О мезоскопическом описании локально-неравновесных процессов затвердевания чистых веществ

В. Г. Лебедев[1], А. А. Лебедева, П. К. Галенко[+]*

Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, Россия

[+]Friedrich–Schiller–Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, D-07743 Jena, Germany
[*]Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 2014 г.

В работе предложена фазово-полевая модель локально-неравновесного процесса затвердевания переохлажденного расплава чистого вещества. Для вывода термодинамически согласованных уравнений модели использован метод расширенной необратимой термодинамики. Предполагаются известными потенциалы Гиббса, описывающие термодинамически равновесные состояния на основе экспериментальных данных. Рассмотрен предел резкой границы модели, из которого получена аналитическая зависимость скорости движения плоского фронта затвердевания от температуры на фронте.

DOI: 10.7868/S0370274X15020137

Идея использования диффузной границы для описания межфазных явлений восходит к работам Ван-дер-Ваальса [1], Ландау [2, 3] и Кана [4–6]. Для процессов затвердевания первые модели с диффузной границей были сформулированы и проанализированы Левиным [7], Лангером [8] и Кейджиналпом [9]. Современным развитием этих моделей является метод фазового поля [10] – эффективный способ описания эволюции микроструктур при фазовых переходах. Однако используемые неизотермические модели фазового поля до сих пор имеют модельное феноменологическое происхождение [11], которое может быть проанализировано при термодинамически самосогласованном выводе уравнений. Целью настоящей работы является вывод термодинамически согласованной модели затвердевания чистых веществ на основе локально-неравновесной термодинамики [12] и равновесных потенциалов Гиббса [13]. Полученные уравнения модели фазового поля являются гиперболическими. Поэтому для их сопоставления с уравнениями гиперболической задачи Стефана [14] использован предел резкой границы [9, 15].

Для описания состояний сплошной среды затвердевающей системы вводится параметр φ (фазовое поле), принимающий значения $\varphi = 1$ в твердой фазе (S) и $\varphi = 0$ в жидкой фазе (L). Однозначность локального фазового состояния нарушается вблизи границы раздела фаз, обладающей малой, но конечной толщиной. Объемные свойства фаз внутри диффузной границы интерполируются функциями вида

$$p(\varphi) = \varphi^2(3-2\varphi), \quad g(\varphi) = \varphi^2(1-\varphi)^2, \tag{1}$$

выбор которых обусловлен требованием устойчивости фаз [16].

Потенциалом, определяющим релаксацию неравновесной неизотермической системы, является энтропия, термодинамически сопряженная с температурой:

$$S = -\int \Big(\frac{\partial G}{\partial T} + \frac{1}{T_m}\varepsilon\Big) dV, \tag{2}$$

где $G = G(T,P)$ – плотность потенциала Гиббса, T_m – температура равновесия фаз. Плотность энергии

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\Big[\beta \mathbf{J}^2 + \gamma\dot{\varphi}^2 + \sigma(\boldsymbol{\nabla}\varphi)^2\Big] \tag{3}$$

учитывает вклад неравновесных эффектов [12]. В последнем выражении $\mathbf{J}$ – тепловой поток; β, γ, σ – кинетические коэффициенты, определенные ниже. Точкой над переменной обозначена частная производная по времени.

Пренебрежем изменением объема при затвердевании, считая, что фазовый переход происходит при постоянном давлении и полностью контролируется температурой. Полную плотность энергии Гиббса выберем как интерполяцию по плотностям потенциалов Гиббса каждой из фаз $G^{(\alpha)}(T)$:

$$G(T,\varphi) = G^S(T)p(\varphi) + G^L(T)[1-p(\varphi)] + Wg(\varphi), \tag{4}$$

где W – высота потенциального барьера между состояниями S и L.

[1]e-mail: lvg@udsu.ru

Уравнения динамики следуют из условия возрастания энтропии (2) при релаксации к равновесию [17] и имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \tau_\varphi \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = M_\varphi \Big[\sigma \boldsymbol{\nabla}^2 \varphi - \dfrac{T_m}{T} \dfrac{\partial G}{\partial \varphi} \Big], \\ C_p \dot{T} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J} = -\Big(\dfrac{\partial G}{\partial \varphi} - T \dfrac{\partial^2 G}{\partial T \partial \varphi} \Big) \dot{\varphi}, \\ \tau_T \dfrac{\partial}{\partial t} \mathbf{J} + \mathbf{J} = -\kappa \boldsymbol{\nabla} T. \end{cases} \tag{5}$$

Теплоемкость при постоянном давлении выражается как $C_p = -T\partial^2 G(T,\varphi)/\partial T^2$, величины $\tau_\varphi = M_\varphi \gamma$ и $\tau_T = M_T(T)\beta/T_m$ являются характерными временами релаксации фазового поля и теплового потока соответственно, $\kappa = M_T(T)/T^2$ – коэффициент теплопроводности, $M_T(T) > 0$ и $M_\varphi(T) > 0$ – мобильности температурного и фазового полей. В локально-равновесном пределе (т.е. при $\tau_T = 0$ и $\tau_\varphi = 0$) уравнения (5) сводятся к параболической модели фазового поля и уравнению теплопроводности с источником внутри диффузной границы (см. [9, 16]).

