

# 01 Термодинамически согласованный подход к моделированию макроскопического затвердевания бинарных систем

© С.А. Коробейников<sup>1</sup>, Д.М. Коробейников<sup>1,2</sup>, В.Г. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

<sup>2</sup> Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

E-mail: sa.korobeynikov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2025 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2025 г.

Принято к публикации 20 января 2026 г.

Предложена термодинамически согласованная макроскопическая модель затвердевания бинарной системы, основанная на описании эволюции объемной доли фазы как адвективной величины с источником. Система уравнений выведена из функционала полной энтропии, что обеспечивает согласование теплопереноса, диффузии и фазового превращения. Численное моделирование для системы Al–Mg показало соответствие экспериментальной кривой дифференциального термического анализа и подтвердило применимость модели для макромасштабного описания и прогнозирования процессов затвердевания.

**Ключевые слова:** затвердевание, бинарные системы, неравновесная термодинамика, кинетика затвердевания.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.09.62706.20545

Численное моделирование процессов затвердевания на макроскопических масштабах в значительной степени опирается на квазиравновесные подходы 1980-х годов [1]. Прогноз фазового состава и свойств материала при этом во многом остается эвристическим, а потенциал вычислительной термодинамики [2] используется ограниченно. Отсюда следует цель работы — разработать и исследовать термодинамически согласованную макроскопическую модель затвердевания бинарной двухфазной системы в рамках диссипативной термодинамики, концептуально близкую фазово-полевому подходу [3,4] и пригодную для расчета макрообъектов.

Рассмотрим процесс изотермического затвердевания бинарной двухфазной системы. Для упрощения будем считать, что в процессе фазового перехода не происходит изменения плотности и процесс протекает при постоянном давлении, что предполагает отсутствие конвективных потоков (как следствие усадки) и механических напряжений.

Введем понятие параметра порядка  $\varphi(\mathbf{r}, t)$ , выраженного в качестве объемной доли фазы, занимающей точку пространства. Интервал объемной доли ограничен  $\varphi \in [0; 1]$ , а промежуточные значения соответствуют физической двухфазной смеси в отличие от классических подходов метода фазового поля [3]. Здесь и в дальнейшем под  $\varphi = 1$  понимается полное заполнение твердой фазой ( $S$ ), а под  $\varphi = 0$  — жидкой фазой ( $L$ ).

Для прояснения физико-математической основы рассмотрим идеализированную систему при заданных тепловом и концентрационном переохлаждении. В этих условиях объемная доля твердой фазы растет с постоянной скоростью, пропорциональной термодинамической движущей силе; профиль  $\varphi$  равномерно смещает-

ся, поглощая фазу с большей энергией (параллельный перенос). Соседние ячейки непосредственно связаны: кристаллиты (дендриты) прорастают в них, реализуя перенос.

Очевидной математической формулировкой такого идеализированного процесса может служить уравнение адвекции с источником

$$\dot{\varphi} = -\mathbf{V} \cdot \nabla \varphi + Q, \quad (1)$$

где  $\mathbf{V}$  — „скорость заполнения“ объема твердой фазой, а не классическая скорость, связанная с конвективным переносом. Предлагаемое уравнение уже учитывает два механизма роста: прорастание кристаллитов в соседние ячейки (перенос профиля) и локальный рост/растворение, задаваемые источником  $Q$ .

Для получения уравнений релаксации неизотермического процесса затвердевания запишем функционал полной энтропии системы

$$S = - \int_V \frac{\partial g}{\partial T} dV, \quad g = \varphi g^S(x_S, T) + (1 - \varphi) g^L(x_L, T),$$

где  $g^S$  и  $g^L$  — объемные плотности энергии Гиббса твердой ( $S$ ) и жидкой ( $L$ ) фаз соответственно. В дальнейшем аргументы функций для краткости опускаются.

