

УДК 548.51/.52:004.942

**Ю. А. ЛЕБЕДИНСКИЙ**<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук

**А. М. БРАНОВИЦКИЙ**<sup>2</sup>, канд. техн. наук

<sup>1</sup>Институт технологии металлов НАН Беларуси (Могилев, Беларусь)

<sup>2</sup>Белорусско-Российский университет (Могилев, Беларусь)

## **ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АНИЗОТРОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И ПЕРВИЧНЫМ КРИСТАЛЛОМ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИХ РОСТА ИЗ БИНАРНОГО РАСПЛАВА**

### **Аннотация**

Создана расчетная модель роста первичных кристаллов с высокой анизотропией поверхностного натяжения при затвердевании бинарного сплава. Модель использована для расчетов, когда конвекция расплава случайно изменяет распределение концентрации элементов в слое вблизи границы растущего кристалла. Показано, что влияние таких изменений падает с ростом степени анизотропии.

### **Ключевые слова:**

затвердевание бинарного сплава, метод фазового поля.

Рост кристаллов из переохлажденного бинарного расплава, как правило, сопровождается выделением в расплав дополнительного количества второго компонента (примеси). Повышенная концентрация примеси вблизи периметра растущего кристалла оказывает существенное влияние на скорость роста, морфологию кристалла и т. п. Конвекция в расплаве за счет движения кристалла относительно расплава частично удаляет избыток концентрации второго компонента (примеси) от периметра. Это часто изменяет сам тип морфологии кристалла с дендритной на розеточную или глобулярную, что часто используется для улучшения механических свойств многих сплавов (рео- или тиксолитые и т. п.).

В работе [1] было проведено моделирование влияния движения кристалла относительно расплава для случаев полного удаления избытка примеси от кристалла и для случая полного перемешивания избытка примеси в вычислительном домене. Однако в общем случае избыток концентрации имеет частично случайное пространственное распределение. Учитывая сильную неустойчивость роста кристаллов со временем, такие случайные флуктуации могут в процессе эволюции кристалла приводить к изменениям морфологии.

К настоящему времени разработаны методы решения уравнения фазового поля для моделирования роста гранных (faceted) кристаллов, имеющих существенные отличия от обычных металлических кристаллов. Так, в первую очередь, для них характерна большая разница в энергии поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав в зависимости от ориентации нормали к растущей грани относительно осей кристалла.

Созданные модели позволяют оценивать рост гранных кристаллов, и появляется возможность сравнения роста металлических и гранных кристаллов с учетом влияния флуктуаций в расплаве.

**Описание моделей фазового поля для роста кристаллов с высокой степенью анизотропии.** К настоящему времени существует ряд попыток замены функции анизотропии со скачкообразным поведением на плавные функции с наличием вторых производных по направлениям в каждой точке. Такая процедура получила название регуляризации уравнений фазового поля в части описания поверхностной энергии [2, 3].

Первым был разработан метод, основанный на замене вогнутой фигуры зависимости поверхностной энергии от направления нормали на выпуклую. Данный метод основан на регуляризации параметров, отвечающих за пространственную анизотропию поверхностного натяжения, характерную для гранного кристалла.

В численных моделях роста кристаллов используется уравнение Гиббса-Томсона, определяющее изменение температуры затвердевания перед кривой поверхностью. Для двумерного случая поверхности с кривизной  $K$ , такое изменение пропорционально  $(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2})K$ , где  $\gamma(\theta)$  зависимость поверхностной энергии от угла  $\theta$  между нормалью и, обычно, осью  $OX$ .

Для описания анизотропии для кубической решетки в двумерном случае используется зависимость

$$\gamma = \gamma_0 (1 + \varepsilon_4 \cos 4\theta), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_4$  – параметр анизотропии.

При увеличении анизотропии ряд ориентаций поверхности не может быть реализован при росте, и имеются разрывы в возможных направлениях нормали к поверхности. С увеличением анизотропии форма поверхности стремится к квадрату, т. е. мы имеем фактически несколько возможных ориентаций поверхности. Это связано с тем, что все другие ориентации имеют значительно большую поверхностную энергию.

В методе фазового поля используется параметр  $\varepsilon$ , определяющий вклад поверхностной энергии в общую энергию системы. Он описывает вклад в общую свободную энергию системы за счет изменения фазовой переменной – аналог граничной энергии, но для границы, «растянутой» на некоторую конечную величину.

Как правило, вид анизотропии совпадает с формой для поверхностной энергии в уравнении Гиббса-Томсона.