Обозначая штрихом дифференцирование по аргументу функции:

$$p'(\varphi) \equiv \frac{d}{d\varphi} p(\varphi), \quad \Delta G'(T) \equiv \frac{d}{dT} \Delta G(T),$$

а разности потенциалов Гиббса и внутренних энергий ($U = G - TG'(T)$) как

$$\Delta G(T) = G^{(S)}(T) - G^{(L)}(T),$$

$$\Delta U(T) = U^{(S)}(T) - U^{(L)}(T),$$

перепишем правые части уравнений (5) в явном виде:

$$\begin{cases} \tau_\varphi \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = \\ = M_\varphi \Big\{ \sigma \boldsymbol{\nabla}^2 \varphi - \dfrac{T_m}{T} \big[W g'(\varphi) + \Delta G p'(\varphi) \big] \Big\}, \\ C_p \dot{T} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{J} = -\Big[W g'(\varphi) + \Delta U p'(\varphi) \Big] \dot{\varphi}, \\ \tau_T \dfrac{\partial}{\partial t} \mathbf{J} + \mathbf{J} = -\kappa \boldsymbol{\nabla} T. \end{cases} \tag{6}$$

В случае равновесия между фазами (т.е. при $\dot{\varphi} = 0$, $\dot{T} = 0$, $\mathbf{J} = 0$) из уравнений (6) для температуры получаем

$$\kappa \boldsymbol{\nabla} T = 0 \quad \Rightarrow \quad T = T_m \equiv \mathrm{const} \tag{7}$$

по всему пространству. Уравнение (6) для фазового поля сведется к выражению

$$\sigma \boldsymbol{\nabla}^2 \varphi - \big[W g'(\varphi) + \Delta G(T_m) p'(\varphi) \big] = 0. \tag{8}$$

С учетом того что при $T = T_m$ разность потенциалов Гиббса $\Delta G(T_m) = \mathrm{const}$, рассмотрим уравнение (8) в одномерном случае, обозначая координату вдоль направления затвердевания буквой z. Умножая уравнение (8) на $\varphi'(z)$ и интегрируя на бесконечном интервале с учетом равенства $\varphi'(\pm\infty) = 0$, находим термодинамическое условие равновесия в виде

$$\Delta G(T_m) = 0 \quad \Rightarrow \quad G^{(S)}(T_m) = G^{(L)}(T_m), \tag{9}$$

определяющем температуру T_m.

В условиях равновесия от выражения (8) остается уравнение

$$\sigma \varphi'' = W g'(\varphi), \tag{10}$$

имеющее решение в виде “кинка”:

$$\varphi(x) = \frac{1}{2} [1 - \mathrm{th}(z/\delta)], \tag{11}$$

где параметр

$$\delta = \sqrt{\frac{2\sigma}{W}} \tag{12}$$

задает характерную ширину диффузной границы.

Интегрирование градиентного вклада в потенциале (2) для равновесного решения (11) дает поверхностную энергию

$$\frac{1}{2} \sigma \int_{-\infty}^{\infty} [\varphi'(z)]^2 dz = \frac{\sigma}{6\delta} = \chi, \tag{13}$$

где χ – коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы. Коэффициенты σ и W определяются через δ и χ как

$$\sigma = 6\chi\delta \quad \text{и} \quad W = \frac{12\chi}{\delta}. \tag{14}$$

При отсутствии равновесия между фазами, $G^{(S)}(T) \neq G^{(L)}(T)$, для динамики фазового поля в уравнениях (6) появляется движущая сила фазового перехода $p'(\varphi)\Delta G(T) T_m/T$, отличная от нуля только внутри диффузной границы и определяющая скорость движения фронта затвердевания.

Покажем, что из полученной системы уравнений (6) в пределе резкой границы [9, 15] следует гиперболическая задача Стефана [14]. Для простоты ограничимся одномерной задачей направленной кристаллизации, чтобы избежать влияния кривизны границы.

