

PACS numbers: 02.60.Cb, 02.60.Lj, 64.70.dg, 81.10.Aj, 81.10.Fq, 81.10.Mx, 81.30.Fb

Эффекты нестационарности при направленной кристаллизации бинарной системы в квазидвумерном образце

О. П. Фёдоров^{*,***}, В. Ф. Демченко^{*,**}, Е. Л. Живолуб^{***}

**Институт космических исследований НАН Украины
и Государственного космического агентства Украины,
просп. Акад. Глушкова, 40, корп. 4/1,
03680, ГСП, Киев-187, Украина*

***Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Боженко, 11,
03680, ГСП, Киев-150, Украина*

****Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Методами прямого наблюдения за фронтом кристаллизации, а также математического моделирования исследуется проблема стационарности движения фазовой границы кристалл–расплав при направленном затвердевании. Использовались прозрачные системы на основе сукцинонитрила, кристаллизующиеся подобно металлам; в вычислительном эксперименте получены решения нестационарной тепловой и диффузионной задачи при условиях, соответствующих эксперименту. Теоретически и экспериментально показано, что продвижение плоского фронта в типичных условиях выращивания является существенно нестационарным. Наблюдалось непрерывное смещение положения фронта относительно изотермы, что удовлетворительно описывается расчётом динамики накопления примеси перед фронтом. Вследствие эффектов нестационарности в реальных экспериментальных условиях область устойчивого роста зависит от времени наблюдения, что существенно ограничивает применимость линейной теории устойчивости фронта кристаллизации.

Методами прямого спостереження фронту кристалізації та математичного моделювання досліджено проблему стаціонарності руху фазової межі кристал–розтоп при спрямованому твердінні. Використано прозорі модельні системи на основі сукцинонітрилу, що кристалізуються подібно до металів; в обчислювальному експерименті одержано розв'язки теплової і дифузійної нестационарної задачі за умов, що відповідають експериментальним. Теоретично й експериментально показано, що в реальних умовах вирощування кристалів просування плаского фронту кристалізації є

істотно нестационарним. Спостерігалось неперервне зміщення положення фронту відносно ізотерми, що узгоджується з розрахунками динаміки накопичення домішки перед фронтом. Внаслідок ефектів нестационарності для реальних експериментальних умов область стійкого росту залежить від часу спостереження, що істотно зменшує можливості застосування лінійної теорії стійкості фронту кристалізації.

By the methods of direct observation of crystallization front and relevant simulation, the problem of stationarity of the phase boundary motion during directional solidification is investigated. Transparent metal-like system (succinonitrile–acetone) is used; the solution of non-stationary thermal and diffusion problem is obtained for the conditions corresponding to the experiment. Both the direct observation and the simulation show that advancement of the plane phase boundary under typical growing conditions is essentially nonstationary. Continuous displacement of the position of the phase boundary towards an isotherm is observed in accordance with calculated impurity accumulation dynamics in front of the phase boundary. Due to effects of nonstationary growth under typical experimental conditions, the parameters of stability of crystallization front depend on time of observation. It substantially constrains an applicability of the linear theory of stability of the crystallization front.

Ключевые слова: нестационарность, фазовая граница, фронт кристаллизации, сукционитрил, математическое моделирование, линейная теория устойчивости.

(Получено 11 июля 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема стационарности фазовой границы в процессе кристаллизации — одна из центральных в физике затвердевания. В частности, с ней связаны условия применимости классической теории потери устойчивости [1, 2]. Как известно, условия потери устойчивости плоского фронта и развитие неустойчивых (ячеистых, дендритных) форм фронта определяют распределение примесей и дефектов в кристалле [2, 3]. Значительный теоретический интерес вызывает морфологический переход от плоского фронта к ячеистой структуре как проявление бифуркационной природы распада фазовой границы, которая характерна для большого круга явлений (горение, движение границы жидкость–газ, твердофазные превращения [4]).

Экспериментально установлено большое число фактов проявления нестационарности при формировании ячеистых и дендритных структур: расщепление ячеек, бегущие волны, нестационарные дендриты (см., например, [5–8]). Отметим, что условия реализации стационарного роста даже в простейшем случае плоского фронта не представляются выясненными. В частности, с этим может быть

связан разброс данных по критическим скоростям потери устойчивости в разных работах.

В настоящей статье эта проблема исследуется на основе сопоставления экспериментальных данных с численным моделированием. Для получения надёжных результатов принципиально важно отделить возможные аппаратные эффекты (непостоянство скорости протяжки образца, колебания температуры в рабочей камере) от собственно нестационарных процессов на фазовой границе. Единого, достоверного метода такого рода исследований, очевидно, не существует. В настоящей работе применяются два взаимно дополняющих метода. Прямые наблюдения за фазовой границей в прозрачном веществе позволяют непосредственно фиксировать фронт кристаллизации в строго контролируемых условиях. Параллельно выполнялся вычислительный эксперимент: получены решения нестационарной тепловой и диффузионной задачи при условиях, соответствующих эксперименту.

