilibrium Solidification, Modelling for Microstructure of Alloys* (Grantee: European Space Agency, 2001. MAP-Project No. A 98/99-023, ESTEC Contract No. 15236/02/NL/SH); *Modeling of Joint Formation in Aluminium Brazing* (Grantee: NSF - National Science Foundation, USA, 2001. Grant No. NSF DMT-9908319); *Undercooling and Demixing of Cu-Co Alloys* (2000, Project of Institut für Raumsimulation, DLR,

51170 Köln, Deutschland); *Partikel-Dynamik während der dendritischen Erstarrung unterkühlter Metallschmelzen* (2000, Project of Institut für Raumsimulation, DLR, 51170 Köln, Deutschland und Ruhr-Universität Bochum); *Dendritic solidification in undercooled melts: theory, modelling and experimental tests* (2000, Grantee: Alexander von Humboldt Foundation, Research Program No. IV RUS 1068584); грантам *Единый подход к описанию фрактальных и дендритных структур: Теория и моделирование* (Грант Министерства общего и специального образования Российской Федерации, 1998, No. 97-0-14.3-13); *Применение модели локально-неравновесного затвердевания к формированию кристаллической структуры в процессе лазерной обработки поверхностей* (Грант Министерства общего и специального образования Российской Федерации, 1998, No. 97-24-7.1-9); *Теоретическое исследование и компьютерное моделирование двухфазной зоны при затвердевании сплавов* (Грант Министерства общего и специального образования Российской Федерации, 1997, No. 97-21); *Исследование высокоскоростных фазовых переходов в неравновесных системах* (Грант Российского Фонда фундаментальных исследований, 1997, No. 97-02-26632); *Моделирование формирования дендритной структуры при затвердевании расплавов* (Гранты Международного научного фонда Сороса, No. H7K000 (1994), No. J5F100 (1995)); *Моделирование формирования кристаллической структуры при высокоскоростных фазовых переходах в металлических сплавах* (Грант Российского Фонда фундаментальных исследований, 1994, No. 94-02-03477-а).

Личный вклад диссертанта: формулировка моделей, постановка общих и конкретных задач, определение методов и путей решения, поиск аналитических и численных решений, анализ теоретических результатов в сопоставлении с данными эксперимента, формулировка основных положений и выводов.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на 41 международных и 16 российских и всесоюзных конференциях, семинарах, школах, симпозиумах и совещаниях: IV Всесоюзной конференции “Проблемы исследования структуры аморфных материалов” (Ижевск, 1992); Российском семинаре “Машинное моделирование структуры

стекол и расплавов” (Новгород, 1992); 8-й Всесоюзной конференции по росту кристаллов (Харьков, 1992); V, VI Международной конференции “Кристаллизация и компьютерные модели” (Ижевск, 1992, 1994); XXXVII Международном семинаре по компьютерному моделированию дефектов структуры и свойств конденсированных сред (Ижевск, 1994); Workshop on parallel processing and its applications in physics, chemistry and material science (Trieste, Italy, 1994); College on Computational Physics (Trieste, Italy, 1995); Российском семинаре “Структурная наследственность в процессах сверхбыстрой закалки из жидкого состояния” (Ижевск, 1995); 2, 3 и 4 Российской университетско-академической научно-практической конференции (Ижевск, 1995, 1997, 1999); Международной конференции “Математические модели нелинейных возбуждений и переноса в конденсированных системах” (Тверь, 1996); IV, IX Conference “Fractals” (Denver, Colorado, USA, 1997; Wien, Austria, 2006); Conference “Mathematics of Heat Transfer” (Bradford, England, 1998); Российской конференции “Моделирование технологий, экспертных и контрольных систем в процессах тепло-массопереноса” (Екатеринбург, 1998); Уральской школе “Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов” (Ижевск, 1998); 5 Международной школе “Хаос-98” (Саратов, 1998); Междисциплинарном семинаре “Фракталы и прикладная синергетика” (Москва, 1999); IX Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2000); 4 Международном форуме “Тепломассоперенос” (Минск, Беларусь, 2000); Annual Meeting “Pattern Formation in Solidification” (Lexington, Kentucky, USA, 2000); 1, 2 und 3 Kolloquium des Schwerpunktprogramm 1120 der DFG “Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Schmelzen” (Physik Zentrum, Bonn, 2000; Bad Honnef, Deutschland, 2004; 2005); 65, 66, 67, 68, 69 Physikertagung und Frühjahrstagung der Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG (Hamburg, 2001; Regensburg, 2002; Dresden, 2003; Regensburg, 2004, Berlin, 2005; Deutschland); Topical DLR Seminar on Materials Research in Space and Microgravity (Köln, Deutschland, 2001, 2002, 2003, 2004); Workshop "Frontiers in Materials Science"(Trieste, Italy; 2001); 22nd Risø International Symposium on Materials Science (Roskilde, Denmark,

2001); 11th and 12th Conference “Rapidly Quenched and Metastable Materials” (Oxford, England, 2002; Jeju, South Korea, 2005); TMS Annual Meetings “Fundamentals of Advanced Materials” (Seattle, Washington, USA, 2002); “Solidification Processes and Microstructures” (Charlotte, North Carolina, USA, 2004); Workshop “Spatiotemporal Chaos” (Trieste, Italy; 2002); 1, 2, 3 Workshops “Erstarrung und Simulation” (Karlsruhe, Deutschland, 2003, 2004, 2005); Всероссийской конференции “Высокопроизводительные вычисления и технологии” (Ижевск, 2003); Scientific Meeting CAESAR (Köln-Bonn, Deutschland, 2003); VI, VII Conferences EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 2003; Prague, Czech Republic, 2005); European Space Agency Meetings on Nonequilibrium Solidification in Space (Noordwijk, Holland, 2003; 2004); Scientific Meeting “Complex Plasmas” (Ringberg, Bayern, Deutschland, 2003); Workshop “Modelling of Phase Transitions and Interface Dynamics Across the Length Scales” (Karlsruhe, 2004); 7th Conference on “Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding” (Aachen, Deutschland, 2004); 3rd Conference “Computational Modeling and Simulation of Materials” (Acireale, Italy, 2004); 4th Conference “Solidification and Gravity” (Miskolc, Hungary, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 69 научных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на ??? странице, содержит ?? рисунков, ??? таблиц, библиографический список состоит из ??? наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследования, формулируются цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, основные научные результаты, их новизна и практическая ценность.

Первая глава обзорная. Определена задача высокоскоростного затвердевания как частная проблема неравновесного фазового превращения. Сформулированы и обоснованы (а) подход, основанный на описании превращения с резкой границей (задача о движении

Таблица 1. Времена релаксации потоков тепла, вещества и изменения фазового поля

Система	τ_T (с)	τ_D (с)	τ_Φ (с)
Тетрахлорид углерода	$2.50 \cdot 10^{-13}$	—	—
Бензин	$1.22 \cdot 10^{-13}$	—	—
Никель	$1.20 \cdot 10^{-11}$	—	$2.30 \cdot 10^{-11}$
Бинарная система Ni-0.7 at.% В	—	$1.54 \cdot 10^{-11}$	—
Бинарная система Cu-30 at.% Ni	—	$0.75 \cdot 10^{-11}$	$7.92 \cdot 10^{-11}$

свободной границы физически нулевой толщины), и (б) подход, основанный на рассмотрении превращения в пределах диффузной фазовой границы (фазово-полевой метод описания границ конечной толщины). Приведено обоснование и дана физическая интерпретация диффузной границы раздела фаз. Рассмотрена общая характеристика процессов высокоскоростного затвердевания. Дан обзор экспериментальных данных и современных подходов к описанию процессов высокоскоростного затвердевания.

Во второй главе сформулирована модель высокоскоростного фазового перехода в неравновесной системе.

Развит термодинамический подход к описанию высокоскоростного фазового превращения в пределах диффузной фазовой границы. Для описания превращения использован формализм модели фазового поля, который позволяет описывать быстрое, но гладкое изменение фаз в пределах фазовой границы. Сделан выбор независимых термодинамических переменных для описания высокоскоростного перехода. Расширенное множество переменных сформировано объединением множества медленных переменных (плотность внутренней энергии e , концентрация X компонентов системы, фазово-полевая переменная Φ) с пространством быстрых переменных (диффузионный поток \vec{q} тепла, диффузионный поток \vec{J} компонентов системы, скорость изменения $\partial\Phi/\partial t$ фазового поля). Расширением множества термодинамических переменных вводится конечность диффузионного распространения тепла и вещества при конечной скорости движения границы раздела фаз. Тем самым формулируется локально-неравновесная модель, когда скорость фазового превращения может быть сопоставимой или даже превосходить скорость диффузии тепла или компонентов

системы. Как предельный случай, расширенное термодинамическое описание дает переход к стандартной теории фазового поля (сформулированной на основе классической термодинамики необратимых процессов Огзагера-Пригожина) через затухание быстрых переменных при уменьшении скорости изменения фазового поля.

