
УДК: 536.421.4

**ТОЧНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ
КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ:
ПРОНИЦАЕМОСТЬ И МЕЖДЕНДРИТНОЕ РАССТОЯНИЕ**

© 2024 г. Е.В. Маковеева^а, Д.В. Александров^{а,*}, Е.А. Титова^а,
Л.В. Торопова^а, И.В. Александрова^а

^а Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

* e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023

После доработки 05.07.2023

Принята к публикации 11.07.2023

В работе построены точные аналитические решения нелинейных уравнений теплопереноса, описывающие квазистационарную кристаллизацию бинарных расплавов или растворов с двухфазной областью. Аналитические решения получены в параметрическом виде, где доля твердой фазы в двухфазном слое является параметром. Найдены распределения температуры и концентрации примеси в твердом, жидком и двухфазном регионах кристаллизующейся системы, скорость процесса затвердевания, а также определена пространственная координата в двухфазной области в зависимости от доли твердой фазы в ней. Выведено алгебраическое уравнение для определения доли твердой фазы на межфазной границе твердый материал – двухфазная область. Показано, что концентрация примеси в двухфазном регионе возрастает с увеличением доли твердой фазы. При этом доля твердой фазы на межфазной границе кристалл – двухфазная область и ее протяженность увеличиваются с возрастанием температурного градиента в твердом материале и скорости процесса направленной кристаллизации. Также показано, что доля твердой фазы в двухфазном слое уменьшается с увеличением пространственной координаты, направленной от твердой фазы к жидкости. На основе аналитических решений уравнений двухфазной области найдены ее проницаемость и характерное междендритное расстояние. Выявлено, что относительная проницаемость в двухфазном слое возрастает от некоторого известного значения на границе с твердым материалом до единицы на границе с жидкостью. Показано, что междендритное расстояние в двухфазной области уменьшается с увеличением градиента температуры в твердой фазе, когда увеличивается скорость кристаллизации. При этом увеличение примеси в расплаве приводит к уменьшению междендритного расстояния в двухфазном регионе.

Ключевые слова: квазиравновесная двухфазная область, кристаллизация, доля твердой фазы, критерий отбора, проницаемость, междендритное расстояние.

DOI: 10.31857/S0235010624030027

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что процессы кристаллизации играют важную роль в металлургии и во многих случаях полностью определяют различные свойства твердых материалов, полученных с помощью затвердевания [1–8]. Часто плоская граница раздела твердое тело — жидкость нарушается из-за эффекта конституционного (концентрационного) переохлаждения, возникающего при определенных обстоятельствах перед фронтом кристаллизации [9, 10].

Другими словами, некоторые участки границы раздела твердое тело — жидкость растут в более благоприятных условиях, чем другие. Развитие этой морфологической неустойчивости приводит к образованию двухфазной области между твердой и жидкой фазами. Такая область обычно заполнена растущими кристаллами и дендритными структурами, характеризующимися междендритным расстоянием. Это характерное расстояние между двумя соседними вершинами дендритов в направлении затвердевания является очень важным микроструктурным параметром, описывающим основные аспекты транспортных явлений в двухфазных слоях во время фазового перехода, а также механические свойства твердых материалов.

Междендритное расстояние отвечает за 1) влияние процесса кристаллизации на микроструктуру и 2) влияние микроструктуры на свойства твердой фазы. Первичные расстояния между дендритами непосредственно влияют на конвекцию в двухфазном слое и определяют появление дефектов зерен, эффектов сегрегации и пористости в микроструктуре затвердевших материалов.

В нашем исследовании найдено распределение твердой фазы в двухфазном слое на основе уравнений квазиравновесного процесса затвердевания. Далее использовано предположение, что дендриты имеют осесимметричную форму, описываемую соотношением, связывающим междендритное расстояние, радиус вершины дендрита и долю твердой фазы в двухфазном слое (это соотношение выведено в работе [11]). Более того, радиус вершины дендрита и его скорость роста связаны критерием отбора устойчивой моды кристаллизации, найденным для произвольных чисел Пекле в статьях [12–14].

Таким образом, на основе этих теорий далее найдено первичное междендритное расстояние в двухфазном слое как функция температурного градиента в твердой фазе, который управляет теплоотводом и, соответственно, скоростью кристаллизации. Точное аналитическое решение задачи для доли твердой фазы в двухфазном слое также позволяет рассчитать его проницаемость.

МОДЕЛЬ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим направленный процесс кристаллизации бинарного расплава или раствора с квазиравновесной областью двухфазного состояния вещества (когда скрытая теплота затвердевания и концентрационное переохлаждение компенсируют друг друга).