2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальные исследования процесса кристаллизации выполнялись с помощью бинарной системы сукцинонитрил–ацетон (SCN–Ac), которая подробно изучалась ранее и позволяет проводить прямые наблюдения за фронтом кристаллизации в строго контролируемых условиях [8, 9]. Приготавливались препараты с концентрацией ацетона 0,1% вес. (состав препарата определялся по температуре ликвидуса контрольных препаратов и известной диаграмме состояния [10]). Исследуемый препарат помещался в герметизированный образец, образованный плоскопараллельными стеклянными пластинками круглой формы (длина рабочей зоны до 8 см, общие размеры $D = 10$ см). Наблюдение за фронтом кристаллизации выполняли в установке, обеспечивающей направленную кристаллизацию препарата по методу Бриджмена, рис. 1. Температуры резистивного нагревателя и термоэлектрического охладителя (на основе элемента Пельтье) поддерживались с точностью $\pm 0,5$ К. Величина градиента температуры G на фронте кристаллизации составляла 30 К/см.

Наблюдению за эволюцией фронта предшествовала процедура получения монокристаллической затравки в плоском препарате. Более подробно об изучении кристаллографических особенностей морфологии фронта сообщалось в работе [11]. В данной работе использовались затравки кристаллографической ориентации $\langle 100 \rangle$, без признаков межзёренных границ и субграниц. Это условие имеет существенное значение для устранения возможных источников нестационарности: известно, что границы зёрен в поликристалле инициируют возмущения на фронте [12]. Перемещение образца с постоянной скоростью начинали после его продолжительной гомо-

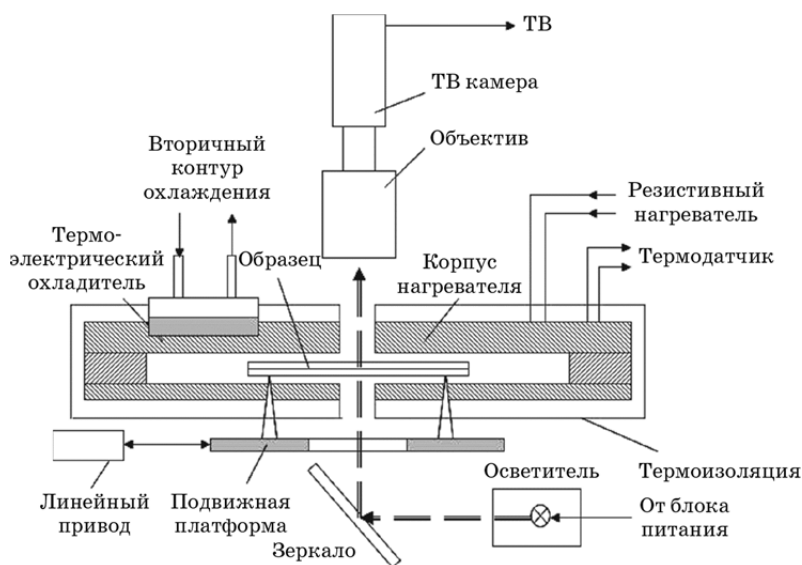


Рис. 1. Схема установки по направленной кристаллизации.

генизации (до 3 часов). Интервал использованных скоростей составлял $v = 1-10$ мкм/с, точность поддержания скорости — 0,1 мкм/с. Положение фронта кристаллизации и его морфология регистрируются видеокамерой. Применявшаяся методика исследования подробно описана в работах [10–11].

Рассмотрим последовательность стадий развития морфологии фронта в образце SCN–0,1% As при фиксированной величине градиента температуры, увеличивающейся от опыта к опыту, скорости протяжки v . При $v < 1$ мкм/с в течение всего времени эксперимента (7 часов) наблюдалась макроскопически плоская форма поверхности раздела без искажений, лишь у краёв образца отмечались её искривления. При скорости выращивания большей 1 мкм/с на первоначально гладкой границе с течением времени образуются хаотически расположенные мелкие впадины (рис. 2, а), которые могут перемещаться вдоль поверхности фронта, а на конечных стадиях наблюдается их углубление. В опытах, когда скорость протяжки несколько увеличивалась, на углублениях возникали волнообразные возмущения, которые со временем развивались в структуру мелких ячеек. Начиная со значений скорости выращивания $v > 1,5$ мкм/с, с самого начала потери устойчивости образуются мелкие ячейки, ориентированные приблизительно вдоль оси выращивания. При этом в ходе выращивания фиксируется изменение их формы, подавление соседних ячеек и возникновение новых. При ещё более высоких скоростях образуются углублённые ячейки (радиус которых намного меньше глубины межъячейкового промежутка), которые также демонстри-