Скорость релаксации теплового потока \vec{q} , потока \vec{J} вещества и изменения $\partial\Phi/\partial t$ фазового поля оценивают характеристическими временами

$$\tau_T = a/V_T^2, \quad \tau_D = D/V_D^2, \quad \tau_\Phi = l/V, \quad (1)$$

где a - температуропроводность, V_T - конечная скорость диффузии тепла (скорость распространения температурных возмущений), D - коэффициент диффузии, V_D - конечная скорость диффузии вещества (скорость распространения концентрационных возмущений), V - скорость движения диффузной фазовой границы и l - пространственный масштаб. Численные оценки времен релаксации (см. табл. 1) позволяют сделать вывод, что, например, для металлов и сплавов, т.е. при $V_T \gg V_D$, релаксационные времена для потоков \vec{q} и \vec{J} имеют одинаковый порядок величины ($\tau_T \approx \tau_D$). Поэтому, если фронт теплового возмущения распространяется со скоростью, много большей скорости фронта диффузии вещества, то благодаря быстрой термической диффузии ($a \gg D$) релаксация теплового потока \vec{q} в металлических системах происходит за примерно одинаковое характерное время с релаксационным временем диффузионного потока \vec{J} вещества.

Для термодинамического описания системы объемом v с локально-неравновесным высокоскоростным превращением вводится функционал энтропии S вида

$$S = \int_v \left[s(e, X, \Phi, \vec{q}, \vec{J}, \partial\Phi/\partial t) - \frac{\varepsilon_e^2}{2} |\nabla e|^2 - \frac{\varepsilon_x^2}{2} |\nabla X|^2 - \frac{\varepsilon_\phi^2}{2} |\nabla \Phi|^2 \right] dv, \quad (2)$$

где плотность энтропии s определена на расширенном множестве введенных независимых переменных; ε_e , ε_x , и ε_ϕ - градиентные константы для энергии, концентрации и фазового поля соответственно. Выведены определяющие уравнения фазового поля для неравновесной бинарной

системы при описании превращения гиперболической моделью, моделью с памятью и обобщенной моделью нелинейной эволюции. Так, для описания неравновесной системы при отсутствии перекрестных транспортных явлений, выделения сопутствующих фаз и химических реакций в гиперболической системе выведены определяющие уравнения:

- уравнение фазового поля

$$\tau_{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} = M_{\phi} \left(\frac{\partial s}{\partial \Phi} + \varepsilon_{\phi}^2 \nabla^2 \Phi \right), \quad (3)$$

- уравнение плотности энергии

$$\tau_T \frac{\partial^2 e}{\partial t^2} + \frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[M_{ee} \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial e} + \varepsilon_e^2 \nabla^2 e \right) \right], \quad (4)$$

- уравнение для концентрации второго компонента

$$\tau_D \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[M_{xx} \nabla \left(\frac{\partial s}{\partial X} + \varepsilon_x^2 \nabla^2 X \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь: M_{ee} и M_{xx} - диагональные члены транспортной матрицы, M_{ϕ} - мобильность фазовой границы, $\tau_{\Phi} = \alpha_{\phi} M_{\phi}$ - временной масштаб кинетики фазового поля, $\tau_T = \alpha_q M_{ee}$ - время релаксации потока тепла и $\tau_D = \alpha_j M_{xx}$ - время релаксации диффузионного потока второго компонента системы (см. уравнение (1) и табл. 1). Коэффициенты α_i являются скалярами, независимыми от потоков \vec{q} , \vec{J} и $\partial \Phi / \partial t$, и определяются как

$$\alpha_q = \left(\frac{\tau_T}{\kappa T^2} \right)_{X, \Phi}, \quad \alpha_j = \frac{\tau_D}{TD} \left(\frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial X} \right)_{T, \Phi}, \quad \alpha_{\phi} = \left(a_0 \frac{\tau_{\Phi} W_0 Q}{T \mu_0} \right)_{T, X}, \quad (6)$$

где T - температура, μ_0 - коэффициент атомной кинетики, κ - теплопроводность, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ - разность химических потенциалов μ_A и μ_B для компонентов A и B соответственно, a_0 - безразмерный множитель (зависящий от конкретной модели диффузной границы), W_0 - пространственная протяженность диффузной границы и Q - теплота превращения. Ускорение $\partial^2 \Phi / \partial t^2$ фазового поля появляется в уравнении (3) при введении двух независимых термодинамических переменных Φ и $\partial \Phi / \partial t$ и характеризует инерционные эффекты в пределах диффузной границы раздела. Уравнения (3)-(5) описывают процесс гиперболической эволюции фазового поля при диффузионном и волновом переносе энергии

и вещества с конечными скоростями V_T и V_D и рассматриваются как обобщенное уравнение Аллена-Кана (3), обобщенное уравнение Кана-Хилларда (4)-(5). Выбор конкретного термодинамического потенциала - плотности энтропии в (2) - дает возможность анализировать превращение в конкретной системе.

Более общая модель фазового поля - модель с памятью - вводит в рассмотрение релаксационные функции для потоков общего вида. В результате балансы тепла и вещества описываются следующими интегро-дифференциальными уравнениями

$$\begin{aligned}\frac{\partial e(\vec{r}, t)}{\partial t} &= -\nabla \cdot \int_{-\infty}^t D_q(t-t^*) \nabla \frac{\delta S(t^*, \vec{r})}{\delta e} dt^*, \\ \frac{\partial X(\vec{r}, t)}{\partial t} &= -\nabla \cdot \int_{-\infty}^t D_j(t-t^*) \nabla \frac{\delta S(t^*, \vec{r})}{\delta X} dt^*,\end{aligned}\quad (7)$$

которые, совместно с релаксацией фазового поля

$$\frac{1}{M_\phi} \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \int_{-\infty}^t D_\phi(t-t^*) \frac{\delta S(t^*, \vec{r})}{\delta \Phi} dt^*, \quad (8)$$

описывают эволюцию системы при неравновесном фазовом превращении. Здесь: $D_R = \{D_q, D_j, D_\phi\}$ - релаксационные ядра для потоков, а вариационные производные для функционала (2) определяются как

$$\frac{\delta S}{\delta e} = \frac{\partial s}{\partial e} + \varepsilon_e^2 \nabla^2 e, \quad \frac{\delta S}{\delta X} = \frac{\partial s}{\partial X} + \varepsilon_x^2 \nabla^2 X, \quad \frac{\delta S}{\delta \Phi} = \frac{\partial s}{\partial \Phi} + \varepsilon_\phi^2 \nabla^2 \Phi. \quad (9)$$

Уравнения (7) есть обобщенное уравнение Кана-Хилларда с памятью, уравнение (8) есть обобщенное уравнение Аллена-Кана с памятью параметра порядка (фазового поля). Задание конкретного вида ядер D_R и плотности энтропии s позволяет получить частные формы уравнений переноса и движения диффузной границы.

Для описания нелинейной эволюции неравновесной системы используется вариационный принцип, основанный на нахождении экстремали для Лагранжиана вида $\mathcal{L} = \int_v (\partial s / \partial t + \nabla \cdot \vec{J}_S - \sigma_S) dv \rightarrow \text{extr}$ (где \vec{J}_S - поток энтропии и σ_S - производство энтропии), из которого

найлены следующие нелинейные эволюционные уравнения

$$\begin{aligned} \tau_T(e, \vec{q}) \frac{\partial \vec{q}}{\partial t} + \vec{q} &= M_{ee}(e, \vec{q}) \nabla \beta^e, & \tau_D(X, \vec{J}) \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \vec{J} &= M_{xx}(X, \vec{J}) \nabla \beta^X, \\ \tau_\Phi \left(\Phi, \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} &= M_\Phi \left(\Phi, \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) \nabla \beta^\Phi. \end{aligned} \quad (10)$$

Параметры β являются скалярными функциями классических медленных переменных (e, X, Φ) и потоковых инвариантов I , имеющих вид

$$I_q = \vec{q} \cdot \vec{q}, \quad I_j = \vec{J} \cdot \vec{J}, \quad I_{\frac{\partial \Phi}{\partial t}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2. \quad (11)$$

Подстановка двух первых эволюционных уравнений для потоков \vec{q} и \vec{J} из системы (10) в балансовые уравнения для плотности энергии и концентрации дает систему нелинейных уравнений переноса совместно с нелинейной релаксацией фазового поля, задаваемой последним уравнением системы (10).

Согласованность развиваемого формализма доказана по условию положительности производства энтропии (на макроскопическом уровне описания) и по выводам из флуктуационно-диссипативной теоремы (для обоснования расширенного термодинамического формализма с микроскопическим уровнем описания). Дано сопоставление с имеющимися моделями резкой границы и моделями фазового поля. В частности, выведенные уравнения соотнесены с моделями сверхпроводимости (обобщенная модель Гинзбурга-Ландау для перехода с релаксацией между нормальной и сверхпроводящей фазой), фазового расслоения в жидкостях или структурной релаксации в стеклах (обобщенная модель Кана-Хилларда с релаксацией), релаксации вязко-упругой среды (диффузия и фазовое разделение из-за сдвиговых напряжений), электронно-проводящей жидкости (для неравновесного ионизированного газа), движения антифазных границ (обобщенная модель Аллена-Кана), высокоскоростного затвердевания (гиперболическая проблема Стефана с нефиковской диффузией) и реакционно-диффузионных систем (описываемых моделью Фишера с запаздыванием).