Будем считать, что в процессе установились скорость кристаллизации u_s и толщина двухфазного слоя δ , а также фиксированы градиенты температуры g_s в твердой фазе и g_l в жидкой фазе. Области $\xi < u_s \tau$ и $\xi > u_s \tau + \delta$ соответственно заполнены твердой и жидкой фазами, а двухфазный слой располагается между границами фазового превращения $\xi = u_s \tau$ и $\xi = u_s \tau + \delta$ (рис. 1).



Рис. 1. Схема процесса направленной кристаллизации с областью фазового превращения, которая движется вдоль пространственной оси ξ с постоянной скоростью u_s .

Здесь ξ – пространственная координата, а τ – время. Модель квазиравновесного двухфазного слоя включает в себя уравнения тепло- и массопереноса для температуры θ_m , концентрации растворенного вещества σ_m и объемной доли ϕ твердой фазы в двухфазном регионе при $u_s \tau < \xi < u_s \tau + \delta$ [15–18]:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(k_m(\phi) \frac{\partial \theta_m}{\partial \xi} \right) + L_V \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} ((1 - \phi) \sigma_m) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_m(\phi) \frac{\partial \sigma_m}{\partial \xi} \right) - k_e \sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial \tau}, \quad (2)$$

$$\theta_m = \theta_0 - m_e \sigma_m, \quad (3)$$

где L_V – скрытая теплота кристаллизации, k_e – равновесный коэффициент распределения примеси, θ_0 – температура кристаллизации чистого расплава, m_e – равновесный наклон линии ликвидус.

Эффективные коэффициенты тепло- и массопереноса могут быть записаны как линейные функции от доли твердой фазы ϕ в виде: $k_m(\phi) = k_l(1 - \phi) + k_s \phi$, $D_m(\phi) = D_l(1 - \phi)$, где k_l и k_s – коэффициенты теплопроводности в жидкости и твердом теле, а D_l – коэффициент диффузии в жидкости. Далее при получении аналитических формул эти коэффициенты будут рассматриваться как произвольные функции доли твердой фазы ϕ .

Уравнения тепло- и массопереноса в твердой ($\xi < u_s \tau$) и жидкой ($\xi > u_s \tau + \delta$) фазах можно записать как:

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = g_s, \quad \xi < u_s \tau; \quad \frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} = g_l, \quad \xi > u_s \tau + \delta, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \sigma_l}{\partial \tau} = D_l \frac{\partial^2 \sigma_l}{\partial \xi^2}, \quad \xi > u_s \tau + \delta, \quad (5)$$

где θ_s и θ_l – температуры в твердой и жидкой фазах, σ_l – концентрация примеси в жидкости, а g_s и g_l – фиксированные градиенты температуры в твердой и жидкой фазах.

На границах фазового перехода $\xi = u_s \tau$ и $\xi = u_s \tau + \delta$ имеют место следующие граничные условия:

$$k_s g_s - k_m \frac{\partial \theta_m}{\partial \xi} = L_V (1 - \phi_*) u_s, (1 - k_e)(1 - \phi_*) \sigma_m u_s + D_m \frac{\partial \sigma_m}{\partial \xi} = 0, \quad (6)$$

$$\xi = u_s \tau,$$

$$k_m \frac{\partial \theta_m}{\partial \xi} = k_l g_l, \phi = 0, \sigma_m = \sigma_l, \quad (7)$$

$$D_m \frac{\partial \sigma_m}{\partial \xi} = D_l \frac{\partial \sigma_l}{\partial \xi}, k_m = k_l, D_m = D_l, \xi = u_s \tau + \delta,$$

где $\phi = \phi_*$ при $\xi = u_s \tau$.

Будем также считать, что концентрация примеси вдали от области фазового превращения известна, т.е.

$$\sigma_l \rightarrow \sigma_\infty, \xi \rightarrow \infty. \quad (8)$$

Система уравнений и граничных условий (1)–(8) является замкнутой и позволяет определить распределения температуры и концентрации примеси в двухфазной области и жидкой фазе, долю твердой фазы в двухфазной области и скорость процесса кристаллизации в поле заданных температурных градиентов (4).

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

В подвижной системе отсчета $\eta = \xi - u_s \tau$, которая движется с постоянной скоростью u_s , процесс кристаллизации стационарный. Интегрируя уравнение теплопроводности (1) в этой системе отсчета, получим:

$$k_m (\phi) \frac{\partial \theta_m}{\partial \eta} = L_V u_s \phi(\eta) + C_1, \quad (9)$$

где C_1 – постоянная интегрирования. Подставляя теперь выражение (9) в первое и второе условия (7), находим $C_1 = k_l g_l$. Далее подставляем $\partial \theta_m / \partial \eta = \partial \theta_m / \partial \xi$ из формулы (9) в граничное условие (6) и находим скорость кристаллизации:

$$u_s = \frac{k_s g_s - k_l g_l}{L_V}. \quad (10)$$

Отметим, что скорость (10) для направленной кристаллизации с двухфазной областью совпадает со скоростью кристаллизации для плоского фронта.