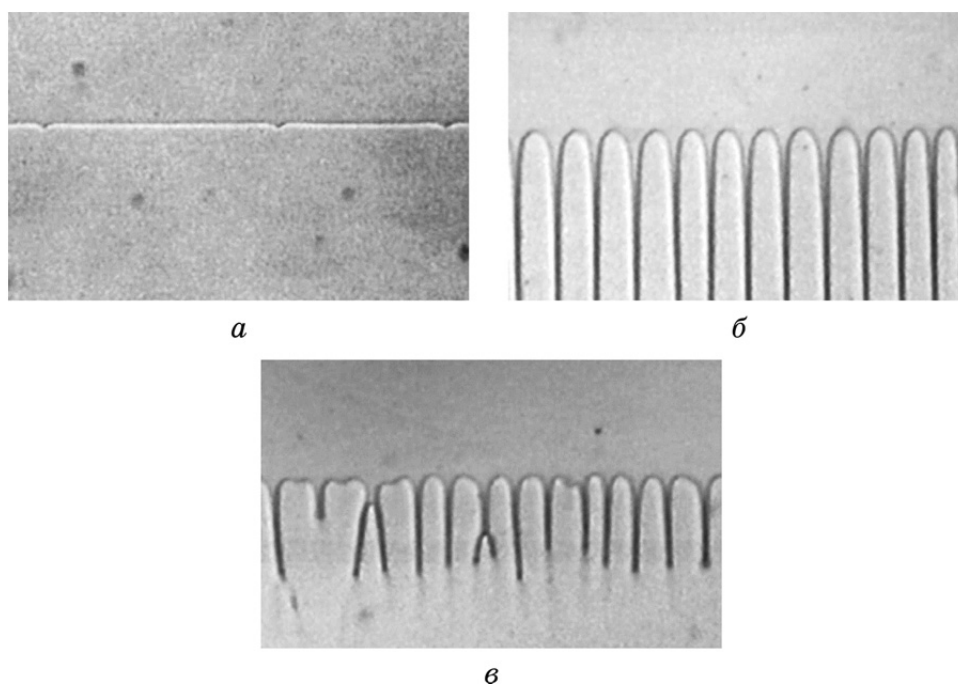


Рис. 2. Морфология фронта кристаллизации (плоский образец).

руют изменение параметров в процессе постоянных условий выращивания. Такая эволюция морфологии фронта (ноды, малоамплитудные ячейки, глубокие ячейки, дендриты) соответствует наблюдавшейся ранее в наших работах и исследованиях других авторов. В настоящей работе главное внимание уделялось поиску условий реализации стационарной структуры фронта. При этом наблюдение (регистрация) структуры фронта велось непрерывно, а в поле наблюдения находилась вся фазовая граница. Основным результатом этих наблюдений состоит в том, что в области неустойчивого (ячеистого) фронта во всем исследованном интервале обнаружены признаки нестационарности: изменение формы и глубины ячеек, подавление одних и возникновение других, вариации межъячеистого расстояния. Важно отметить, что в ходе наблюдения можно было выбрать участок фронта (не менее 10 ячеек) и интервал наблюдения (десятки минут), для которых такие осцилляции пренебрежимо малы. Между тем, общая картина развития ячеистой структуры демонстрирует существенные признаки нестационарности.

Получение количественной информации об осцилляциях ячеек (спектры частот, амплитуды) представляется трудной задачей, выходящей за рамки настоящей работы. Однако в ходе экспериментов удалось выявить параметр нестационарности, который представля-

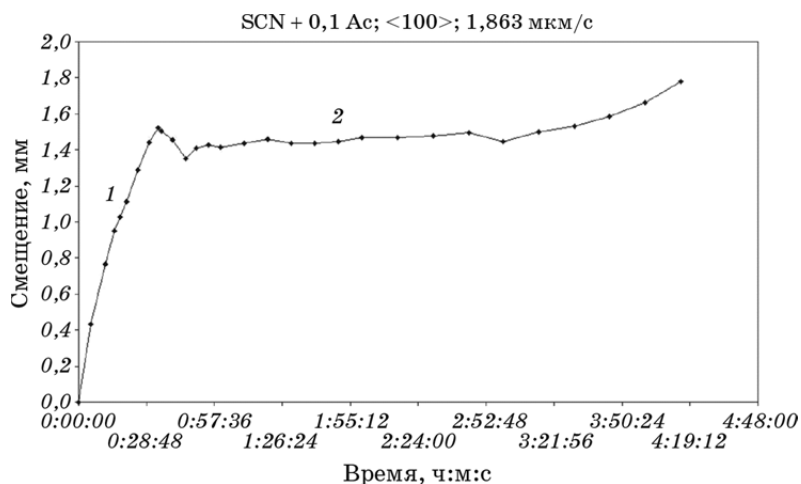


Рис. 3. Изменение во времени положения (отставание) фронта кристаллизации относительно изотермы в образце SCN + 0,1 Ас, <100>, $v = 1,863$ мкм/с. Область 1 — область существования плоской поверхности раздела фаз, область 2 — область ячеистого и ячеисто-дендритного роста.