Третья глава посвящена формулировке моделей высокоскоростных фазовых превращений, характеризуемых высокой движущей силой

превращения. Рассматривается модель свободной границы раздела, когда ее распространение в метастабильной среде сопровождается инерционными эффектами. Поставлена самосогласованная задача Стефана для случаев превращений в однокомпонентном веществе и двухкомпонентной системе. Далее рассматриваются модели с диффузной фазовой границей. Описана гиперболическая модель для спиноподобного распада в системе с релаксацией диффузионного потока вещества и параболическая модель фазового поля для высокоскоростного превращения в однокомпонентной системе. Также формулируется модель двухфазной среды для описания формирования неравновесной структуры при высокоскоростном превращении в бинарной системе.

Задача о движении свободной границы формулируется для резкой границы (нулевой толщины) в виде нестационарного уравнения Гинзбурга-Ландау с памятью:

$$\frac{\partial z(\vec{r}, t)}{\partial t} \equiv V = - \int_{-\infty}^t M_z(t - t^*) \frac{\delta S(t^*, \vec{r})}{\delta z} dt^*, \quad (12)$$

где z - гладкая непрерывная функция положения границы раздела фаз, зависящая от времени t и радиус-вектора \vec{r} , M_z - интегральное ядро, имеющее смысл мобильности границы. Заданием функционала S получены с учетом (12) частные задачи:

- гиперболическая задача Стефана с релаксацией теплового потока

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{q} = QV \delta(|\vec{r}| - z(t)), \quad \tau_T \frac{\partial \vec{q}}{\partial t} + \vec{q} + \kappa \nabla T = 0, \quad (13)$$

- гиперболическая задача Стефана с релаксацией потока вещества

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0, \quad \tau_D \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \vec{J} + D \nabla X = D \rho(t) \delta(|\vec{r}| - z(t)), \quad (14)$$

при положении границы, определяемом уравнением

$$z(t) = \int_{t_0}^t V(\tau') d\tau' + z_0. \quad (15)$$

Здесь: c_p - теплоемкость, δ - дельта-функция Дирака, z_0 - положение фазовой границы в начальный момент t_0 и $\rho(t)$ - функция источника, определяемая в соответствии с массовым балансом на фазовой границе.

Метод граничного интеграла позволяет свести задачу Стефана, сформулированную для определения положения границы при переносе тепла/вещества в объеме фаз, к единственному интегральному уравнению на границе. Проблема формулируется для изотермического высокоскоростного превращения в бинарной системе. В квазистационарном высокоскоростном режиме при $V \sim V_D$ получен граничный интеграл в двумерном пространстве

$$\oint_{\Gamma} \nabla_n X d\Gamma + \frac{V/V_D}{\sqrt{1 - V^2/V_D^2}} \int_{-\delta}^{\delta} dx \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dy \left(n_y \frac{\partial X}{\partial y} - n_x \frac{\partial X}{\partial x} \right) = 0, \quad (16)$$

эквивалентный гиперболической проблеме Стефана (13)-(15). Здесь: Γ - контур границы, имеющей нормаль $\vec{n} = (n_x, n_y)$ в двумерном пространстве с декартовой системой (x, y) , интервалы $-\epsilon \leq y \leq \epsilon$ и $-\delta \leq x \leq \delta$ определяют пределы выделенной малой области вокруг границы.

Модель фазового поля, сформулированная в главе 2, развита для высокоскоростного превращения в однокомпонентной системе и фазового расслоения в изотермической бинарной системе.

Для случая $V \ll V_T$ интегральное ядро в уравнении (7) переноса тепловой энергии выбирается в виде $D_q(t - t^*) = D_q(0)\delta(t - t^*)$ и функционал энтропии - в виде $S = \int_v [s_v(T, \Phi) + s_\gamma(T, \Phi)] dv$, где объемный вклад фаз в плотность энтропии определяется как $Ts_v(T, \Phi) = e(T, \Phi) - f(T, \Phi)$ при плотности внутренней энергии $e(T, \Phi) = c_p T - Q\Phi$ и плотности объемной свободной энергии $f(T, \Phi) = (Q/T_e)(T - T_e)p(\Phi)$, а вклад диффузной границы раздела фаз определяется как $s_\gamma(T, \Phi) = -(\varepsilon_\phi^2 W_0 \gamma / 2M_\phi) |\nabla \Phi|^2 - W_0^{-1} \gamma M_\phi g(\Phi)$. Здесь: T_e - равновесная температура сосуществования фаз, c_p - теплоемкость, γ - поверхностная энтропия (пропорциональная поверхностному натяжению), ε_ϕ^2 - градиентный параметр (анизотропный в зависимости от типа симметрии внутренней структуры диффузной границы). Функции $p(\Phi)$ и $g(\Phi)$ определяют поведение энтропии $s_v(T, \Phi)$ в объеме фаз и поведение энтропии $s_\gamma(T, \Phi)$ внутри диффузной границы. Они определяются соответственно нечетной степенью $p(\Phi) = (2\Phi - 1) - \frac{2}{3}(2\Phi - 1)^3 + \frac{1}{5}(2\Phi - 1)^5$ и четной степенью $g(\Phi) = -\frac{1}{2}(2\Phi - 1)^2 + \frac{1}{4}(2\Phi - 1)^4$ (потенциал с двумя минимумами) от функции

(2Φ - 1). В результате получена система параболических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a \nabla^2 T + T_Q \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \\ \tau_\Phi (\nabla \Phi) \frac{\partial \Phi}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\frac{\gamma W (\nabla \Phi)}{M_\Phi} \nabla \Phi \right) - \frac{\gamma M_\Phi}{W_0} \frac{\partial g}{\partial \Phi} - \frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \Phi}, \end{aligned} \quad (17)$$

где $T_Q = Q/c_p$ - адиабатическая температура затвердевания.

Для случая $V \sim V_D$ интегральное ядро в уравнении (7) переноса вещества выбирается в виде $D_j(t - t^*) = D_j(0) \exp[-(t - t^*)/\tau_D]$, функционал энтропии - в виде $S = \int_v \left[s(T, X, \vec{J}) - (\varepsilon_x^2/2) |\nabla X|^2 \right] dv$. Плотность энтропии $s(T, X, \vec{J}) = s_E(T, X) + s_{NE}(\vec{J})$ определяется аддитивным вкладом локально-равновесной энтропии s_E и локально-неравновесной энтропии s_{NE} , при том, что $s_{NE}(\vec{J}) = -\alpha_j \vec{J} \cdot \vec{J}$ является квадратичной функцией диффузионного потока \vec{J} . С учетом выражения $\partial s/\partial X \equiv \partial s_E/\partial X = -T^{-1} \partial f/\partial X$ изотермическое фазовое расслоение в бинарной системе описывается обобщенным уравнением Кана-Хилларда вида

$$\tau_D \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\beta \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial X} - \tilde{\varepsilon}_x^2 \nabla^2 X \right) \right], \quad (18)$$

где свободная энергия задается четной функцией $f(X) = f_0(X - X_1)^2(X - X_2)^2$ с двумя минимумами (f_0, X_1 и X_2 - константы), $\beta = D(\partial(\Delta\mu)/\partial X)_T^{-1}$ и $\tilde{\varepsilon}_x = T^{1/2} \varepsilon_x$. Уравнение (18) описывает процесс фазового расслоения по механизму спинодального распада при интенсивной закалке системы.

Модель двухфазной среды формулируется для параболической по теплопереносу и гиперболической по переносу вещества системы. В результате осреднения локальных уравнений переноса по макрообъему среды с высокоскоростным фазовым превращением для практически

важного случая $V \ll V_T$ и $V \sim V_D$ записываются уравнения модели:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + T_Q \frac{\partial G}{\partial t}, \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - G)X_L + GX_S] + \nabla \cdot \vec{J} = 0, \quad (20)$$

$$\tau_D \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \vec{J} + D(1 - G) \nabla X_L = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \nabla \cdot [(1 - G) \vec{V}] \geq 0, \quad (22)$$

$$X_S = kX_L, \quad (23)$$

где X_L и X_S – концентрация примесного компонента в метастабильной и стабильной фазах соответственно, $0 \leq G \leq 1$ – доля твердой фазы в локальном объеме двухфазной среды, \vec{V} – вектор скорости фазовой границы, k – коэффициент неравновесного распределения, зависящий в общем случае от концентрации второго компонента X_L и проекции вектора скорости \vec{V} границы вдоль нормали, направленной в метастабильную фазу.

В четвертой главе на основе сформулированных моделей резкой границы представлены модели высокоскоростного затвердевания. Аналитически изучены высокоскоростные режимы затвердевания для плоской, параболической и параболоидальной границ, моделирующих рост плоскогранных и ячеисто-дендритных кристаллов.