Введем безразмерные переменные и параметры следующим образом:

$$x = \frac{u_s \eta}{D_l}, c_m = \frac{\sigma_m}{\sigma_\infty}, c_l = \frac{\sigma_l}{\sigma_\infty}, P = \frac{k_s m_e \sigma_\infty}{D_l L_v}, K_0(\phi) = \frac{k_m(\phi)}{k_s},$$

$$D_0(\phi) = \frac{D_m(\phi)}{D_l}, K_1 = \frac{k_l}{k_s}, \varepsilon = \frac{u_s \delta}{D_l}, G_l = \frac{D_l g_l}{m_e \sigma_\infty u_s}. \quad (11)$$

Теперь, исключая температуру θ_m с помощью уравнения линии ликвидус (3) и используя выражение (9), запишем уравнения (1) и (2) с помощью выражений (11) в форме:

$$\frac{dc_m}{dx} = -\frac{\phi(x) + PG_l K_1}{PK_0(\phi)}, \quad \frac{d}{dx} \left((1 - \phi)c_m + D_0(\phi) \frac{dc_m}{dx} \right) + k_e c_m \frac{d\phi}{dx} = 0, \quad (12)$$

$$0 < x < \epsilon.$$

Второе граничное условие (6) может быть переписано в виде:

$$(1 - k_e)(1 - \phi_*)c_m + D_0(\phi_*) \frac{dc_m}{dx} = 0, x = 0, \quad (13)$$

где $\phi_* = \phi(0)$.

Теперь, интегрируя уравнение диффузии примеси (5) в жидкой фазе и используя условие (8) на бесконечности, получаем распределение концентрации примеси в жидкости:

$$c_l(x) = 1 - C_2 \exp(-x), \quad (14)$$

где C_2 – постоянная интегрирования. Дифференцируя уравнение (3), получаем:

$$\frac{dc_l}{dx} = -G_l, x = \epsilon. \quad (15)$$

Из выражений (14) и (15) следует, что $C_2 = -G_l \exp(\epsilon)$. Теперь граничные условия (7) дают:

$$\phi = 0, c_m = 1 + G_l, \frac{dc_m}{dx} = -G_l, x = \epsilon. \quad (16)$$

Далее, подставляя dc_m / dx из первого уравнения (12) во второе и умножая результат на dx , получаем:

$$\frac{d}{d\phi} \left((1 - \phi)c_m - D_0(\phi) \frac{\phi + PG_l K_1}{PK_0(\phi)} \right) + k_e c_m = 0. \quad (17)$$

Из этого уравнения видно, что c_m является функцией только от ϕ . Интегрируя теперь выражение (17) с учетом (16), получаем концентрацию примеси в двухфазной области

$$c_m(\phi) = (1 - \phi)^{k_e - 1} (1 + G_l + I(\phi)), \quad (18)$$

где

$$I(\phi) = \frac{1}{P} \int_0^\phi \left((z + PG_l K_1) \frac{dQ}{dz} + Q(z) \right) \frac{dz}{(1-z)^{k_e}}, Q(z) = \frac{D_0(z)}{K_0(z)}.$$

Подставляя dc_m / dx и $dc_m / d\phi$ из выражений (12) и (18) в формулу

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{dc_m / dx}{dc_m / d\phi} \quad (19)$$

и учитывая граничные условия (16), находим функцию $x(\phi)$:

$$x(\phi) = \epsilon - P \int_0^\phi \frac{d}{dz} \left[(1 + G_l + I(z))(1-z)^{k_e-1} \right] \frac{K_0(z)}{z + PG_l K_1} dz. \quad (20)$$

Для отыскания граничной доли твердой фазы ϕ_* при $x = 0$ подставим dc_m / dx из формулы (12), а $c_m(\phi_*)$ — из (18) в условие (13). Это дает следующее уравнение для ϕ_* :

$$Q(\phi_*)(\phi_* + PG_l K_1) = P(1 - k_e)(1 - \phi_*)^{k_e} (1 + G_l + I(\phi_*)). \quad (21)$$

Теперь из уравнения (20) получаем безразмерную протяженность ϵ двухфазной области с учетом того, что $\phi = \phi_*$ при $x = 0$:

$$\epsilon = P \int_0^{\phi_*} \frac{d}{dz} \left[(1 + G_l + I(z))(1-z)^{k_e-1} \right] \frac{K_0(z)}{z + PG_l K_1} dz. \quad (22)$$

Точное аналитическое решение (18) для концентрации примеси в двухфазной области в зависимости от доли твердой фазы в ней показано на рис. 2.