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0 (1 + \varepsilon_4 \cos 4\theta). \quad (2)$$

Численное решение в этой области неустойчиво и имеет тенденцию быстро расходиться. Для регуляризации авторами был использован метод модификации параметра  $\varepsilon$ , обеспечивающий выпуклую форму  $1/\varepsilon$ . Модифицированный параметр  $\tilde{\varepsilon}$  в первом квадранте имеет вид (1), что соответствует замене вогнутого участка на выпуклый – на часть дуги окружности.

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{cases} \varepsilon(\theta) & \text{при } \theta_m \leq |\theta| \leq \pi/4 \\ \frac{\varepsilon(\theta_m) \cos \theta}{\cos(\theta_m)} & \text{при } |\theta| < \theta_m \end{cases} \quad (3)$$

Аналогичные построения производятся для случая, когда исходная симметрия кристалла – гексагональная

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0 (1 + \varepsilon_6 \cos 6\theta) \quad (4)$$

В дальнейшем была учтена другая особенность роста гранных кристаллов – большое значение кинетического коэффициента и его пространственной анизотропии. Он определяет отклонение в скорости роста кристалла при отклонении ориентации площадки роста от нормали к грани кристалла. Если для металлических кристаллов этим коэффициентом можно пренебречь, то для гранных кристаллов он играет большую роль, обеспечивая корректную форму, например, октаэдр, для случаев роста с малым переохлаждением.

На основе методов молекулярной динамики были предложены выражения для анизотропии поверхностного натяжения  $\varepsilon$  и кинетического коэффициента  $\mu$  в двумерном случае [4]

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0 \varepsilon_\sigma^2 (\varepsilon_\sigma^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta)^{-1.5}, \quad (5)$$

$$\mu(\theta) = \mu_0 \left[ \varepsilon_\mu + \left( 1 - \varepsilon_\mu \tanh\left(\frac{k}{\tan \theta}\right) \frac{\tan \theta}{k} \right) \right], \quad (6)$$

где  $\varepsilon_\sigma$ ,  $\varepsilon_\mu$  и  $k$  – настраиваемые параметры.

Дендритный рост гранных кристаллов, например, 4- или 6-ти осных дендритов для кремния характерен только для случая сильного переохлаждения. В случае его уменьшения кристалл переходит в компактную форму 4- или 6-гранника [5].

**Результаты расчетов.** Создание подобных алгоритмов позволяет моделировать влияние случайных полей концентрации примеси, создаваемых при взаимодействии растущего кристалла и потока расплава, на рост кристаллов. А также позволяет сравнивать влияние случайных полей на рост металлических кристаллов с малой анизотропией и влияния случайных полей на рост гранных кристаллов с высокой анизотропией.

В работе на основе метода фазового поля в двумерной постановке проведен анализ изменения пространственных характеристик кристалла в зависимости от степени его анизотропии и некоторых характеристик распределения случайного поля концентрации примеси.

Последнее моделировалось как набор случайных значений на пространственной сетке с большим (в 5–50 раз) шагом по сравнению с шагом в вычислительном домене при расчете эволюции кристалла. Через определенный промежуток времени сгенерированные значения накладывались, как добавочные,

на сетку домена с линейной интерполяцией между случайными значениями концентрации на малой сетке. Общая сумма добавочных значений концентрации была примерно равна половине от общего суммарного выброса примеси в расплав за это время. Далее данные откорректированные значения концентрации брались как исходные в расчетах диффузии и возможного смыва за счет конвекции. И далее процесс генерации повторялся.

Выяснилось, что сильнее всего случайное поле концентрации будет искажать рост «изотропного кристалла», не имеющего выделенных осей роста.

Эта ситуация показана на рис.1. Слева – рост без случайного поля концентрации, в центре – с полем, изначально медленно меняющемся в пространстве (сетка для моделирования флуктуаций в 50 раз грубее расчетной). Справа – изменения в пространстве более быстрые (сетка для флуктуаций в 5 раз крупнее).

В случае, показанном на рис. слева, концентрация примеси меняется только за счет диффузии примеси от границы кристалла в расплав. Движение за счет конвекции примеси в расплаве не учитывается. Поэтому рост кристалла относительно медленный. В двух остальных случаях часть примеси случайным образом перемещается в расплав, случайно распределяясь по домену. Таким образом, рост кристалла более быстрый.