При рассмотрении высокоскоростного движения границы отклонение от локального равновесия оценивается по соотношению скоростей V_T и V_D диффузионного распространения тепла и вещества, соответственно, по сравнению со скоростью V границы раздела фаз. При отсутствии локального равновесия в объеме затвердевающей системы необходимо учесть релаксацию потоков к своим локально-равновесным стационарным значениям. Связь между релаксацией диффузионных потоков тепла \vec{q}_i и вещества \vec{J} и их движущими силами, ∇T_i и ∇X соответственно, имеет

интегральный вид:

$$\begin{aligned}\vec{q}_i(\vec{r}, t) &= - \int_{-\infty}^t D_q^i(t - t^*) \nabla T_i(t^*, \vec{r}) dt^*, \\ \vec{J}(\vec{r}, t) &= - \int_{-\infty}^t D_j(t - t^*) \nabla X(t^*, \vec{r}) dt^*,\end{aligned}\quad (24)$$

где индекс $i = L$ или $i = S$ относится к жидкой или твердой фазам соответственно, $D_R(t - t^*)$ - релаксационные ядра для потоков ($R = q$ или $R = j$). Уравнения (24) учитывают факт, что, когда граница движется с высокой скоростью, приближение локального равновесия нарушается, а диффузионные потоки в точке системы не зависят от мгновенных значений градиентов и определяются локальной предысторией процесса затвердевания.

На основе решения гиперболической задачи Стефана (13) для однокомпонентной системы показано, что при современных методах глубокого переохлаждения металлов фазовая граница имеет скорость $V \ll V_T$ и вклад релаксации теплового потока незначителен. Однако для широкого класса высокоскоростных процессов затвердевания бинарных систем выполняется условие $V \sim V_D \ll V_T$ и интегральные соотношения (24) сводятся к классу гиперболических систем с диссипацией, для которых релаксационные ядра имеют вид $D_q^i(t - t^*) = D_q^i(0)\delta(t - t^*)$ и $D_j(t - t^*) = D_j(0) \exp\left(- (t - t^*)/\tau_D\right)$, где $D_q^i(0) = \kappa_i$ - теплопроводность фаз, $D_j(0) = D/\tau_D$ - значение релаксационного ядра для диффузии вещества в начальный момент $t = t^*$. Тогда потоки (24) имеют вид классического закона Фурье $\vec{q}_i + K_i \nabla T_i = 0$ и релаксационного уравнения $\tau_D \partial \vec{J} / \partial t + \vec{J} + D \nabla X = 0$. Подстановка этих уравнений в балансы внутренней энергии и вещества приводит к системе уравнений переноса

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = a_i \nabla^2 T_i, \quad \tau_D \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \frac{\partial X}{\partial t} = D \nabla^2 X. \quad (25)$$

Интегрирование системы (25) по бесконечно тонкому слою вокруг границы фаз дает граничные условия вида

$$\begin{aligned} \kappa_i \nabla_n T_i \Big|_S^L + V_n Q = 0, \quad T_L^* = T_S^*, \quad X_S^* = k(V_n, X_0) X_L^*, \\ \left[D_i \nabla_n X_i + \left(\tau_D \frac{\partial V_n}{\partial t} + V_n \right) X_i + \tau_D V_n \frac{\partial X_i}{\partial t} \right] \Big|_S^L = 0, \end{aligned} \quad (26)$$

где индекс “*” указывает на отношение к границе раздела фаз, индексы “L” и “S” указывают на отношение к жидкой и твердой фазам соответственно, X_0 - исходная (номинальная) концентрация бинарной системы.

Интегрирование системы (25) в объеме при граничных условиях (26) и частных условиях вдали от фазовой границы проведено для затвердевания с плоским фронтом. При изотермическом затвердевании бинарной системы анализ квазистационарного режима движения границы показывает, что при $V \geq V_D$ имеет место бездиффузионное (безызбирательное или безотборное по химическому составу) затвердевание. В таком режиме происходит полный захват второго компонента высокоскоростной границей, химический состав жидкости и кристалла равен исходному (номинальному) составу. На кинетической фазовой диаграмме затвердевания имеет место слияние линий ликвидуса и солидуса в одну линию. Это находится в согласии с полученными в работе выражениями для коэффициента распределения второго компонента

$$k(V, X_L^*) = \frac{(1 - V^2/V_D^2)k_e + V/V_{DI}}{(1 - V^2/V_D^2)[1 - (1 - k_e)X_L^*] + V/V_{DI}}, \quad V < V_D,$$

$$k(V, X_L^* = X_0) = 1, \quad V \geq V_D, \quad (27)$$

где V_{DI} - скорость поверхностной диффузии ($V_{DI} \leq V_D$), а также для наклона неравновесного ликвидуса на кинетической фазовой диаграмме

$$m(V) = \frac{m_e}{1 - k_e} \left\{ 1 - k + \ln \left(\frac{k}{k_e} \right) + (1 - k)^2 \frac{V}{V_D} \right\}, \quad V < V_D,$$

$$m(V) = \frac{m_e \ln k_e}{k_e - 1} \equiv const, \quad V \geq V_D. \quad (28)$$

Здесь: k_e - коэффициент равновесного распределения и m_e - наклон равновесной линии ликвидуса на фазовой диаграмме состояния бинарной

системы. Анализ нестационарного режима движения границы показывает, что (i) если температура T_0 в системе находится ниже равновесного интервала затвердевания, т.е. ниже равновесного солидуса ($T_0 < T_e - \Delta_e = m_e(k_e - 1)C_0/k_e = T_e + m_e X_0/k_e$), то имеет место квазистационарное движение границы с постоянной скоростью $V \equiv const$; (ii) если температура T_0 равна температуре равновесного солидуса ($T_0 = T_e + m_e X_0/k_e$), то имеет место нестационарное движение границы с затухающей скоростью $V(t) \sim t^{-1/3}$; (iii) если температура T_0 находится в интервале равновесных температур ликвидуса и солидуса ($T_e + m_e X_0 < T_0 < T_e + m_e X_0/k_e$), то имеет место нестационарное движение границы с затухающей скоростью $V(t) \sim t^{-1/2}$. Анализ также показывает, что в случае нестационарного затвердевания (ii) и (iii) влияние релаксации диффузионного потока становится незначительным через интервал времени $t \gtrsim 8...10\tau_D$. Далее исследована линейная динамическая устойчивость движения плоской границы для значений скоростей на плоскости “скорость границы V - начальное переохлаждение ΔT ” в окрестности квазистационарной скорости при данном переохлаждении. Показано, что для однозначных функций “ $V - \Delta T$ ” граница динамически устойчива вблизи квазистационарного режима, скорость границы стремится к своему квазистационарному значению для данного переохлаждения на больших временах. Однако для S-образных или S-образных зависимостей “ $V - \Delta T$ ” имеется область неоднозначности для скорости и происходит отбор скорости границы. Критерием отбора является наклон кривой “ $V - \Delta T$ ”: участок кривой с $dV/d(\Delta T) > 0$ является аттрактором для скорости, и скорость монотонно стремится к своему квазистационарному значению; участок кривой с $dV/d(\Delta T) < 0$ является сепаратриссой для скорости, и скорость начинает расходиться с ближайшей квазистационарной скоростью, стремясь к участку с положительным наклоном кривой.

Неизотермический режим затвердевания бинарной системы проанализирован для системы (25)-(26) при квазистационарном движении плоской границы. В переохлажденном состоянии получено, что при $V \geq V_D$ концентрационное переохлаждение $\Delta T_C(V, X_L^*)$ обращается в ноль, $\Delta T_C = m(V)(X_L^* - X_S^*) = 0$, затвердевание идет по бездиффузионному

механизму, $X_L^* = X_S^* = X_0$, и на кинетической диаграмме затвердевания неравновесные линии ликвидуса и солидуса сливаются в одну линию. Этот результат имеет ясный физический смысл: фазовая граница, как источник концентрационных возмущений, двигаясь со скоростью, равной или превышающей скорость этих возмущений, не может возмущать жидкую фазу перед собой. В этом случае затвердевание проходит в термически контролируемом и кинетически-лимитируемом режиме. Далее проведено исследование линейной морфологической устойчивости границы по отношению к малым возмущениям формы границы. Получен критерий нейтральной устойчивости в виде

$$\begin{cases} d_0 T_Q \omega^2 + \kappa_L G_L \xi_L + \kappa_S G_S \xi_S - m G_C \xi_C = 0, & V < V_D, \\ d_0 T_Q \omega^2 + \kappa_L G_L \xi_L + \kappa_S G_S \xi_S = 0, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (29)$$

где d_0 - капиллярная длина, ξ - функции устойчивости, ω - частота возмущений на фазовой границе. Критерий (29) определяет длину волны возмущения, удовлетворяющего условию нейтральной устойчивости. Учет конечной скорости V_D диффузии приводит к качественному результату, связанному с переходом к бездиффузионному затвердеванию. Как показывает выражение (29), при конечных значениях скорости движения фронта $V \geq V_D$ градиент концентрации примеси перед фронтом затвердевания отсутствует. В этом случае морфологическая устойчивость определяется только соотношением стабилизирующей силы $d_0 T_Q \omega^2$, обусловленной коэффициентом поверхностного натяжения γ , и вкладом $\kappa_L G_L \xi_L + \kappa_S G_S \xi_S$, обусловленным градиентами температуры G_L и G_S . В случае затвердевания переохлажденной жидкости градиенты температуры G_L и G_S определяют длину волны возмущения на фазовой границе морфологической неустойчивости. В случае направленного затвердевания при положительном температурном градиенте дестабилизирующая сила отсутствует при $V \geq V_D$ и граница остается линейно устойчивой по отношению к малым возмущениям своей формы. Абсолютная устойчивость