Для учета теплопереноса воспользуемся законом сохранения теплоты (энтальпии), в котором плотность энтальпии  $h$  выражается через плотность энергии Гиббса

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T, \quad h = g - T \frac{\partial g}{\partial T}. \quad (2)$$

Раскрывая выражение (2) и подставляя соответствующие слагаемые в производную функционала  $S$  по

времени, получаем

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \left[ \frac{1}{T} \Delta g \dot{\phi} + \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_T + \frac{1}{T} \mu^S \dot{\phi} x_S + \frac{1}{T} \mu^L (1 - \phi) \dot{x}_L \right] dV,$$

где  $\Delta g = g^S - g^L$ , а  $\mu^S$  и  $\mu^L$  — химические потенциалы, определяемые как частные производные плотностей энергии Гиббса по соответствующим мольным долям.

Аналогично формулируем закон сохранения компонента. Поскольку при фазовом переходе примесь перераспределяется между фазами, сохраняется средняя мольная доля  $\langle x \rangle = \phi x_S + (1 - \phi) x_L$ , а не отдельные  $x_S, x_L$ . Разделяя по фазам [4,5], имеем

$$\phi \dot{x}_S = -\Delta x \dot{\phi} \Theta(\phi) - \nabla \cdot \mathbf{J}_S - R,$$

$$(1 - \phi) \dot{x}_L = -\Delta x \dot{\phi} \Theta(-\phi) - \nabla \cdot \mathbf{J}_L + R,$$

где  $\Delta x = x_S - x_L$ ,  $\Theta(\phi)$  — функция Хэвисайда. Такое разбиение предполагает, что суммарный диффузионный поток является суммой потоков в каждой из фаз:  $\mathbf{J}_D = \mathbf{J}_S + \mathbf{J}_L$ ; „кинетический“ вклад  $\propto \dot{\phi}$  присутствует в обоих уравнениях и локализуется функцией Хэвисайда в растущей фазе (захват примеси „набегающей фазой“); вводится диссипативный источник  $R$ , отвечающий за межфазный обмен примесью. Их сумма дает исходный закон сохранения

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle = -\nabla \cdot \mathbf{J}_D.$$

Подставляя полученные уравнения в (3), применяя теорему Гаусса к дивергентным членам, опуская поверхностный интеграл, заменяя  $\dot{\phi}$  из кинетического уравнения (1), получаем выражение для скорости изменения полной энтропии

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \int_V \left[ \mathbf{V} \frac{1}{T} \Delta \Omega \nabla \phi - Q \frac{1}{T} \Delta \Omega - \mathbf{J}_S \nabla \left( \frac{\mu^S}{T} \right) \right. \\ \left. - \mathbf{J}_L \nabla \left( \frac{\mu^L}{T} \right) + R \frac{\mu^S - \mu^L}{T} + \mathbf{J}_T \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right] dV, \end{aligned}$$

где  $\Delta \Omega = g^S - g^L - \mu^{eff} (x_S - x_L)$  — термодинамический источник, зависящий от направления фазового перехода, а  $\mu^{eff}$  — эффективный химический потенциал (см. [5,6]).

Следуя принципам неравновесной термодинамики [7] и требуя возрастания объемного вклада энтропии, получаем линейные онзагеровские связи для потоков

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= M_V \frac{1}{T} \Delta \Omega \nabla \phi, & Q &= -M_Q \frac{1}{T} \Delta \Omega, \\ \mathbf{J}_{S,L} &= -M_D^{S,L} \nabla \left( \frac{\mu^{S,L}}{T} \right), & R &= M_R \frac{\mu^S - \mu^L}{T}, \\ \mathbf{J}_T &= -M_T \frac{1}{T^2} \nabla T, \end{aligned}$$

где  $M_V > 0$ ,  $M_Q > 0$ ,  $M_D^{S,L} > 0$ ,  $M_R > 0$ ,  $M_T > 0$  — мобильности. Полученные выражения имеют прямую

физическую интерпретацию. Вклады в изменение объемной доли  $\mathbf{V}$  и  $Q$  пропорциональны отклонению от фазового равновесия  $\Delta \Omega$ . Диссипативный источник  $R$  определяется разностью химических потенциалов, а следовательно, также пропорционален отклонению от диффузионного равновесия.