ется возможным сравнить с теорией. Для плоского неискажённого фронта, а также в области малоамплитудных ячеек наблюдается изменение во времени положения (отставание) фронта относительно изотермы, график на рис. 3 (область 1).

Практически это достигалось регистрацией положения фронта в неподвижной системе координат, связанной с градиентным устройством. Опыты со всеми исследованными препаратами показывают, что фронт кристаллизации непрерывно смещается относительно изотермы, причём это смещение зависит от скорости выращивания. Важным результатом представляется уменьшение эффекта «отставания» фронта от изотермы по мере развития ячеистой структуры и его полное исчезновение на стадии глубоких ячеек и дендритов, рис. 3 (область 2).

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

При описании тепловых процессов, развивающихся в объёмном и плоском препаратах, с достаточной точностью можно ограничиться 2D-приближением, полагая, что температурное поле объёмного препарата обладает осевой симметрией, а в плоском препарате градиент температуры по ширине пренебрежимо мал. В обоих случаях уравнение, описывающее процесс распространения тепла по механизму теплопроводности, запишем в виде:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{x^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(x^n \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad 0 < x < L_x, \quad 0 < z < L_z. \quad (1)$$

Здесь c и ρ — удельная теплоёмкость и плотность препарата соответственно, λ — коэффициент теплопроводности, L_z — длина образца, $L_x = L + \delta_{\text{ст}}$, $\delta_{\text{ст}}$ — толщина стенки объёмной ампулы или плоской кассеты, L — полутолщина плоского препарата или внутренний радиус ампулы (цилиндрический образец). Для плоского препарата ($n = 0$) координата x отсчитывается по толщине препарата, в случае объёмного препарата ($n = 1$) в качестве координаты x выступает текущий радиус цилиндрического образца. Принимается во внимание существенное различие теплофизических свойств сукцинонитрила и стекла ампулы, в связи с этим стенка ампулы включена в область решения уравнения (1), которое интегрируется при следующих граничных условиях:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L_z} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L_x} = \alpha [T(L_x, z, t) - T_c], \quad (2)$$

где

$$\alpha(z, t) = \begin{cases} \alpha_g, & 0 < z < L_n(t), \\ 0, & L_n(t) < z < L_x(t), \\ \alpha_g, & z > L_x(t), \end{cases} \quad T_c = \begin{cases} T_n, & 0 < z < L_n(t), \\ T_x, & z > L_x(t), \end{cases}$$

$\alpha_g = \lambda_g / \delta$ — коэффициент теплопередачи через газовый зазор, δ и λ_g — толщина и коэффициент теплопроводности газовой прослойки, $L_n(t)$ и $L_x(t)$ — текущие координаты границ «нагреватель–изолятор» и «изолятор–холодильник», T_n и T_x — температура нагревателя и холодильника соответственно. На границе ампулы с изолятором тепловой поток полагался равным нулю.

В уравнении (1) можно пренебречь выделением скрытого тепла на фронте кристаллизации, так как при малых скоростях перемещения образца ($v \cong 1-5$ мкм/с) удельный тепловой поток на фронте кристаллизации значительно превосходит удельную производительность источника скрытого тепла.

Задача (1), (2) решалась методом сеток с использованием пятиточечной неявной разностной схемы. На первом этапе находилось решение соответствующей стационарной задачи при фиксированном положении образца относительно нагревателя и холодильника, затем полученное решение использовалось в качестве начального условия для решения нестационарной задачи. В расчётах использовались следующие значения числовых параметров:

а) геометрические параметры: толщина плоского препарата $2L = 0,05$ мм (радиус ампулы $R = 7$ мм для объёмного препарата),

толщина стеклянного образца $L_{st} = 0,15$ см, толщина воздушного зазора $\delta = 0,05$ см, длина образца $L = 10$ см, длина изолятора — 1 см;

- б) теплофизические параметры: коэффициент теплопроводности препарата $\lambda = 0,00220$ Вт/(см·К), коэффициент теплопроводности стекла $\lambda_{st} = 0,0115$ Вт/(см·К), удельная теплоёмкость твёрдой фазы препарата $c_s = 1,08288$ Дж/(г·К), удельная теплоёмкость жидкой фазы препарата $c_l = 1,49417$ Дж/(г·К), удельная теплоёмкость стекла $c_{st} = 0,8000$ Дж/(г·К), плотность твёрдой фазы $\rho_s = 1,01600$ г/см³, плотность жидкой фазы $\rho_l = 0,97510$ г/см³, температура кристаллизации $T^* = 58^\circ\text{C}$.