плоской границы определяется как

$$\begin{cases} V_A = V_A^T + V_A^C = \frac{a}{d_0 T_Q} \Delta T_T + \frac{D}{d_0 T_Q k(V, X_L^*)} \Delta T_C, & V < V_D, \\ V_A = V_A^T = \frac{a}{d_0 T_Q} \Delta T_T, & V \geq V_D, \end{cases} \quad (30)$$

где $\Delta T_T = T_Q$ - переохлаждение, необходимое для движения плоской границы в термически-контролируемом режиме, $\Delta T_C(V, X_L^*) = (k(V, X_L^*) - 1)m(V, X_L^*)X_0/k(V, X_L^*)$ - концентрационное переохлаждение, необходимое для движения плоской границы в режиме, лимитируемом диффузией второго компонента бинарной системы. Скорость абсолютной термической устойчивости

$$V_A^T = \frac{a}{d_0 T_Q} \left(\frac{a G_L}{V} \right) \quad (31)$$

и скорость абсолютной химической устойчивости

$$V_A^C = \frac{D}{d_0 T_Q k(V, X_L^*)} \left(\frac{D(1 - V^2/V_D^2)m(V)G_C}{V} \right) < V_D \quad (32)$$

зависят от градиентов температуры и концентрации соответственно. Решения (30)-(32) показывают, что при $V \geq V_D$ абсолютная морфологическая устойчивость плоской границы определяется только термическим переохлаждением и отношением температуропроводности a и капиллярной длины d_0 , а предельной скоростью для абсолютной химической устойчивости границы является скорость диффузии V_D .

При рассмотрении *двух- и трехмерных пространственных решений* системы (25)-(26) получены квазистационарные формы роста в поле локально неравновесной диффузии. При $V < V_D$ найдено общее решение в виде эллиптического параболоида:

$$\frac{Vx^2}{4DF} + \frac{Vy^2}{4D(F+B)} = \frac{DF}{V}(1 - V^2/V_D^2) - (z - Vt). \quad (33)$$

При $F = F_0$ уравнение (33) описывает поверхность затвердевания. Распределение диффузионного поля вокруг поверхности (33) описывается выражением

$$X = \Phi(F) = X_0 + (X_L^* - X_0) \frac{J(F, B)}{J(F_0, B)}, \quad (34)$$

где концентрация примеси на поверхности со стороны жидкой фазы X_L^* определяется выражением

$$X_L^* = \frac{X_0}{1 - (1 - k)\Psi(F_0, B)}, \quad (35)$$

$$\Psi(F_0, B) = \sqrt{F_0(F_0 + B)} \exp(F_0) J(F_0, B), \quad (36)$$

функция $J(F, B)$ определяется интегралом

$$J(F, B) = \int_F^\infty \frac{\exp(-F')}{\sqrt{F'(F' + B)}} dF'. \quad (37)$$

При $V \geq V_D$ получено, что независимо от формы поверхности раздела распределение концентрации в расплаве равно исходной концентрации X_0

$$X(x, y, z) = X_0, \quad X_L^* = X_0. \quad (38)$$

Этот результат показывает, что, когда поверхность раздела “жидкость-кристалл” движется со скоростью $V \geq V_D$, имеет место бездиффузионное затвердевание. В таком случае изотермическое затвердевание системы определяется только кинетикой присоединения частиц (атомов или молекул) к фазовой поверхности, а форма поверхности может иметь произвольную макроскопическую конфигурацию в однородном концентрационном поле. Для неизотермического затвердевания вырождение поля диффузии второго компонента в пространственно однородное распределение дает кинетически контролируемое затвердевание.

Из системы (33)-(38) получены частные квазистационарные формы поверхностей затвердевания: параболоид вращения, параболическая пластина и плоскость. Эти результаты аналитического решения используются в формулировке моделей ячеистого и дендритного затвердевания.

Для количественной оценки высокоскоростных режимов затвердевания сформулирована модель неравновесного дендритного роста. Полное переохлаждение на вершине дендрита описывается выражением $\Delta T = T_m + m_e X_0 - T_0$, где m_e - тангенс угла наклона линии ликвидуса

на равновесной фазовой диаграмме состояния, X_0 и T_0 - концентрация второго компонента и температура вдали от поверхности затвердевания соответственно, и представляет собой сумму вкладов переохлаждений

$$\Delta T = \begin{cases} \Delta T_T + \Delta T_R + \Delta T_C + \Delta T_N + \Delta T_K, & V < V_D, \\ \Delta T_T + \Delta T_R + \Delta T_N + \Delta T_K, & V \geq V_D. \end{cases} \quad (39)$$

Здесь: ΔT_T - термическое переохлаждение на вершине дендрита, вызванное тепловым потоком в объем переохлажденного расплава; ΔT_R - переохлаждение, обусловленное кривизной поверхности (эффект Гиббса—Томсона); $\Delta T_C = m(V)(X_0 - X_L^*)$ при $V < V_D$, $\Delta T_C = 0$ при $V \geq V_D$ - концентрационное переохлаждение на вершине дендрита, следующее из выражений (35)-(36) для концентрации на поверхности параболоида вращения, растущего со скоростью $V < V_D$, а также уравнения (38) при скорости $V \geq V_D$; ΔT_N - переохлаждение, вызванное различием между равновесной температурой ликвидуса и температурой ликвидуса на кинетической фазовой диаграмме дендритного затвердевания; ΔT_K - кинетическое переохлаждение, необходимое для присоединения атомов к дендритной поверхности.

Уравнение (39) дает связь между задаваемым переохлаждением ΔT и двумя параметрами роста вершины дендрита: скоростью V движения вершины и радиусом R вершины дендрита. Оно является первым уравнением для определения двух параметров роста V и R . Вторым уравнением для определения V и R выбирается условие отбора режима устойчивого роста параболоидальной (или параболической) вершины. С учетом анизотропии поверхностной энергии для произвольных чисел Пекле условие отбора имеет вид

- при $V < V_D$

$$\frac{2d_0a}{VR^2} = \sigma_0 \varepsilon_C^{7/4} \left[\frac{1}{2} \xi_L(P_T) + \frac{a}{DT_Q} \frac{\Delta_C \xi_C(P_C)}{(1 - [1 - k(V, X_L^*) Iv(P_C)])} \right], \quad (40)$$

- при $V \geq V_D$

$$\frac{2d_0a}{VR^2} = \frac{1}{2} \sigma_0 \varepsilon_C^{7/4} \xi_L(P_T), \quad (41)$$

где a , D – коэффициенты температуропроводности и диффузии примеси соответственно, V , R – скорость и радиус вершины дендрита соответственно, $P_T = VR/(2a)$ – тепловое число Пекле, d_0 – масштаб капиллярности, σ_0 – константа анизотропии, ε_c – параметр анизотропии. Функция Δ_C определена как неравновесный интервал затвердевания:

$$\Delta_C = \begin{cases} m(V)X_0(k-1)/k, & V < V_D, \\ 0, & X_L^* = X_0, \quad V \geq V_D. \end{cases} \quad (42)$$

Здесь: m – наклон неравновесного ликвидуса и $k(V)$ – функция неравновесного распределения примеси на границе фаз. В уравнении (40), как и при затвердевании с плоской границей, концентрационное переохлаждение полностью отсутствует перед границей для скоростей, больших скорости диффузии, а неравновесный интервал затвердевания также вырождается в ноль: линии ликвидус и солидус сливаются в одну линию. Функция Иванцова $Iv(P)$ определяется из общего решения (35)-(38) и имеет вид:

(i) для параболической пластины (при росте двумерных кристаллов)

$$Iv(P) = 2P^{1/2} \exp(P) \int_{P^{1/2}}^{\infty} \exp(-u^2) du,$$

(ii) для параболоида вращения (при росте трехмерных кристаллов)

$$Iv(P) = P \exp(P) \int_P^{\infty} u^{-1} \exp(-u) du.$$

В пятой главе суммированы результаты моделирования структуры материалов на основе численных решений уравнений высокоскоростного затвердевания. Численное моделирование проведено с применением моделей резкой границы (аналитические решения для плоской границы и дендритных кристаллов) и диффузной границы (модель фазового поля и модель двухфазной зоны).

Для моделирования использовались методы решения систем нелинейных алгебраических уравнений, сеточные методы аппроксимации дифференциальных уравнений, численные методы решения интегральных уравнений. Программы и пакеты программ являются оригинальными продуктами, использующими лицензированные стандартные математические и графические пакеты прикладных программ. Программы разработаны в операционных средах *WINDOWS* и *SO-*

Таблица 2. Сравнение модельных предсказаний с экспериментальными данными по росту кристаллических структур в образцах, полученных методами, обеспечивающими высокоскоростное затвердевание

Метод	Металл /Сплав	Сравнение с моделью ^(**)	Скорости роста (м/с) /Переохлаждения (К)
Электро- магнитная левитация	Ni, Ni+примесь	2, 3	0.1-85 / 35-270
	Si, Si+примесь	2	0.2-18 / 65-325
	Ni-30 ат.%Cu	2	0.3-35 / 35-270
	Ni-0.7 ат.%V	2	1.5-28 / 80-320
	Ni-(0.1-1.0 ат.%)Zr	2, 3	0.1-30 / 35-220
	Co-(5-28 ат.%)Cu	2	0.1-48 / 25-320
	Fe-(18-22 ат.%)Ge	2	0.2-12 / 80-200
	Si-(0.1-2.5 ат.%)Co	2	0.1-11 / 60-320
Лазерная закалка	Si-(5-9 ат.%)As	1	0.9-9 / (*)
	Ag-(1 вес.%)Cu	4	0.9-9 / (*)
	Fe-(2.29 ат.%)C	2, 4	0.003-0.08 / (*)
Спайка соединений	Al-(5.5-8.5 ат.%)Si	2, 4	0.001-0.2 / 4-14
Спиннинг- ование лент	Ni-0.186 ат.%V	4	—

(*) - затвердевание проходило в положительном температурном градиенте.