Отметим: если двигаться вдоль координаты ξ (или x) от твердой фазы к жидкой (см. рис. 1), то доля твердой фазы в двухфазной области изменяется от ϕ_* до нуля (поэтому на рис. 2 по оси абсцисс использована убывающая шкала значений ϕ). Анализируя этот график, мы видим, что концентрация в двухфазной области убывает с ростом ξ (или x), что объясняется частичным вытеснением примеси твердой фазой в жидкость. Из этого рисунка также видно, что двухфазная область становится шире с увеличением температурного градиента g_s в твердой фазе. С его увеличением также увеличивается и граничное значение доли твердой фазы ϕ_* , определяемое как корень трансцендентного уравнения (21).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ И ХАРАКТЕРНОЕ МЕЖДЕНДРИТНОЕ РАССТОЯНИЕ В НЕЙ

Одной из основных характеристик двухфазной области является ее проницаемость $\Pi(\phi)$, зависящая от доли твердой фазы ϕ . При описании кристаллизации расплавов и растворов используются различные зависимости для $\Pi(\phi)$. В этой работе применяется простая кубическая формула:

$$\Pi(\phi) = \Pi_0(1 - \phi)^3, \quad (23)$$

ранее использованная авторами статей [19–21]. Здесь Π_0 обозначает проницаемость при $\phi = 0$, т.е. на границе двухфазная область – жидкая фаза. Проницаемость двухфазной области определяет то, насколько она заполнена твердой фазой.

С одной стороны, бывают ситуации, когда дендритные кристаллы упакованы плотно и проницаемость мала (ϕ близко к единице). Эта ситуация характерна для многих металлических сплавов. С другой стороны, когда дендритные структуры вытесняют большое количество примеси в междендритное пространство, проницаемость может быть большой, поскольку жидкость вокруг дендритов сильно обогащена примесью и не может кристаллизироваться. Такая ситуация характерна, например, для морских льдов. Известны примеры, когда во льду наблюдаются вообще не замерзшие области воды с повышенной соленостью.

Как показывает рис. 3, доля твердой фазы ϕ убывает в двухфазном регионе от границы с твердым материалом (где она равна ϕ_*) до границы с жидкостью (где она равна нулю).

При этом мы снова видим, что с ростом температурного градиента g_s , обеспечивающего сток тепла через твердую фазу, увеличивается безразмерная протяженность ϵ двухфазной области. На этом же рисунке показано, что относительная проницаемость Π / Π_0 двухфазного слоя возрастает от границы с твердой фазой (где она составляет 0.042 при $g_s = 6^\circ\text{C}/\text{см}$ и 0.112 при $g_s = 4^\circ\text{C}/\text{см}$) до границы с жидкой фазой (где она составляет единицу для обеих кривых на рис. 3). Отметим, что относительная проницаемость Π / Π_0 в фиксированной точке x двухфазной области возрастает с уменьшением g_s .

Другой важной характеристикой ростовых структур (дендритов) в двухфазной области является среднее междендритное расстояние λ_1 , которое можно определить так [11]:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{2\pi\rho h}{A|\partial\phi/\partial x|}}, \quad x = 0. \quad (24)$$

Здесь $A = 1$ и 0.86 для кубической и гексагональной дендритных решеток соответственно, а $h = D_l / u_s$. Характерный радиус вершин ρ дендритных кристаллов можно определить из критерия отбора устойчивой моды дендритного роста [12–14, 22]:

$$\frac{2d_0 D_\theta}{\rho^2 u_s} = \sigma_0 \beta^{7/4} \left[\frac{1}{(1 + a_1 \sqrt{\beta} P_g)^2} + \frac{1}{(1 + a_2 \sqrt{\beta} P_g D_\theta / D_l)^2} \frac{2m_e \sigma_i (1 - k_e) k_l}{L_V D_l} \right]. \quad (25)$$

Здесь d_0 – капиллярная константа, D_θ – коэффициент температуропроводности в жидкой фазе, σ_i – концентрация примеси на межфазной поверхности дендрита, β – параметр анизотропии, $P_g = \rho u_s / (2D_\theta)$ – ростовое число Пекле, $a_2 = \sqrt{2} a_1 \approx 0.505 \sqrt{\sigma_0}$. Отметим, что константа отбора σ_0 может быть определена либо из эксперимента, либо из фазово-полевого моделирования [23].