Температуры нагревателя и холодильника, а также коэффициент теплопроводности газовой прослойки и скорость перемещения ампулы варьировались.

На рисунке 4 приводятся изотермы в плоском препарате для определённого момента времени при скорости выращивания $v = 1$ мкм/с. Они расположены перпендикулярно к оси образца и остаются практически прямыми в течение всего процесса кристаллизации. Таким образом, на начальном этапе процесса выращивания возникают условия для формирования плоского фронта кристаллизации.

Изучалось влияние температур нагревателя и холодильника, а также скорости перемещения на распределение температур в образце. Расчётами установлено, что при $v = 1-10$ мкм/с температурное поле в образце формируется в виде последовательной смены стационарных состояний, соответствующих различным положениям образца относительно нагревателя и холодильника (рис. 5). Поэтому при фиксированных температурах нагревателя и холодильника скорость охлаждения образца $H = \partial T / \partial t$ и градиент температуры G сохраняются постоянными в течение всего времени кристаллизации (рис. 4). Следовательно, скорость охлаждения H лю-

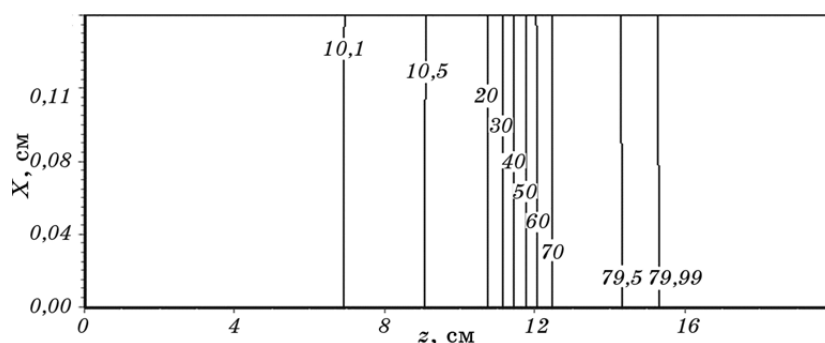


Рис. 4. Температурное поле в плоском препарате (числа возле линий — температура $^\circ\text{C}$ для каждой изотермы).

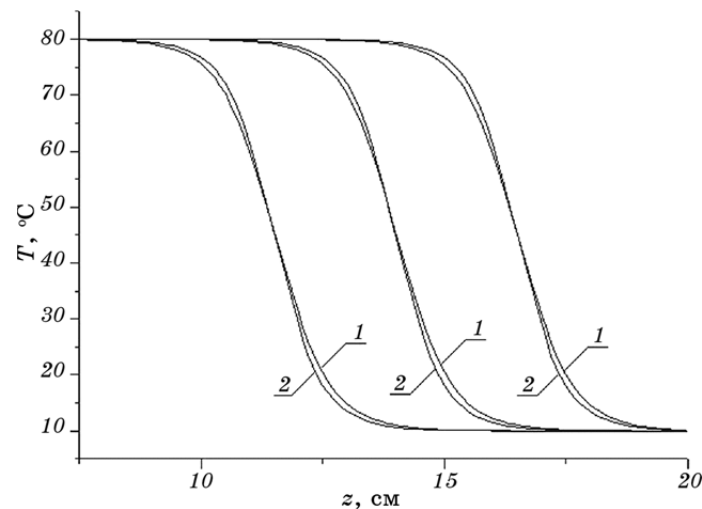


Рис. 5. Распределение температуры вдоль оси образца в различные моменты времени (1 — объёмный препарат, 2 — плоский препарат).

бой точки расплава с координатой z связана с градиентом температуры и скоростью перемещения образца соотношением $H(z) = vG(z)$. В силу этого при построении модели нестационарной кристаллизации сплава оказывается возможным «отделить» тепловые процессы от процессов распределительной диффузии.

Задача распределительной диффузии при кристаллизации бинарного сплава в плоском препарате использовала такую систему физических предпосылок: 1) на фронте кристаллизации выполняется условие локального термодинамического равновесия, в соответствии с которым температура и химический состав сосуществующих фаз соответствуют равновесной диаграмме состояния бинарного сплава; 2) температурное поле в расплаве является одномерным; 3) фронт кристаллизации поддерживается плоским; 4) диффузия примеси в твёрдой фазе пренебрежимо мала; 5) движение расплава отсутствует.

Уравнение диффузии в жидкой фазе впереди фронта кристаллизации запишем в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad \xi(t) < z < L_0, \quad C(z, 0) = C_0, \quad \xi_0 < z < L_0, \quad (3)$$

где $C(z, t)$ — концентрация примеси (ацетона) в жидкой фазе, C_0 — начальная концентрация, D — коэффициент диффузии, L_0 — протяжённость жидкой фазы до начала кристаллизации. На фронте кристаллизации $z = \zeta(t)$ выполняется следующее условие локального массового баланса:

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=\xi(t)} = \frac{d\xi}{dt} (1 - \chi) C(\xi(t), t), \quad (4)$$

где χ — коэффициент распределения.