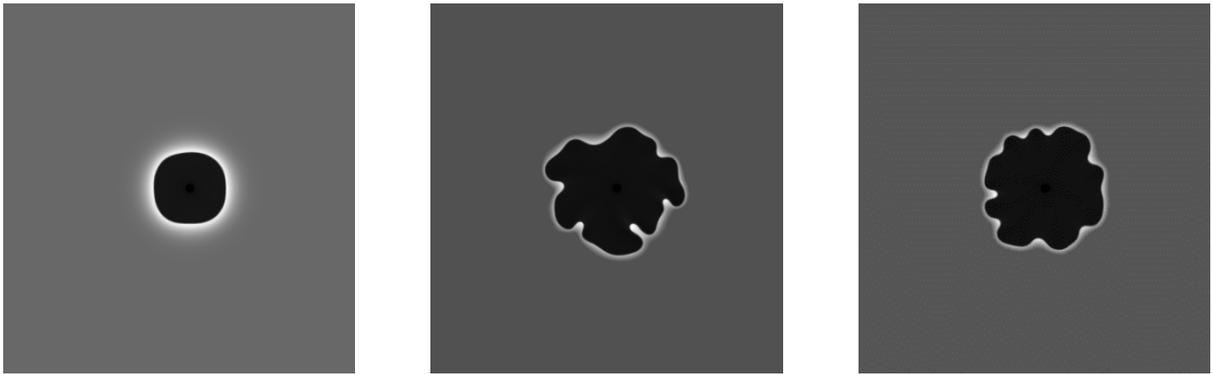


Рис. 1. Эволюция кристалла без анизотропии. Переохлаждение 100 К остальные параметры соответствуют параметрам роста кремния

С ростом числа осей симметрии кристалла, например, при переходе от изотропии к кубической симметрии (квадратной в двумерной постановке, рис. 2) и далее – к гексагональной (рис. 3) и т. д., устойчивость роста в случайном поле значительно увеличивается, и морфология стремится к образцу без случайного поля. Это может быть связано с характером зависимости поверхностного натяжения от угла между текущим направлением и осью кристалла, куда входит вторая производная по этому углу. Поэтому функция с большим числом осцилляций по углу имеет большие значения разности энергий. Видно, что для гексагональной симметрии отличия в случаях разных анизотропий малы относительно отличий для квадратной симметрии.

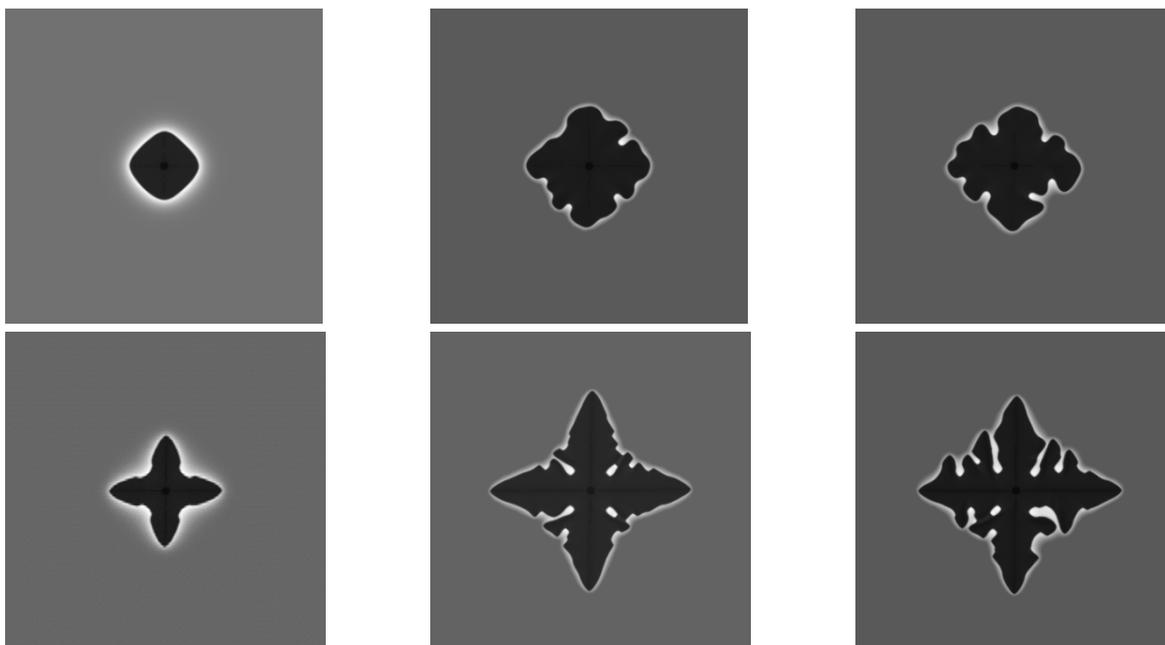


Рис. 2. Эволюция дендрита для двух осей симметрии (квадратная симметрия). Вверху параметр анизотропии  $\varepsilon_4 = 0,02$ , характерный для металлических кристаллов. Внизу  $\varepsilon_4 = 0,08$

Тот же эффект проявляется для случая сохранения симметрии, но при увеличении степени анизотропии кристалла, что означает более сильное увеличение энергии поверхностного натяжения для «энергетически невыгодных» ориентаций растущей площадки. Такое увеличение приводит к тому, что у кристалла сохраняется только несколько возможных граней с минимальной энергией поверхностного натяжения.