Предел резкой границы основан на предположении о существовании малого параметра $\bar{\delta} = \delta/L$, где L – характерный размер области, в которой происходит фазовый переход. Используем безразмерную координату $\bar{z} = z/L$ и время, обезразмеренное на характерное время теплового процесса, $\bar{t} = t\lambda_i/L^2$, где выбрано $\lambda_i = \kappa_i/C_i$, $\kappa_i = \kappa(T_i)$ и $C_i = C_p(T_i)$, T_i – начальная температура расплава. Тогда уравнения модели (6) могут быть переписаны в виде

$$\begin{cases} \bar{\tau}_\varphi \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = \alpha \Big\{ \boldsymbol{\nabla}^2 \varphi - \\ -\dfrac{T_m}{T} \Big[2g'(\varphi)\bar{\delta}^{-2} + \overline{\Delta G} p'(\varphi) \bar{\delta}^{-1} \Big] \Big\}, \\ \bar{C}_p \dot{T} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} = -F(\varphi, T)\dot{\varphi}, \\ \bar{\tau}_T \dfrac{\partial}{\partial t}\mathbf{j} + \mathbf{j} = -\bar{\kappa} \boldsymbol{\nabla} T. \end{cases} \tag{15}$$

Функция $F(\varphi, T)$ определена как

$$F(\varphi, T) = \theta g'(\varphi) + \overline{\Delta U} p'(\varphi). \tag{16}$$

Безразмерные комбинации в уравнениях (15) и (16) равны

$$\bar{\tau}_\varphi = \frac{\tau_\varphi \lambda_i}{L^2},\ \alpha = \frac{M_\varphi(T)\sigma}{\lambda_i},\ \theta = \frac{12\chi}{C_i \delta},\ \bar{\tau}_T = \frac{\tau_T \lambda_i}{L^2},$$

$$\overline{\Delta U} = \frac{\Delta U(T)}{C_i},\ \overline{\Delta G} = \frac{L\Delta G(T)}{6\chi},$$

$$\bar{\kappa} = \frac{\kappa(\varphi, T)}{\kappa_i},\ \bar{C}_p = \frac{C_p(\varphi, T)}{C_i},\ \mathbf{j} = \frac{\mathbf{J}L^2}{\kappa_i}.$$

Поскольку безразмерные коэффициенты при изменении масштаба не меняются, рассмотрим предельный переход в решениях уравнений (15) по параметру $\bar{\delta} \to 0$.

Внешняя относительно диффузной границы область. Умножим уравнение фазового поля в (15) на $\bar{\delta}^2$ и устремим $\bar{\delta} \to 0$. Тогда уравнение фазового поля сводится к выражению

$$g'(\varphi) = 0.$$

Это соотношение автоматически выполняется вне диффузной границы, поскольку внутри фаз $\varphi = 0$ и $\varphi = 1$. Из–за постоянства φ внутри объемов фаз имеем $\dot{\varphi} = 0$. В результате оставшиеся уравнения (15) запишутся как

$$\begin{cases} \bar{C}_p \dot{T} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} = 0, \\ \bar{\tau}_T \dfrac{\partial}{\partial t}\mathbf{j} + \mathbf{j} = -\bar{\kappa} \boldsymbol{\nabla} T. \end{cases} \tag{17}$$

Полученные уравнения (17) эквивалентны нестационарному уравнению теплопроводности при $\bar{\tau}_T = 0$, или его сингулярному расширению при $\bar{\tau}_T \neq 0$ [12].

Внутренняя область диффузной границы. Переходя в систему отсчета границы $\bar{x} = \bar{z} - y(\bar{t})$, движущейся с безразмерными скоростью $v = \dot{y}$ и ускорением $a = \ddot{y}$, будем считать, что начало отсчета по координате соответствует значению $\varphi = 1/2$. Тогда система уравнений (15) примет вид

$$\begin{cases} \alpha_e \varphi''(\xi) + (v + \bar{\tau}_\varphi a)\varphi'(\xi)\bar{\delta} = \\ = \alpha \dfrac{T_m}{T} \Big[2g'(\varphi) + \overline{\Delta G} p'(\varphi)\bar{\delta} \Big], \\ \kappa_e T'(\xi) + j(\xi)\bar{\delta} = \bar{\tau}_T v^2 F(\varphi, T)\varphi'(\xi), \\ v\bar{\tau}_T j'(\xi) - j(\xi)\bar{\delta} = \bar{\kappa} T'(\xi), \end{cases} \tag{18}$$