Подставляя $d\phi/dx$ при $x = 0$ из выражения (19), а ρ – из (25) в (24), найдем зависимость междендритного расстояния λ_1 от температурного градиента

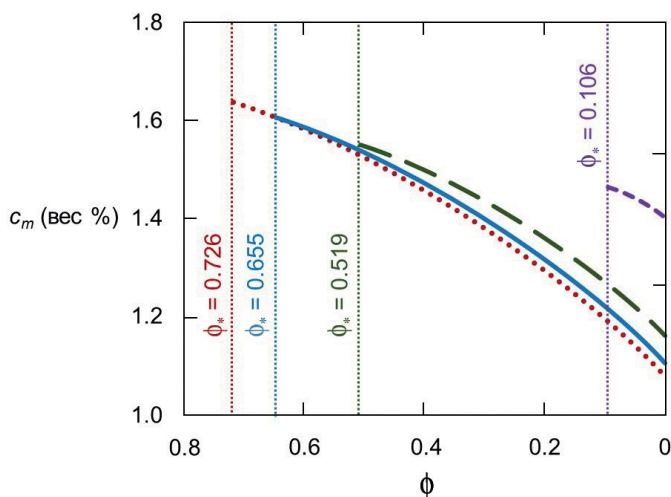


Рис. 2. Концентрация примеси c_m в двухфазной области как функция доли твердой фазы ϕ в соответствии с формулой (18) при различных значениях температурного градиента g_s ($^{\circ}\text{C}/\text{см}$) в твердой фазе, где $g_s = 8$ (точечная линия); $g_s = 6$ (сплошная линия), $g_s = 4$ (длинная штриховая линия) и $g_s = 2$ (короткая штриховая линия). Граничные значения ϕ_* получены в соответствии с выражением (21). Расчетные параметры железо-никелевого расплава следующие [18]: $k_e = 0.68$, $L_V = 3787$ кал/см³, $D_l = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $k_f = 0.1$ кал/(с $\cdot$ см²), $k_s = 0.177$ кал/(с $\cdot$ см²), $m_e = 2.65$ $^{\circ}\text{C}/\text{вес.}\%$, $\sigma_{\infty} = 0.7$ вес.%, $g_l = 1$ $^{\circ}\text{C}/\text{см}$.

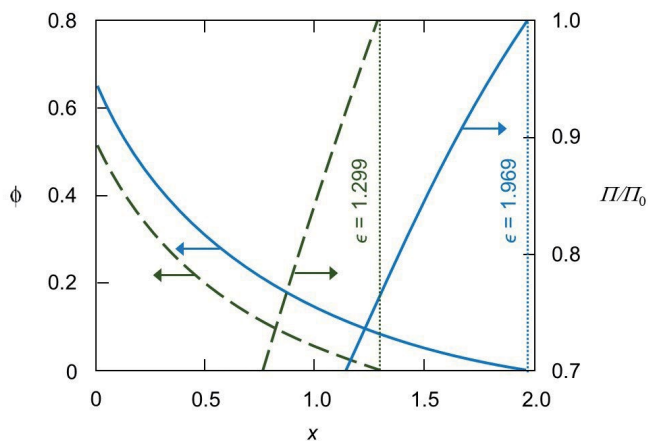


Рис. 3. Зависимость доли твердой фазы ϕ в двухфазной области и ее относительной проницаемости P/P_0 от безразмерной пространственной координаты x при различных значениях температурного градиента в твердой фазе: $g_s = 6$ (сплошная линия) и $g_s = 4$ $^{\circ}\text{C}/\text{см}$ (штриховая линия). Значения безразмерной протяженности ϵ двухфазной области рассчитываются по формуле (22), а относительная проницаемость P/P_0 — по формулам (20) и (23). Значения расчетных параметров железо-никелевого расплава соответствуют рис. 2.

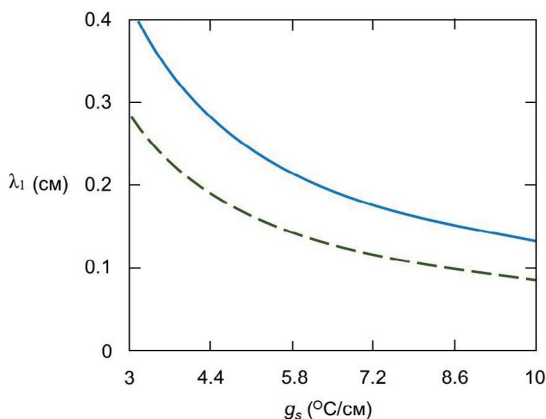


Рис. 4. Характерное междендритное расстояние λ_1 в двухфазной области в зависимости от градиента температуры g_s в твердой фазе при различных значениях концентрации примеси в жидкой фазе на бесконечности: $\sigma_\infty = 0.5$ (сплошная линия) и 0.7 вес. % (штриховая линия). Расчетные параметры железо-никелевого расплава соответствуют рис. 2, а также использованы дополнительные параметры [22]: $d_0 = 7.8 \cdot 10^{-8}$ см, $\sigma_0 = 10$, $\beta = 0.15$, $D_0 = 0.398$ см²/с, $\sigma_i = \sigma_\infty c_m(\phi_*)$.

g_s . На рис. 4 показано, что λ_1 уменьшается с увеличением градиента температуры g_s , когда увеличивается скорость кристаллизации u_s .