(**) 1 - модель резкой границы затвердевания с плоской границей;

2 - модель резкой границы роста дендритов;

3 - модель фазового поля;

4 - модель двухфазной зоны.

LARIS с использованием языков *C++* и *IDL*. Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными по структурообразованию в образцах, полученных методами электромагнитной и электростатической левитации, электронной и лазерной обработки поверхностей, спиннингования тонких лент, высокотемпературной спайки соединений. В табл. 2 систематизированы результаты сравнения моделей затвердевания с экспериментальными данными, полученными в различных методах, обеспечивающих высокоскоростное затвердевание. Во-первых, полученные результаты моделирования сравнивались с экспериментальными измерениями скоростей роста, параметрами структуры или с исследованиями кристаллической структуры, претерпевающей морфологические переходы в исследованных образцах из металлов и сплавов. Все приведенные в таблице указания на моделирование с использованием конкретной модели соответствуют удовлетворительному

согласованию с экспериментальными данными. Во-вторых, указанные модели протестированы для малоинтенсивной закалки, обеспеченной высокотемпературной спайкой и лазерной обработкой поверхностей (скорости роста составляют от долей миллиметров в секунду до сантиметров в секунду), интенсивной закалки, обеспеченной лазерной обработкой (скорости роста составляют от сантиметров в секунду до единиц метров в секунду), и для глубоких переохлаждений металлических систем и сплавов (до нескольких сотен Кельвин), обеспеченной техникой электромагнитной левитации (скорости роста составляют десятки метров в секунду). Поэтому можно сделать практически важный вывод, что развитые модели высокоскоростного затвердевания дают адекватное описание по отношению к натурному эксперименту как для высокоскоростных режимов, так и для низкоскоростных режимов. В-третьих, приведенные удовлетворительные результаты тестов стимулируют развитие теоретических моделей многофазных превращений (например, эвтектического превращения, бинодального расслоения и спинодального распада, выделения интерметаллидов и монотектических реакций) на основе приведенного подхода к высокоскоростным превращениям, а также постановку новых экспериментальных задач по изучению влияния различных контролируемых параметров (например, конвективного течения в условиях гравитации и микрогравитации) в конденсированных и мягких неорганических системах, далеких от равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Работа посвящена теоретическому обоснованию, обобщению и систематизации высокоскоростных фазовых превращений в локально-неравновесных средах. Теоретическое обоснование выполнено на основе феноменологического описания в рамках расширенной термодинамики необратимых процессов [8]. Отличительной особенностью развиваемой теории является расширение множества независимых термодинамических переменных объединением подмножества медленных (классических) переменных и пространства быстрых переменных, характеризующих

интенсивность релаксации системы к локальному равновесию. Это позволяет формулировать термодинамически согласованные модели фазовых превращений, учитывающие конечность скорости распространения внутренней энергии и компонентов системы при конечной скорости движения фазовой границы или при конечной скорости релаксации внутренней структуры системы к локальному термодинамическому равновесию. В частности, получена система эволюционных уравнений, в которой выбор термодинамических потенциалов и задание релаксационных ядер позволяют описывать переход с релаксацией между нормальной и сверхпроводящей фазой, фазовое расслоение в быстро закаляемых жидкостях, структурную релаксацию в жидкостях и стеклах, совместные процессы диффузии и фазового расслоения из-за сдвиговых напряжений, высокоскоростное распространение электронно-проводимой жидкости, движение антифазных границ, высокоскоростное затвердевание и распространение высокоскоростных фронтов в реакционно-диффузионной системе.

Основное приложение развиваемой теории сделано для высокоскоростного затвердевания металлических систем (в том числе бинарных сплавов). Последовательно рассмотрены особенности высокоскоростного затвердевания, в частности, для случая, когда высокая термодинамическая движущая сила превращения приводит к интенсивной атомной кинетике на границе раздела жидкой и твердой фаз и обеспечивает ее движение со скоростью, близкой или превышающей скорость диффузии.

Среди результатов работы можно выделить следующие:

1. На основе развиваемой модели высокоскоростных фазовых превращений сформулированы модели диффузной границы. Модели, построенные с использованием формализма фазового поля, учитывают отклонение от локального равновесия внутри диффузной границы, где происходит интенсивное непрерывное превращение. Сформулированы модели с резкой границей для высокоскоростного превращения в однокомпонентной и бинарной системах. Оба класса моделей (с диффузной границей и с резкой границей) сформулированы для широкого класса гиперболических систем,

гиперболических систем с диссипацией, систем с памятью и систем с нелинейной эволюцией.

2. Применение модели высокоскоростных фазовых переходов сделано для практически важного случая локально-неравновесного высокоскоростного затвердевания металлов и бинарных сплавов. Развита модель с резкой границей (с использованием методов решения обобщенной самосогласованной задачи Стефана с релаксацией диффузионного потока и метода граничного интеграла) и модели с диффузной границей (с использованием метода фазового поля и модели двухфазной среды) раздела фаз.

3. Проанализировано высокоскоростное движение плоской границы затвердевания при локально-неравновесной диффузии второго компонента бинарной системы. Аналитически показано, что, если скорость границы достигает скорости диффузии, $V = V_D$, происходит затвердевание с начальным (номинальным) химическим составом. При $V \geq V_D$ происходит полный неравновесный захват компонентов системы и бездиффузионное затвердевание. Проведен анализ динамической устойчивости квазистационарного режима движения относительно малых возмущений скорости движения границы. Получен критерий, связывающий динамическую устойчивость со знаком производной на кинетической кривой “скорость фронта V – начальное переохлаждение ΔT ”. Выполнен анализ морфологической устойчивости границы фаз. Показано, что при $V \geq V_D$, концентрационное поле в расплаве не зависит от возмущения формы границы и соответствует начальному распределению концентрации, а морфологическая неустойчивость границы определена только процессами теплопереноса. При изотермическом затвердевании учет локально-неравновесного диффузионного переноса вещества определяет предельную границу области существования морфологической (не)устойчивости, равную диффузионной скорости V_D .

4. Рассмотрены квазистационарные формы роста в поле локально-неравновесной диффузии, соответствующие изоконцентрационной поверхности затвердевания. Показано, что в общем случае при $V < V_D$ изоконцентрационная поверхность затвердевания описывается уравнением

эллиптического параболоида. Получено выражение для распределения концентрации второго компонента вокруг параболоидальной поверхности затвердевания. При $V \geq V_D$ получено, что концентрация однородна, равна исходной (номинальной) концентрации и не накладывает ограничений на возможные формы роста. Рассмотрены частные случаи изоконцентрационных форм роста, следующие из общего решения: параболоид вращения, параболический цилиндр, параболическая пластина и затвердевание с плоской границей.

5. Построена модель неизотермического высокоскоростного роста вершины дендрита, учитывающая эффект релаксации диффузионного потока примеси в объеме расплава. Модель предсказывает переход к бездиффузионному режиму затвердевания ствола дендрита при $V \geq V_D$. При $V = V_D$ этот переход сопровождается скачкообразным изменением угла наклона кинетической кривой “скорость роста вершины V - полное переохлаждение ΔT ”, окончанием перехода к полностью бездиффузионному затвердеванию и началом термически контролируемого роста.

6. Сравнение результатов численных расчетов по модели локально-неравновесного дендритного роста с экспериментальными данными показывает, что модель удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость “скорость V - переохлаждение ΔT ” и “радиус вершины R - переохлаждение ΔT ” во всем диапазоне экспериментально исследованного переохлаждения для различных бинарных сплавов.

7. На основе моделирования с использованием модели двухфазной среды определен морфологический спектр кристаллических квазистационарных структур. С увеличением переохлаждения ΔT (или скорости V) в изотермически затвердевающем сплаве этот спектр представлен последовательностью “плоская граница \rightarrow мелко-ячеистая структура \rightarrow развитые низкоскоростные ячейки \rightarrow дендриты \rightarrow ячейки с локальным дендритным переходом \rightarrow высокоскоростная плотная ячеистая структура \rightarrow плоская граница с почти безизбирательным затвердеванием \rightarrow плоская граница с бездиффузионным затвердеванием”. В неизотермически затвердевающем сплаве изучены особенности

формирования кристаллической структуры с увеличением исходного переохлаждения при диффузионно-лимитируемом росте ($V \ll V_D$), диффузионно- и термически- контролируемом росте кристаллов ($V \sim V_D$) и полностью термически контролируемом росте ($V \geq V_D$). Показано, что при достижении границей диффузионной скорости $V = V_D$ происходит переход от диффузионно- и термически- контролируемого роста к бездиффузионному затвердеванию, определяемому процессами теплопереноса в объеме фаз и кинетическими эффектами на поверхности раздела.