В произвольный момент времени t температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ связана с концентрацией легирующего компонента на фронте кристаллизации уравнением линии ликвидуса:

$$T^* - T_{\text{кр}}(t) = \alpha_L C(\xi(t), t), \quad (5)$$

где α_L — угловой коэффициент наклона линии ликвидуса. Будем считать координату $z = L_0$ достаточно удалённой от фронта кристаллизации, так что при $z = L_0$ удельный массовый поток равен нулю:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L_0} = 0. \quad (6)$$

Характеристиками, подлежащими определению в задаче (4)–(6), являются: распределение концентрации $C(z, t)$ в жидкой фазе, температура $T_{\text{кр}}(t)$ и скорость кристаллизации $v_{\text{кр}}(t)$. Для численного решения этой задачи использовался метод сеток с «ловлей» границы в узел сетки. На рисунке 6 показано изменение во времени $T_{\text{кр}}(t)$ и $v_{\text{кр}}(t)$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ СОПОСТАВЛЕНИЕ С РАСЧЁТАМИ

До сих пор качественные оценки условий установления стационарного продвижения фронта обычно выполняют следующим образом.

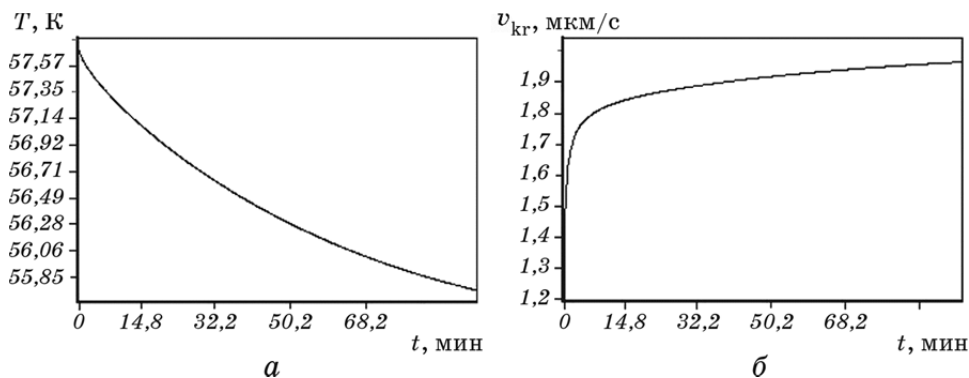


Рис. 6. Изменение температуры (а) и скорости (б) кристаллизации в процессе роста ($C_0 = 0,42\%$ вес. Ас, $v = 1,94$ мкм/с).

Если считать, что лимитирующим фактором являются процессы диффузии, то порядок величины характерного времени установления стационарного состояния можно оценить из условия $\tau = D/v^2$. При характерных значениях коэффициента диффузии $D = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с и скоростей выращивания 5 мкм/с это время составляет порядка 200 с. Выдерживая образец в градиентном устройстве 3 часа, начинали процесс выращивания и по прошествии времени τ начинали регистрацию процесса.

Наши наблюдения, а также расчёты показывают, что при типичных параметрах выращивания прозрачного сплава на основе сукцинонитрила стационарное состояние не достигается. Опыты со всеми исследованными препаратами показывают, что фронт кристаллизации непрерывно смещается относительно изотермы, причём это смещение зависит от скорости выращивания. Расчёты показали, что причиной такой нестационарности едва ли могут быть тепловые эффекты. Эта особенность тепловых процессов обусловлена тем, что в исследуемом диапазоне скоростей перемещения образца величина теплового критерия Пекле оказывается существенно меньше единицы.

Динамика продвижения фронта может быть описана следующим образом. При формировании кристалла в жидкой фазе вблизи фронта кристаллизации за счёт сегрегации примеси образуется обогащённый диффузионный слой, размеры и состав которого изменяются во времени. Диффузионной характеристикой, ответственной за устойчивость плоского фронта в нестационарных условиях, является градиент концентрации примеси $(\partial C/\partial x)|_{x=\xi(t)}$ в жидкой фазе на фронте кристаллизации. По мере роста кристалла градиент концентрации в расплаве монотонно возрастает, пока при определённом размере выращенного кристалла не достигает такого значения, при котором плоский фронт теряет устойчивость.