Такое поведение согласуется с известными экспериментальными данными [24, 25]. Из этого рисунка также видно, что чем больше в расплаве примеси (больше σ_∞), тем меньше междендритное расстояние λ_1 . Это легко понять, анализируя выражения (24) и (25).

Действительно, при увеличении $\sigma_\infty \sim \sigma_i$ уменьшается ρ (критерий отбора (25)), а значит, уменьшается и λ_1 (формула (24)). Развита теория может быть использована для определения междендритного расстояния и в геофизических процессах. Например, данный подход может быть использован для описания эволюции двухфазного слоя в морских льдах [26, 27] и на внутренней границе ядра Земли [28, 29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе развита теория направленной кристаллизации бинарных расплавов с квазиравновесной двухфазной областью. Построено точное аналитическое решение нелинейных уравнений тепло- и массопереноса в параметрическом виде (параметром является доля твердой фазы в двухфазной области). Определены распределения концентрации примеси и температуры (распределение температуры получается из уравнения линии ликвидус при известном распределении концентрации примеси), доли твердой фазы в двухфазной области, найдена скорость кристаллизации и протяженность в зависимости от теплофизических и операционных параметров.

С помощью найденной доли твердой фазы в двухфазном слое определена его относительная проницаемость, которая возрастает от некоторого значения на границе с твердым материалом до единицы на границе с жидкостью. Найденное решение задачи и теория отбора устойчивой моды дендритного роста позволили найти характерное междендритное расстояние в двухфазной области. Оно уменьшается с ростом температурного градиента в твердой фазе, т.е. с ростом скорости кристаллизации.

Построенная аналитическая теория направленной кристаллизации может быть расширена на другие условия процесса. Так, при затвердевании расплавов или замерзании растворов от охлаждаемой границы могут реализоваться автомодельный или сильно нестационарный процессы, характеризующиеся зависящими от времени законами движения границ двухфазной области [30–35]. При таких условиях кристаллизации различные характеристики процесса (например, проницаемость двухфазной области и характерное междендритное расстояние в ней) будут зависеть от времени.

Другим ярким примером нестационарного замерзания является кристаллизация морской воды при флуктуациях атмосферной температуры, которые кардинальным образом изменяют условия процесса [36–38]. Такие исследования составляют предмет дальнейшей работы в данном научном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00279).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flemings M. Solidification Processing. New York: McGraw Hill, 1974.
2. Mullin J.W. Crystallization. London: Butterworths, 1972.
3. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Ivanov A.A. // *Math. Meth. Appl. Sci.* 2021. **44**. № 16. P. 12244–12251. <https://doi.org/10.1002/mma.6970>
4. Barlow D.A., La Voie-Ingram E., Bayat J. // *J. Cryst. Growth*. 2022. **578**. 126417. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126417>
5. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // *Russ. Metall. (Metally)*. 2018. **8**. P. 707–715. <https://doi.org/10.1134/S0036029518080128>
6. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V. // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2019. **128**. P. 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.119>
7. Makoveeva E. V., Alexandrov D. V. // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2020. **229**. P. 2923–2935. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-000113-3>
8. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. et al. *Crystals*. 2022. **12**. 949. <https://doi.org/10.3390/cryst12070949>
9. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. *Macrokinetics of Crystallization*. New York: Begell House, 2001.
10. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., Aseev D.L., Bulitcheva S.V. // *Acta Physica Polonica A*. 2009. **115**. № 4. P. 791–794. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.115.791>
11. Deguen R., Alboussière T., Brito D. // *Phys. Earth Planet. Int.* 2007. **164**. № 1–2. P. 36–49. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2007.05.003>
12. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phys. Rev. E*. 2013. **87**. № 6. P. 062403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.062403>
13. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2021. **379**. № 2205. P. 20200325. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0325>