Используя свободу выбора мобильностей и сохраняя диссипативность, заменим

$$M_V \rightarrow \frac{M_V T_c}{|\nabla \phi|}, \quad M_Q \rightarrow M_Q T_c \phi (1 - \phi), \quad M_T \frac{1}{T^2} \rightarrow \kappa,$$

$$M_D^S \rightarrow M_D^S \phi, \quad M_D^L \rightarrow M_D^L (1 - \phi), \quad M_R \rightarrow M_R T_c \phi (1 - \phi),$$

где  $T_c$  — нормирующая температура,  $|\nabla \phi|$  — модуль градиента профиля объемной доли,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности (замена сводит  $\mathbf{J}_T$  к закону Фурье); множители  $\phi$  и  $(1 - \phi)$  локализуют вклад по фазам и закупают источники вне их области определения.

Внесение множителя  $|\nabla \phi|$  позволяет представить „скорость заполнения“ как произведение нормальной составляющей на единичный вектор нормали

$$\mathbf{V} = M_V \frac{T_c}{T} \Delta \Omega \mathbf{n} = V_n \mathbf{n}.$$

Раскрывая дивергенцию в выражениях для диффузионных потоков и пренебрегая членом  $\propto \nabla T$  для упрощения, свяжем мобильности  $M_D^{\{S,L\}}$  с соответствующими коэффициентами диффузии  $D^{\{S,L\}}$ , получая „классический“ закон Фика для разных фаз

$$D^{\{S,L\}} = \frac{M_D^{\{S,L\}}}{T} \frac{\partial \mu^{\{S,L\}}}{\partial x_{\{S,L\}}},$$

$$\mathbf{J}_S = -\phi D^S \nabla x_S, \quad \mathbf{J}_L = -(1 - \phi) D^L \nabla x_L.$$

В конечном варианте к уравнению эволюции объемной доли, парным уравнениям для мольных долей в фазах добавится уравнение теплопроводности с источниками (разность плотностей энтальпии — выделение скрытой теплоты при кристаллизации и тепловой эффект от изменения концентрации примеси в результате диффузии и обмена между фазами)

$$C_p \dot{T} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) - \dot{\phi} (h^S - h^L) - \dot{x}_S \phi \frac{\partial h^S}{\partial x_S} - \dot{x}_L (1 - \phi) \frac{\partial h^L}{\partial x_L}.$$

Для базовой верификации модели выполнено численное моделирование с оценкой теплового эффекта фазового перехода и сравнением с экспериментальной кривой дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве пробной постановки рассмотрена одномерная задача в области  $x \in [x_1, x_2]$ : температура на одном конце понижалась с постоянной скоростью, противоположный конец интервала теплоизолирован, за эталонную принималась температура на „холодной“ границе.

Для повышения реалистичности расчетов использованы экспериментальные мольные энергии Гиббса системы Al–Mg [8], а мольный объем, необходимый

## Параметры численного моделирования

Параметр	Обозначение	Значение
Теплопроводность, $W/(m \cdot K)$	$\kappa$	120
Мобильность переноса уровня, $m^4/(J \cdot s)$	$M_V$	$3 \cdot 10^{-11}$
Мобильность объемного роста, $m^3/(J \cdot s)$	$M_Q$	$10^{-12}$
Мобильность перераспределения примеси, $m^3/(J \cdot s)$	$M_R$	$10^{-11}$
Пространственный интервал, $m$	$x_1 - x_2$	$0 - 10^{-2}$
Размерный параметр пространства, $m$	$L$	$10^{-3}$
Нормирующее значение температуры, $K$	$T_c$	900
Шаг по безразмерному пространству	$\Delta \xi$	0.01
Шаг по безразмерному времени	$\Delta \tau$	$10^{-6}$

для согласования размерностей, вычислялся по данным [9]. Рассматривалась область, обогащенная алюминием ( $x_{\{S,L\}}$  — мольные доли Mg), где взаимодействуют ГЦК-фаза (FCC) и жидкая фаза. Используются экспериментальные функции для коэффициентов диффузии  $D^{\{S,L\}}$  из работы [10]. Остальные параметры моделирования представлены в таблице. Мобильности  $M_V$ ,  $M_Q$  и  $M_R$  подбирались вручную по данным конкретного эксперимента.