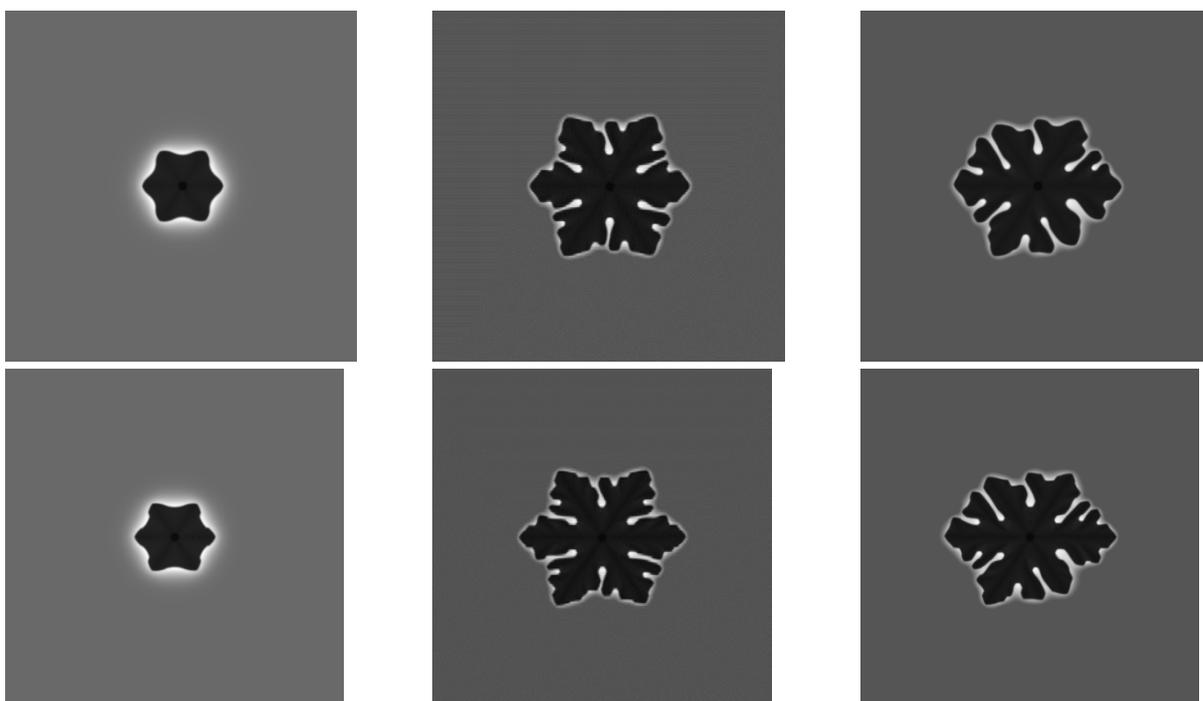


Рис. 3. Эволюция дендрита с 3-мя осями симметрии – правильный шестиугольник. Вверху  $\varepsilon_4 = 0,02$ . Внизу  $\varepsilon_4 = 0,08$

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Марукович, Е. И.** Моделирование процесса образования недендритной морфологии при затвердевании бинарного сплава Al–Si с перемешиванием / Е. И. Марукович, А. М. Брановицкий, Ю. А. Лебединский // Изв. НАН Беларуси. Физико-технические науки. – 2018. – Т. 63. – № 4. – С. 391–298.
2. **Torabi, S.** A new phase-field model for strongly anisotropic systems / S. Torabi, J. Lowengrub, A. Voigt, S. Wise // Proc. R. Soc. A. – 2009. – Vol. 465. – P. 1337–1359.
3. **Eggleston, J. J.** Ordered growth of nanocrystals via a morphological instability / J. J. Eggleston, P. W. Voorhees // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 306–308.
4. **Wang, K.** Quantitative phase-field simulation of the entire solidification process in one hypereutectic Al–Si alloy considering the effect of latent heat / K. Wang, L. Zhang // Progress in Natural Science: Materials International. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.04.009>.
5. **Bollada, P. C.** Faceted and dendritic morphology change in alloy solidification / P. C. Bollada, P. K. Jimack, A. M. Mullis // Computational Materials Science 144. – 2018. – P. 76–84.

## Контакты:

yura\_lebedinsky@mail.ru (Лебединский Юрий Анатольевич);  
inmet@mail.ru (Брановицкий Александр Михайлович).