14. Alexandrov D.V., Osipov S.I., Galenko P.K., Toropova L.V. // *Crystals*. 2022. **12**. P. 1288. <https://doi.org/10.3390/cryst12091288>
15. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. // *Q. J. Appl. Math.* 1983. **36**. № 4. P. 505–540. <https://doi.org/10.1093/qjmath/36.4.505>
16. Worster M.G. // *J. Fluid Mech.* 1986. **167**. P. 481–501. <https://doi.org/10.1017/S0022112086002938>
17. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. // *J. Cryst. Growth*. 2000. **210**. № 4. P. 797–810. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00763-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00763-0)
18. Alexandrov D.V. // *Acta Mater.* 2001. **49**. № 5. P. 759–764. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00388-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00388-8)
19. Worster M.G. // *J. Fluid Mech.* 1992. **237**. P. 649–669. <https://doi.org/10.1017/S0022112092003562>
20. Schulze T.P., Worster M.G. // *J. Fluid Mech.* 1998. **356**. P. 199–220. <https://doi.org/10.1017/S0022112097007878>
21. Notz D., Worster M.G. // *Ann. Glaciol.* 2006. **44**. P. 123–128. <https://doi.org/10.3189/172756406781811196>
22. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phys.-Usp.* 2014. **57**. № 8. P. 771–786. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201408b.0833>
23. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. // *Phys. Rev. E*. 2001. **63**. № 6. P. 061601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.061601>
24. Trivedi R. // *Metall. Mater. Trans. A*. 1984. **15**. P. 977–982. <https://doi.org/10.1007/BF02644689>
25. Weiguo Z., Lin L., Taiwen H. et al. // *China Foundry*. 2009. **6**. № 4. P. 300–304. <https://www.oalib.com/paper/2970182>
26. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Dokl. Earth Sci.* 2006. **411**. P. 1407–1411. <https://doi.org/10.1134/S1028334X06090169>
27. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2008. **51**. № 21–22. P. 5204–5208. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.061>
28. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Phys. Earth Planet. Int.* 2011. **189**. № 3–4. P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.004>
29. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Appl. Math. Modelling*. 2013. **37**. № 22. P. 9368–9378. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.04.032>
30. Huppert H.E., Worster M.G. // *Nature*. 1985. **314**. P. 703–707. <https://doi.org/10.1038/314703a0>
31. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989.
32. Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. // *Ann. Glaciol.* 2006. **44**. P. 118–122. <https://doi.org/10.3189/172756406781811213>
33. Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P. // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2012. **55**. № 4. P. 1189–1196. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.09.048>
34. Huppert H.E. // *J. Fluid Mech.* 1990. **212**. P. 209–240. <https://doi.org/10.1017/S0022112090001938>
35. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // *Dokl. Earth Sci.* 2008. **419**. P. 359–362. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08020384>
36. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. // *Pure Appl. Geophys.* 2013. **170**. P. 2273–2282. <https://doi.org/10.1007/s00024-013-0664-z>
37. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2018. **376**. № 2113. P. 20170216 <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0216>
38. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // *Eur. Phys. J.: Special Topics*. 2023. **232**. P. 1153–1163. <https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-023-00826-4>

EXACT ANALYTICAL SOLUTION OF THE EQUATIONS FOR A QUASIEQUILIBRIUM TWO-PHASE DOMAIN: PERMEABILITY AND INTERDENDRITIC SPACING

E.V. Makoveeva¹, D.V. Alexandrov¹, E.A. Titova¹, L.V. Toropova¹, I.V. Alexandrova¹

¹ Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

This study is concerned with the theoretical description of a quasi-stationary process of directional crystallization of binary melts and solutions in the presence of a quasi-equilibrium two-phase region. The quasi-equilibrium process is ensured by the fact that the system supercooling is almost completely compensated by heat released during the phase transformation. Quasi-stationarity of the process determining constancy of the crystallization rate is ensured by given temperature gradients in the solid and liquid phases. The system of heat and mass transfer equations and boundary conditions to them under these assumptions is dependent on a single spatial variable in the reference frame moving with the crystallization rate relative to a laboratory coordinate system. Exact analytical solutions to the formulated problem in parametric form are obtained. The parameter of the solution is the solid phase fraction in a two-phase region. The distributions of temperature and impurity concentration in the solid, liquid and two-phase regions of the crystallizing system, the rate of solidification, and the spatial coordinate in the two-phase region depending on the solid phase fraction in it are found. An algebraic equation for the solid phase fraction at the interface between the solid material and the two-phase region is derived. Exact analytical solutions show that the impurity concentration in the two-phase layer increases as the solid phase fraction increases. Moreover, the solid phase fraction at the interface solid phase — two phase region and its thickness increase as the temperature gradient in the solid phase and the solidification rate increase. The developed theory allows us to determine analytically the permeability of the two-phase region and a characteristic interdendritic spacing in it. Analytical solutions show that the relative permeability in the two-phase region increases from a certain value at the interface with the solid phase to unity at the interface with the liquid phase. The selection theory of stable dendritic growth allows us to determine analytically a characteristic interdendritic distance in the two-phase layer that decreases as the temperature gradient in the solid phase increases. An increase of impurity in the molten phase gives a decrease in the interdendritic spacing within a two-phase region.