Для численного решения система уравнений была приведена к безразмерной форме и решалась методом конечных разностей. Уравнение объемной доли интегрировалось полуявным методом прогонки с использованием схемы Годунова; уравнения диффузии — в явной консервативной форме с регуляризацией ( $\varepsilon_{reg} = 10^{-6}$ ) для предотвращения деления на нуль; уравнение теплопроводности — полуявным методом прогонки. Функция Хэвисайда аппроксимировалась сглаженным гиперболическим тангенсом:  $\Theta(\dot{\varphi}) = 0.5(1 + \tanh(\dot{\varphi}/\varepsilon_\Theta))$ , параметр размытия  $\varepsilon_\Theta = 10^{-6} \cdot \max(|\dot{\varphi}|)$ .

Начальные и граничные условия заданы следующим образом:

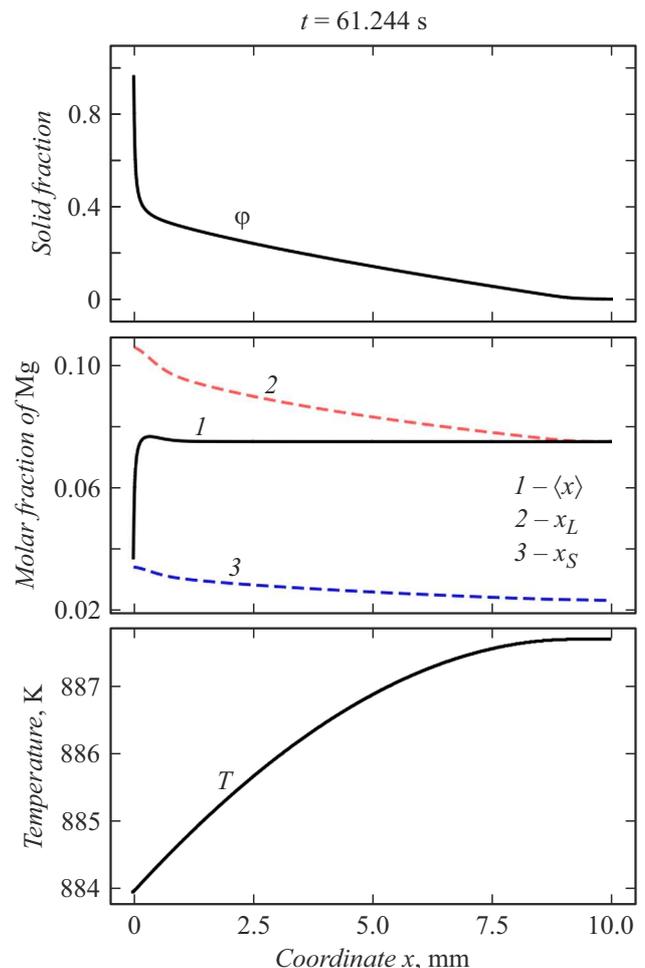
$$\begin{aligned} \varphi(x, 0) &= 10^{-3}, & \varphi(x_1, t) &= 1, & \varphi'(x_2, t) &= 0, \\ x_{\{S,L\}}(x, 0) &= 0.0748, & x'_{\{S,L\}}(x_1, t) &= x'_{\{S,L\}}(x_2, t) &= 0, \\ T(x, 0) &= 905 \text{ K}, & T(x_1, t) &= 905 \text{ K} - 20 \text{ K/min} \cdot t, \\ & & T'(x_2, t) &= 0. \end{aligned}$$

На рис. 1 показаны распределения в момент пика тепловыделения. Профиль  $\varphi$  смещается к противоположной границе области, что соответствует направленному росту твердой фазы и ослаблению переохлаждения. Мольные доли в фазах стремятся к равновесным значениям, соответствующим линиям ликвидуса и солидуса. Температурный профиль показывает накопление теплоты в правой части области в связи с проращением кристаллитов.