Пусть $T_{\text{кр}}^0 = T^* + \alpha_L C_0$ — начальная температура кристаллизации, $T_{\text{кр}}(t)$ — текущая температура кристаллизации, соответствующая концентрации $C_{\text{кр}}(t)$ кристаллизации жидкой фазы на фронте фазового перехода в момент времени t . Обозначим через $\zeta(t)$ координату фронта кристаллизации с температурой $T_{\text{кр}}(t)$, а через $\eta(t)$ — координату изотермы $T_{\text{кр}}^0$. Поскольку $T_{\text{кр}} < T_{\text{кр}}^0$, то $v_{\text{кр}} < v$ и, соответственно, $\eta(t) > \zeta(t)$, т.е. фронт кристаллизации «отстаёт» от изотермы $T_{\text{кр}}^0$. Величина смещения $l(t) = \eta(t) - \zeta(t)$ экспериментально определяется с высокой точностью и может выступать в качестве контролируемой характеристики нестационарного процесса кристаллизации.

На рисунке 7 приведены экспериментальные и расчётные данные по величине смещения l , достигнутого к моменту потери устойчивости для различных скоростей v перемещения образца. Чем меньше

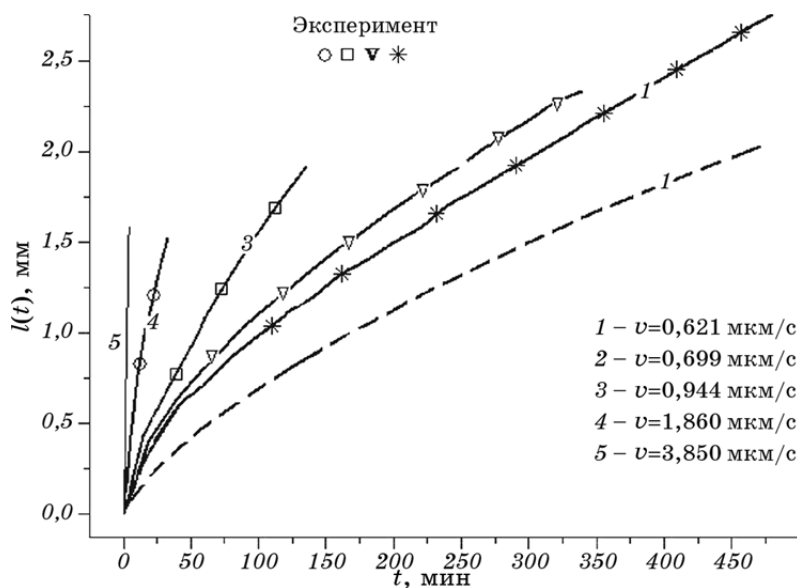


Рис. 7. Зависимость величины смещения фазовой границы от скорости перемещения образца в области устойчивости плоского фронта кристаллизации (сплошная линия 1 — расчёт для $v = 0,621$ мкм/с).

v , тем величина смещения и протяжённость устойчиво выращенного кристалла оказываются большими.

Результаты теоретической оценки величины смещения вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, и тем лучше, чем меньше v . Увеличение величины смещения при малых v свидетельствует о том, что разность температур ликвидуса в начале и конце устойчивого роста кристалла возрастает при уменьшении скорости перемещения образца.

Аналогичный вывод следует также из численных расчётов. В качестве примера на рис. 8 показаны временные зависимости скорости и температуры кристаллизации.

Приведённые результаты показывают, что определение критической скорости v потери устойчивости плоского фронта, исходя из критерия устойчивости, полученного для стационарного состояния, в реальном эксперименте имеет достаточно условный характер.

Поскольку существенными являются нестационарные условия, в условиях устойчивого роста можно вырастить определённой длины кристалл, размер которого зависит от скорости перемещения образца v , градиента температуры G на фронте кристаллизации и исходной концентрации C_0 примеси в образце. Результаты массовых вычислений представлены на рис. 6 в виде изолиний максималь-

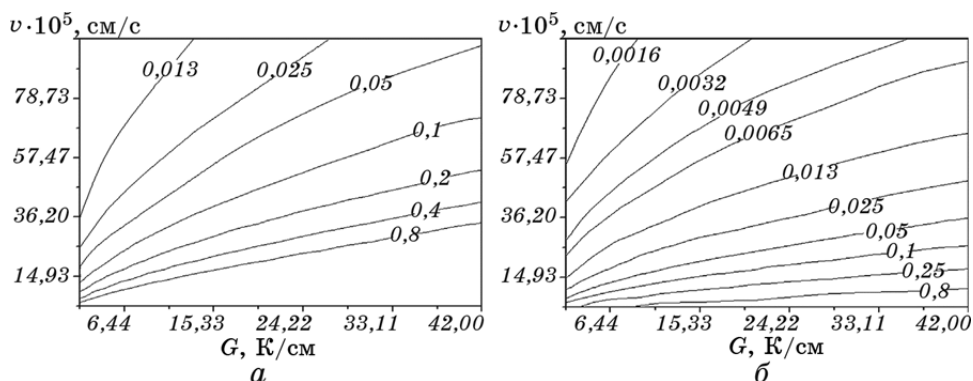


Рис. 8. Изолинии, характеризующие длину кристаллов, выращенных в области устойчивого плоского фронта, в зависимости от градиента температуры и скорости перемещения ампулы: $C_0 = 0,075\% \text{ вес. Ас}$ (а), $C_0 = 0,042\% \text{ вес. Ас}$ (б).