Keywords: quasi-equilibrium two-phase region, crystallization, solid phase fraction, selection criterion, permeability, interdendritic spacing

REFERENCES

1. Flemings M. Solidification Processing. New York: McGraw Hill, 1974.
2. Mullin J.W. Crystallization. London: Butterworths, 1972.
3. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Ivanov A.A. // Math. Meth. Appl. Sci. 2021. **44**. № 16. P. 12244–12251. <https://doi.org/10.1002/mma.6970>
4. Barlow D.A., La Voie-Ingram E., Bayat J. // J. Cryst. Growth. 2022. **578**. 126417. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126417>
5. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // Russ. Metall. (Metally). 2018. **8**. P. 707–715. <https://doi.org/10.1134/S0036029518080128>

6. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V. // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2019. **128**. P. 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.119>
7. Makoveeva E. V., Alexandrov D. V. // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2020. **229**. P. 2923–2935. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-000113-3>
8. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. et al. *Crystals*. 2022. **12**. 949. <https://doi.org/10.3390/cryst12070949>
9. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. *Macrokinetics of Crystallization*. New York: Begell House, 2001.
10. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., Aseev D.L., Bulitcheva S.V. // *Acta Physica Polonica A*. 2009. **115**. № 4. P. 791–794. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.115.791>
11. Deguen R., Alboussière T., Brito D. // *Phys. Earth Planet. Int.* 2007. **164**. № 1–2. P. 36–49. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2007.05.003>
12. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phys. Rev. E*. 2013. **87**. № 6. P. 062403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.062403>
13. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2021. **379**. № 2205. P. 20200325. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0325>
14. Alexandrov D.V., Osipov S.I., Galenko P.K., Toropova L.V. // *Crystals*. 2022. **12**. P. 1288. <https://doi.org/10.3390/cryst12091288>
15. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. // *Q. J. Appl. Maths.* 1983. **36**. № 4. P. 505–540. <https://doi.org/10.1093/qjmam/36.4.505>
16. Worster M.G. // *J. Fluid Mech.* 1986. **167**. P. 481–501. <https://doi.org/10.1017/S0022112086002938>
17. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. // *J. Cryst. Growth*. 2000. **210**. № 4. P. 797–810. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00763-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00763-0)
18. Alexandrov D.V. // *Acta Mater.* 2001. **49**. № 5. P. 759–764. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00388-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00388-8)
19. Worster M.G. // *J. Fluid Mech.* 1992. **237**. P. 649–669. <https://doi.org/10.1017/S0022112092003562>
20. Schulze T.P., Worster M.G. // *J. Fluid Mech.* 1998. **356**. P. 199–220. <https://doi.org/10.1017/S0022112097007878>
21. Notz D., Worster M.G. // *Ann. Glaciol.* 2006. **44**. P. 123–128. <https://doi.org/10.3189/172756406781811196>
22. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phys.-Usp.* 2014. **57**. № 8. P. 771–786. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201408b.0833>
23. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. // *Phys. Rev. E*. 2001. **63**. № 6. P. 061601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.061601>
24. Trivedi R. // *Metall. Mater. Trans. A*. 1984. **15**. P. 977–982. <https://doi.org/10.1007/BF02644689>
25. Weiguao Z., Lin L., Taiwen H. et al. // *China Foundry*. 2009. **6**. № 4. P. 300–304. <https://www.oalib.com/paper/2970182>
26. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Dokl. Earth Sci.* 2006. **411**. P. 1407–1411. <https://doi.org/10.1134/S1028334X06090169>
27. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2008. **51**. № 21–22. P. 5204–5208. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.061>
28. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Phys. Earth Planet. Int.* 2011. **189**. № 3–4. P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.004>
29. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Appl. Math. Modelling*. 2013. **37**. № 22. P. 9368–9378. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.04.032>
30. Huppert H.E., Worster M.G. // *Nature*. 1985. **314**. P. 703–707. <https://doi.org/10.1038/314703a0>
31. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989.
32. Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. // *Ann. Glaciol.* 2006. **44**. P. 118–122. <https://doi.org/10.3189/172756406781811213>

-
33. Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P. // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2012. **55**. № 4. P. 1189–1196. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.09.048>
 34. Huppert H.E. // *J. Fluid Mech.* 1990. **212**. P. 209–240. <https://doi.org/10.1017/S0022112090001938>
 35. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // *Dokl. Earth Sci.* 2008. **419**. P. 359–362. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08020384>
 36. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. // *Pure Appl. Geophys.* 2013. **170**. P. 2273–2282. <https://doi.org/10.1007/s00024-013-0664-z>
 37. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2018. 376. № 2113. P. 20170216. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0216>
 38. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // *Eur. Phys. J.: Special Topics.* 2023. **232**. 1153–1163 <https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-023-00826-4>