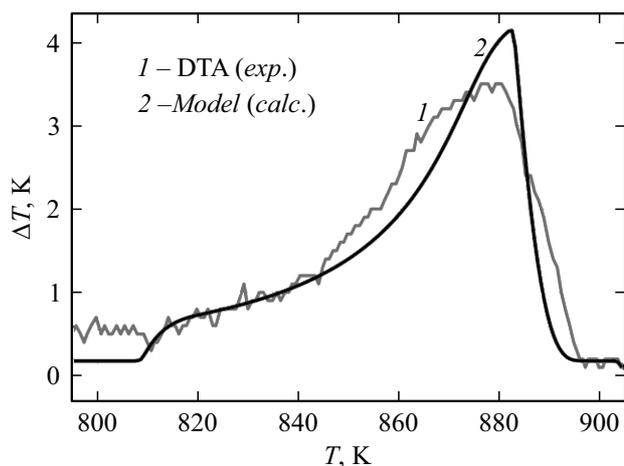
На рис. 2 показаны экспериментальная кривая ДТА из работы [11] (исходные данные предоставлены авторами) и расчетная зависимость  $\Delta T$  между границами образца от температуры „холодного“ конца. Моделирование

показывает как качественное, так и количественное согласие с экспериментом; несмотря на различия условий, кривые согласованы.

В настоящей работе предложена термодинамически согласованная макроскопическая модель затвердевания бинарной системы, основанная на описании динамики объемной доли фазы  $\varphi$  как адвективной величины с



**Рис. 1.** Профили полей  $\varphi(x, t)$ ,  $\langle x \rangle$ ,  $x_{\{S,L\}}(x, t)$ ,  $T(x, t)$  системы Al–Mg в момент времени, соответствующий области максимального значения  $\Delta T$ .



**Рис. 2.** Экспериментальный и численный профили термограммы  $\Delta T(T)$  для сплава  $\text{Al}_{92.5}\text{Mg}_{7.5}$  при скорости охлаждения  $20 \text{ K/min}$ .

источником. Вывод системы уравнений из функционала полной энтропии обеспечил внутреннюю согласованность модели и связал процессы перераспределения примеси и теплопереноса с эволюцией фазового состава. Рассматриваемая постановка предполагает описание диффузионного затвердевания в неподвижном расплаве (отсутствие конвекции), что ограничивает область применимости модели задачами без существенных гидродинамических эффектов. Учет естественной конвекции и связанных процессов потребует введения дополнительных конвективных вкладов и модификации уравнения эволюции поля  $\phi$ , что рассматривается как направление дальнейших исследований.

Проведенное численное моделирование подтвердило физическую состоятельность подхода и показало хорошее совпадение с экспериментальной кривой ДТА как по форме, так и по характерным масштабам. Дальнейшая корректировка численного эксперимента и оптимизация параметров  $M_V$ ,  $M_Q$  и  $M_R$  с учетом их температурной и концентрационной зависимости на основе расширенного эксперимента позволят повысить точность прогноза и распространить модель на задачи со сложной геометрией и тепловой кинетикой, формируя таким образом основу нового класса макроскопических моделей затвердевания в рамках неравновесной термодинамики.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-20002 (<https://rscf.ru/project/25-22-20002>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.А. Журавлёв, *Затвердевание и кристаллизация сплавов с гетеропереходами* (Регулярная и хаотическая динамика, Ижевск—М., 2006).
- [2] M. Hillert, *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008).
- [3] W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32** (1), 163 (2002). DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.101901.155803
- [4] S.G. Kim, W.T. Kim, T. Suzuki, *Phys. Rev. E*, **60** (6), 7186 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevE.60.7186
- [5] В.Г. Лебедев, *Письма в ЖЭТФ*, **115** (4), 256 (2022). DOI: 10.31857/S1234567822040085 [V.G. Lebedev, *JETP Lett.*, **115** (4), 226 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022040075].
- [6] M. Hillert, M. Rettenmayr, *Acta Mater.*, **51** (10), 2803 (2003). DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00085-5
- [7] S.R. de Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics* (Dover Publ., N.Y., 1984).
- [8] Y. Zuo, Y.A. Chang, *Calphad*, **17** (2), 161 (1993). DOI: 10.1016/0364-5916(93)90017-6
- [9] D. Huang, S. Liu, Y. Du, *Calphad*, **68**, 101693 (2020). DOI: 10.1016/j.calphad.2019.101693
- [10] Y. Du, Y. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, F.-Y. Xie, *Mater. Sci. Eng. A*, **363** (1/2), 140 (2003). DOI: 10.1016/s0921-5093(03)00624-5
- [11] Е.А. Баталова, Л.В. Камаева, *Химическая физика и мезоскопия*, **23** (3), 29 (2021). DOI: 10.15350/17270529.2021.3.29