ных длин устойчиво выращенных кристаллов в зависимости от скорости перемещения ампулы и градиента температуры на фронте кристаллизации и исходной концентрации примеси в препарате. Числа возле изолиний — длина кристалла в сантиметрах. Расчётные зависимости качественно соответствуют критерию устойчивости плоского фронта кристаллизации, а именно: с уменьшением скорости перемещения ампулы и увеличением градиента температуры на фронте кристаллизации длина устойчиво выращенного кристалла увеличивается.

С другой стороны, чем меньше содержание примеси в образце, тем при большей длине кристалла происходит потеря устойчивости плоского фронта кристаллизации.

5. ВЫВОДЫ

1. Экспериментально и теоретически показано, что продвижение плоского фронта прозрачного сплава на основе сукцинонитрила при типичных условиях выращивания является существенно нестационарным.
2. Наблюдалось непрерывное смещение положения фронта относительно изотермы, что количественно удовлетворительно описывается расчётом динамики накопления примеси перед фронтом.
3. Вследствие эффектов нестационарности в реальных экспериментальных условиях область параметров устойчивого роста (скорость, температурный градиент, концентрация) зависит от времени наблюдения, что существенно ограничивает применимость линейной теории устойчивости фронта кристаллизации.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Маллинз, Р. Секерка, *Устойчивость плоской поверхности раздела фаз при кристаллизации разбавленного бинарного сплава. Проблемы роста кристаллов* (Москва: Мир: 1968).
2. А. А. Чернов, *Современная кристаллография* (Москва: Наука: 1980), т. 3.
3. М. С. Flemings, *Solidification Processing* (New York: McGraw-Hill: 1974).
4. P. Haug, *Phys. Rev. A*, **35**, No. 10: 4364 (1987).
5. M. Georgelin and A. Pocheau, *Phys. Rev. E*, **57**, No. 3: 3189 (1998).
6. M. Georgelin and A. Pocheau, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, No. 14: 2698 (1997).
7. S. De Cheveigne, C. Gutman, and M. Lebrun, *J. de Physique*, **47**: 2095 (1986).
8. J. T. Lee and R. A. Brown, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 9: 4937 (1993).
9. R. Trivedi and K. Somboonsuk, *Acta Met.*, **33**, No. 6: 1061 (1985).
10. M. A Chopra, M. E. Glicksman, and N. B. Singh, *Met. Trans. A*, **19**: 3087 (1988).
11. О. П. Фёдоров, *Процессы роста кристаллов: кинетика, формообразование, неоднородности* (Киев: Наукова думка: 2010).
12. N. Noel, H. Jamgotchian, and B. Billia, *J. Cryst. Growth*, **187**: 516 (1998).

REFERENCES

1. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *Ustoychivost' Ploskoy Poverkhnosti Razdela Faz pri Kristallizatsii Razbavlenogo Binarnogo Splava. Problemy Rosta Kristallov (The Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy: Problems of Crystal Growth)* (Moscow: Mir: 1968) (Russian translation).
2. A. A. Chernov, *Sovremennaya Kristallografiya (Modern Crystallography)* (Moscow: Nauka: 1980), vol. 3 (in Russian).
3. M. C. Flemings, *Solidification Processing* (New York: McGraw-Hill: 1974).
4. P. Haug, *Phys. Rev. A*, **35**, No. 10: 4364 (1987).
5. M. Georgelin and A. Pocheau, *Phys. Rev. E*, **57**, No. 3: 3189 (1998).
6. M. Georgelin and A. Pocheau, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, No. 14: 2698 (1997).
7. S. De Cheveigne, C. Gutman, and M. Lebrun, *J. de Physique*, **47**: 2095 (1986).
8. J. T. Lee and R. A. Brown, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 9: 4937 (1993).
9. R. Trivedi and K. Somboonsuk, *Acta Met.*, **33**, No. 6: 1061 (1985).
10. M. A Chopra, M. E. Glicksman, and N. B. Singh, *Met. Trans. A*, **19**: 3087 (1988).
11. О. П. Fedorov, *Protsessy Rosta Kristallov: Kinetika, Formoobrazovanie, Neodnorodnosti (Processes of Crystal Growth: Kinetics, Morphogenesis, Inhomogeneities)* (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
12. N. Noel, H. Jamgotchian, and B. Billia, *J. Cryst. Growth*, **187**: 516 (1998).