8. При использовании результатов численного моделирования получены различные типы фрактальных структур, формирующихся при высокоскоростном затвердевании с изотропными физическими свойствами границы раздела жидкой и твердой фаз. При двухмерном моделировании с помощью модели граничного интеграла и модели двухфазной среды показано, что разделение вершин ячеек (дендритов) ведет к формированию дублонной структуры. Для трехмерного моделирования с помощью модели фазового поля показано, что разделение вершин ветвей дендритов приводит к образованию триплетной фрактальной структуры.

9. Результаты численного моделирования количественно протестированы по отношению к результатам экспериментов. Получено удовлетворительное согласие модели фазового поля с данными по затвердеванию переохлажденных капель в установках электромагнитной левитации. Получено удовлетворительное согласие модели двухфазной среды с данными по перекристаллизации поверхностных слоев при лазерной закалке.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

Монографии:

1. Galenko P.K., Zhuravlev V.A. Physics of Dendrites. - Singapore: World Scientific, 1994. -210 pp.
2. Herlach D., Holland-Moritz D., Galenko P., Wiek A., Selbstorganisation und Strukturbildung. - Bochum: Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie, 2005. - 215 pp.

3. Herlach D.M., Galenko P.K., Holland-Moriz D. Metastable Materials From Undercooled Metallic Melts. - Amsterdam: Elsevier, 2006. - 485 pp.

Статьи:

1. Галенко П.К. Компьютерные модели дендритного затвердевания // Сб. "Кристаллизация и компьютерные модели". Ред. В.А. Журавлев. - Ижевск: Удмуртский госуниверситет, 1992. - С.19-34.
2. Галенко П.К. Эффект диффузионной релаксации при высокоскоростной кристаллизации бинарного сплава // Кристаллография. - 1993. - Т. 38. - №6. - С. 238-242.
3. Галенко П.К., Толочко О.В. Динамика дендритной кристаллизации аморфной структуры в системе никель-цирконий // Физ. и хим. стекла. - 1993. Т. 19. - №2. - С. 307-315.
4. Галенко П.К. Самосогласованная задача кинетики локально-неравновесной кристаллизации аморфной структуры // Сб. "Проблемы исследования структуры аморфных материалов". Ред. В.А. Журавлев. - Ижевск: Удмуртский госуниверситет, 1993. - С.75-92.
5. Galenko P.K. Local-nonequilibrium phase transition model with relaxation of the diffusion flux // Physics Letters A. - 1994. V. 190. - № 3-4. P. 292-294.
6. Галенко П.К. К феноменологической теории локально-неравновесной кристаллизации сплавов // Доклады Академии Наук. - 1994. - Т. 334. - № 4. - С. 707-710.
7. Галенко П.К. Об условиях развития диффузионного переохлаждения при локально неравновесной кристаллизации сплавов // Журнал Технической Физики. - 1995. - Т. 65. № 11. - С. 110-119.
8. Александров Д.А., Мансуров В.В., Галенко П.К. Морфологическая устойчивость плоской границы раздела фаз бинарного расплава в процессах высокоскоростной кристаллизации // Доклады Академии Наук. - 1996. - Т. 351. № 1. - С. 37-39.

9. Данилов Д.А., Галенко П.К. Моделирование высокоскоростного затвердевания бинарной системы: движение плоской поверхности раздела фаз // Труды Удмуртского госуниверситета. - 1997. - № 4. С. 32-39.
10. Galenko P., Sobolev S. Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys // Physical Review E. - 1997. - V. 55. № 1. - P. 343-352.
11. Galenko P.K., Krivilyov M.D., Buzilov S.V. Bifurcations in a sidebranch surface of a free-growing dendrite // Physical Review E. - 1997. - V. 55. № 1. - P. 611-619.
12. Galenko P.K., Danilov D.A. Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in a binary alloy melt // Physics Letters A. - 1997. - V. 235. № 3. - P. 271-280.
13. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Crystal pattern formation under local nonequilibrium solidification // In: Fractal Frontiers. Edited by M.M. Novak and T.G. Dewey. - Singapore: World Scientific, 1997. - P.411-419.
14. Alexandrov D.A., Mansurov V.V., Galenko P.K. Dynamic Instability of Rapid Solidification Fronts. In: "Mathematics of Heat Transfer". Eds. Topholme G.E. and Wood A.S. (England, Oxford University Press, 1998) p.53-61.
15. Galenko P.K., Danilov D.A. Model for free dendritic alloy growth under interfacial and bulk phase nonequilibrium conditions // Journal of Crystal Growth. - 1999. - V. 197. - P. 992-1002.
16. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Программный комплекс для моделирования кристаллического структурообразования в переохлажденных бинарных сплавах. - Ижевск: "Удмуртский университет", 1999. - 59 с.
17. Галенко П.К., Кривилев М.Д., Емельянов К.В. Бифуркации в структуре свободно растущего дендрита при затвердевании бинарной

- системы // Изв. вузов: Прикладная нелинейная динамика. – 1999. – Т.7. – № 2/3. – С.122–136.
18. Галенко П.К., Кривилев М.Д., Ладьянов В.И., Осетров М.В. Кристаллическое структурообразование при локально неравновесном затвердевании сплава в процессе закалки из жидкого состояния методом спиннингования // Рукопись депонирована в ВИНТИ (№ 827–ВОО, 1999 г) 45 с.
 19. Галенко П.К., Данилов Д.А. Квазистационарные формы роста кристаллов при локально-неравновесной диффузии примеси // Инженерно-физический журнал. – 2000. – Т. 73. – N 6. – С. 1278–1288.
 20. Galenko P.K., Danilov D.A. Selection of the dynamically stable regime of rapid solidification front motion in an isothermal binary alloy // Journal of Crystal Growth. – 2000. – V. 216. – P. 512–536.
 21. Galenko P.K., Danilov D.A. Steady-state shapes of growing crystals in the field of local nonequilibrium diffusion // Physics Letters A. – 2000. – V. 272. – P. 207–217.
 22. Galenko P.K., Danilov D.A. Hyperbolic self-consistent problem of heat transfer in rapid solidification of supercooled liquid // Physics Letters A. – 2000. V. 278. – P. 129-138.
 23. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Model for isothermal pattern formation of growing crystals in undercooled binary alloys // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2000. V. 8. – P. 67-80.
 24. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Modelling of crystal pattern formation in isothermal undercooled alloys // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2000. V. 8. P. 81-98.
 25. Галенко П.К., Кривилев М.Д. Изотермический рост кристаллов в переохлажденных бинарных сплавах // Математическое моделирование. – 2000. – Т.12. – №.11. – С.17–37.
 26. Галенко П.К., Кривилев М.Д. Конечно-разностная схема для моделирования кристаллического структурообразования

- в переохлажденных бинарных сплавах // Математическое моделирование. – 2000. – Т.12. – №.12. – С.11–23.
27. Danilov D.A., Galenko P.K. Hyperbolic heat transfer in rapid solidification of supercooled liquids. In: Heat-Mass Transfer MIF-2000. Volume 5: Heat-mass transfer in two-phase systems. – Minsk: Belarus National Academy of Sciences, 2000. – P. 418–428.
 28. Galenko P. Phase-field model with relaxation of the diffusion flux in nonequilibrium solidification of a binary system // Physics Letters A. – 2001. – V. 287. – P. 190–197.
 29. Galenko P. Boundary integral method for modeling of pattern formation in nonequilibrium systems. // In: Frontiers in Materials Science. – Trieste, Italy: International Centre for Theoretical Physics, 2001. – P. 23–33.
 30. Галенко П.К., Кривилев М.Д., Ладьянов В.И., Осетров М.В. Применение модели локально неравновесного затвердевания к процессу кристаллического структурообразования при высокоскоростной закалке расплавов спиннингованием // Кристаллография. – 2001. – Т.46. – №.2. – С.354–355.
 31. Kolbe M., Cao C.D., Galenko P.K., Letzig T., Goerler G.P., Wei B., Herlach D.M. Phase morphology of undercooled Cu-Co alloys in the metastable miscibility gap. // In: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys: Structure, Properties and Modelling. Edited by: A.R. Dinesen et al. – Roskilde, Denmark: Risø National Laboratory, 2001. – P. 289-294.
 32. Kolbe M., Cao C.D., Galenko P.K., Fransaer J., Herlach D.M. Dynamics of solidification and microstructure evolution in undercooled Co-Cu alloys with metastable miscibility gap. // In: Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conservation. Edited by: D. Chandra and R.G. Bautisuta. – Warrendale, Pennsylvania, USA: TMS, 2002. – P. 539-553.
 33. Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А. Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной

- высокоскоростной перекристаллизации // Физика металлов и металловедение. - 2002. - Т. 94. - № 2. - С. 100–110.
34. Галенко П. К., Харанжевский Е.В., Данилов Д. А. Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // Журнал Технической Физики — 2002. — Т. 72. — № 5. — С. 48–55.
35. Galenko P.K. Chaos and ordering in dendritic pattern of a solidifying system // In: Spatiotemporal Chaos. – Trieste, Italy: International Centre for Theoretical Physics, 2002. – P. 45-57.
36. Galenko P. Extended thermodynamical analysis of a motion of the solid-liquid interface in a rapidly solidifying alloy // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 144103-1-11.
37. Danilov D.A., Galenko P.K. Hyperbolic problem of heat transfer in rapid solidification of supercooled liquids // Heat Transfer Research. – 2003. V. 34. – No. 1-2. – P. 46-58.
38. Galenko P.K., Herlach D.M. Theoretical modeling of dendritic growth in one-component systems // In: Proceedings of European Space Agency Meetings: MAP 023 - NEQUISOL. Edited by D.M. Herlach. – Noordwijk, Holland: ESA Publishing, 2003. – P. 23-38.
39. Wang J., Gronski W., Friedrich C., Galenko P., Herlach D.M. Universal viscosity feature in spinodal decomposition under shear flow // In: Interfacial and Transport Dynamics. Computational Modelling. Editors: H. Emmerich, B. Nestler, and M. Schreckenberg. – Berlin: Springer, 2003. – P. 249-254.
40. Krivilyov M.D., Galenko P.K., Sekulic D.P. Modeling of Al-Si alpha-phase crystal pattern formation during aluminum brazing // In: Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion welding. Edited by D. von Hofe and E. Lugscheider. – Düsseldorf: DVS, 2004. – P. 126-129.
41. Herlach D.M., Funke O., Phanikumar G., Galenko P. Rapid dendrite growth in undercooled melts: experiments and modeling // In: Solidification Processes and Microstructures. Edited by: M. Rappaz, C. Becker-

- mann, and R. Trivedi. – Warrendale, Pennsylvania, USA: TMS, 2004. – P. 277-288.
42. Galenko P.K. Rapid advancing of the solid-liquid interface in undercooled alloys // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. – V. 375-377. – P. 493-497.
 43. Galenko P.K., Funke O., Wang J., Herlach D.M. Kinetics of dendritic growth under the influence of convective flow in solidification of undercooled droplets // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. – V. 375-377. – P. 488-492.
 44. Haranzhevskiy E.V., Danilov D.A., Krivilyov M.D., Galenko P.K. Structure and mechanical properties of structural steel in laser resolidification processing // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. V. 375-377. – P. 502-506.
 45. Kolbe M., Cao C.D., Lu X.Y., Galenko P.K., Wei B., Herlach D.M. Solidification behaviour of undercooled Co-Cu alloys showing a metastable miscibility gap // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. – V. 375-377. – P. 520-523.
 46. Kolbe M., Liu X.R., Volkmann T., Rostel R., Galenko P.K., Eggeler G., Wei B., Herlach D.M. Interaction of solid ceramic particles with a dendritic solidification front // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. V. 375-377. P. 524-527.
 47. Galenko P.K., Herlach D.M. Modeling of dendritic growth in undercooled melts: Application to solidification of a Ni-Zr system // In: *Proceedings of European Space Agency Meetings: MAP 023 - NEQUISOL.* Edited by D.M. Herlach. – Noordwijk, Holland: ESA Publishing, 2004. – P. 12-25.
 48. Galenko P.K., Herlach D.M., Funke O., Phanikumar G. Phase-field modeling of dendritic solidification: Verification for the theoretical predictions with latest experimental data // In: *Solidification and Crystallization.* Editor: D.M. Herlach. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – P. 52-60.
 49. Galenko P. Morphological transitions in crystal patterns at high solidification rates // In: *Computational Modeling and Simulation of Materials*

- III. Editor: P. Vincenzini. – Faenza, Italy: Techna Group Publishers, 2004. – P. 551-558.
50. Galenko P., Herlach D., Funke O., Phanikumar G. Phase-field modeling of dendritic solidification in undercooled droplets // In: Computational Modeling and Simulation of Materials III. Editor: P. Vincenzini. – Faenza, Italy: Techna Group Publishers, 2004. – P. 565-574.
51. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Моделирование дендритной кристаллизации в Al-Si сплавах при скоростной спайке // Материаловедение. – 2004. – № 5. – С. 11-14.
52. Krivilyov M.D., Galenko P.K. Effect of stochastic noise on dendritic structure in solidifying alloys // In: Fractals, Applied Synergetics and Structure Design. Editors: V.S. Ivanova, V.U. Novikov, and A.A. Oksoegov. – Washington, USA: NOVApublishers, 2004. pp. 201-210.
53. Galenko P.K., Danilov D.A. Linear morphological stability analysis of the solid-liquid interface in rapid solidification of a binary system // Physical Review E. – 2004. – V. 69. – P. 051608-1-14.
54. Galenko P., Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformation in nonequilibrium systems // Physical Review E. – 2005. – V. 71. – P. 046125-1-13.
55. Sekulic D.P., Galenko P.K., Krivilyov M.D., Walker L., Gao F. Dendritic growth in Al-Si alloys during brazing. Part 1: experimental evidence and kinetics // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2005. – V. 48. – P. 2372-2384.
56. Sekulic D.P., Galenko P.K., Krivilyov M.D., Walker L., Gao F. Dendritic growth in Al-Si alloys during brazing. Part 2: computational modeling // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2005. – V. 48. – P. 2385-2396.
57. Nestler B., Danilov D., Galenko P. Crystal growth of pure substances: Phase-field simulations in comparison with analytical theories // J. Computational Physics. – 2005. – V. 207. – P. 221-239.
58. Галенко П.К. Модель высокоскоростного затвердевания как проблема неравновесных фазовых переходов // Вестник Удмуртского государственного университета. Серия: Физика. – 2005. – № 4. – С. 61–98.

59. Кривилев М.Д., Данилов Д.А., Харанжевский Е.В., Галенко П.К. Отбор микроструктуры при лазерной перекристаллизации конструкционной стали // Вестник Удмуртского государственного университета. Серия: Физика. - 2005. - № 4. - С. 118–128.
60. Galenko P.K., Herlach D.M. Fractals, morphological spectrum and complexity of interfacial patterns in non-equilibrium solidification // In: Complexity and Fractals in Nature. Edited by M.M. Novak. – Singapore: World Scientific, 2006. – P. 253–262.
61. Galenko P.K. A transition to diffusionless growth of crystal microstructure in rapid solidification // In: Solidification and Gravity. Edited by A. Roosz. – Aachen: Trans Tech Publications, 2006. – P. 19–25.
62. Galenko P.K., Herlach D.M., Phanikumar G., Funke O. Phase-field modeling of dendritic solidification in undercooled droplets processed by electromagnetic levitation // In: Solidification and Gravity. Edited by A. Roosz. – Aachen: Trans Tech Publications, 2006. – P. 431–436.
63. Funke O., Phanikumar G., Galenko P.K., Kolbe M., Herlach D.M. Dendrite growth velocities during solidification of levitated undercooled Ni melts // European Physical Journal B. – 2006. – accepted for publication.
64. Herlach D.M., Galenko P.K. Rapid Solidification: In situ diagnostics and theoretical modelling // Materials Science and Engineering A. – 2006. – accepted for publication.
65. Galenko P.K., Phanikumar G., Funke O., Chernova L., Reutzel S., Kolbe M., Herlach D.M. Dendritic solidification and fragmentation in undercooled Ni-Zr alloys // Materials Science and Engineering A. – 2006. – accepted for publication.
66. Jou D., Galenko P. Fluctuations and stochastic noise in systems with hyperbolic mass transport // Physica A. – 2006. – accepted for publication.

- [1] Ландау Л.Д., К теории фазовых переходов // ЖЭТФ. – 1937. – Том 7. – С. 19-39.
- [2] Cahn J.W., Hillard J.E., Free energy of non-uniform system. I. - Interfacial free energy // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28. – P. 258-267.
- [3] Halperin B.I., Hohenberg P.C., Ma S.-K., Renormalization group methods for critical dynamics: I. Recursion relations and effects of energy conservation // Phys. Rev. B – 1974. – V. 10. – P. 139-153.
- [4] Morfill G.E. , Khrapak S.A., Ivlev A.V., Klumov B.A., Rubin-Zuzic M., Thomas H.M., From fluid flows to crystallization: New results from complex plasmas // Physica Scripta. – 2004. – V. T107. – P. 59-78.
- [5] Andreev A.F., Parshin A.Y., Equilibrium shape and oscillations of the surface of the quantum crystals // Sov. Phys. JETP. – 1978. – V. 48. – P. 763-766.
- [6] Keshishev A.Y., Parshin A.Y., Babkin A.V., Experimental detection of crystallization waves in He // Sov. Phys. JETP. – 1990. – V. 30. – P. 56-59.
- [7] Rotstein H.G., Brandon S., Novick-Cohen A., Nepomnyashchy A., Phase-field equations with memory // SIAM J. Appl. Math. – 2001. – V. 62. – P. 264-282.
- [8] Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G., Extended Irreversible Thermodynamics, 2nd Ed. - Berlin: Springer, 1996. - 383 pp.
- [9] Herlach D. Metastable materials from undercooled melts // J. Metastable Nanocrystalline Materials. – 2004. – V. 20-21. – P. 435-442.
- [10] Willnecker R., Herlach D.M., Feuerbacher B., Grain refinement Induced by a critical crystal growth velocity in undercooled melts // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 56. – P. 324-326.
- [11] Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification, 3rd Ed.- Aedermannsdorf, Trans Tech Publications, 1992. - 484 pp.