где $\alpha_e = \alpha - \bar{\tau}_\varphi v^2$, $\kappa_e = \bar{\kappa} - \bar{\tau}_T v^2 \bar{C}_p$ и проведена замена координат $\bar{x} = \xi\bar{\delta}$, в которых удобнее выполнять асимптотический анализ. Действительно, в пределе $\bar{\delta} \to 0$ ширина диффузной границы становится бесконечной ($-\infty < \xi < \infty$) и перестает зависеть от значения $\bar{\delta}$. Кроме того, в уравнениях (18) учтено, что при такой замене производные по пространству приобретают множитель $\bar{\delta}^{-1}$. После координатных преобразований и масштабирования переменных уравнения (18) умножены на $\bar{\delta}^2$. Здесь и далее предполагается положительная определенность коэффициентов $\kappa_e > 0$ и $\alpha_e > 0$.

Будем искать решение системы (18) для функций $\varphi(\xi)$, $T(\xi)$, $\mathbf{j}(\xi)$ в виде асимптотических рядов

$$f(\xi) = f_0(\xi) + f_1(\xi)\bar{\delta} + \ldots, \tag{19}$$

по степеням малого безразмерного параметра $\bar{\delta}$.

Порядок $\bar{\delta}^0$. Имеем систему уравнений

$$\begin{cases} \alpha_{0e}\varphi_0''(\xi) = 2\dfrac{\alpha_0 T_m}{T_0(\xi)} g'(\varphi_0), \\ \kappa_{0e} T_0'(\xi) = \bar{\tau}_T v^2 F_0 \varphi_0'(\xi), \\ \kappa_{0e} j_0'(\xi) = v\bar{\kappa}_0 F_0 \varphi_0'(\xi), \end{cases} \tag{20}$$

где коэффициенты вычислены на решениях φ_0 и T_0, в том числе $\alpha_{0e} = \alpha_0 - \bar{\tau}_\varphi v^2$, $\kappa_{0e} = \bar{\kappa}_0 - \bar{\tau}_T v^2 \bar{C}_p^0$, $\alpha_0 = \alpha(T_0)$, $\bar{\kappa}_0 = \bar{\kappa}(\varphi_0, T_0)$, $\bar{C}_p^0 = \bar{C}_p(\varphi_0, T_0)$, $F_0 = F(\varphi_0, T_0)$.

При $\xi \to \pm\infty$ предельные условия для фазового поля и температуры в нулевом порядке должны быть согласованы с внешними функциями:

$$\lim_{\xi \to -\infty} \varphi_0(\xi, t) = 1, \tag{21}$$

$$\lim_{\xi \to \infty} \varphi_0(\xi) = \lim_{\xi \to \pm\infty} \varphi_0'(\xi) = 0, \tag{22}$$

$$\lim_{\xi \to \pm\infty} T_0'(\xi) = 0, \tag{23}$$

$$\lim_{\xi \to \pm\infty} T_0(\xi) = T(\bar{x})\big|_{0\pm 0}, \tag{24}$$

где $T(\bar{x})\big|_{0\pm0}$ – температуры, взятые из внешних областей, справа $(+0)$ и слева (-0) от диффузной границы (находящейся при $\bar{x}=0$).

Для локально-неравновесной релаксации $(\bar{\tau}_T>0)$ на межфазной границе появляется скачок температуры. Разность температур справа и слева от диффузной границы равна

$$T\big|_{+0}-T\big|_{-0}=\tau_T v^2\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\kappa_{0e}}F_0\varphi_0'(\xi)\,d\xi.$$

Предполагая малость $\bar{\tau}_T v^2\ll 1$ и слабо меняющиеся теплофизические свойства, этот скачок температуры можно оценить как

$$T\big|_{+0}-T\big|_{-0}\approx-\tau_T v^2\kappa_{*e}^{-1}\overline{\Delta U}^*,$$

где коэффициенты вычислены при температуре T^* в некоторой внутренней точке диффузной границы. Аналогично выглядит выражение для скачка потока:

$$j\big|_{+0}-j\big|_{-0}=v\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\bar{\kappa}_0}{\kappa_{0e}}F_0\varphi_0'(\xi)\,d\xi\approx-v\bar{\kappa}_*\kappa_{*e}^{-1}\overline{\Delta U}^*.$$

Профили фазового поля и температуры внутри диффузной границы в локально-неравновесном случае при заданной скорости движения фронта v могут быть найдены только численно.

В пределе $\bar{\tau}_T\to 0$ из уравнений (20) следует непрерывность температуры ($T_0(\xi)\equiv\mathrm{const}$) на границе раздела фаз и выражение для скачка потока приобретает вид

$$j\big|_{+0}-j\big|_{-0}=-v\overline{\Delta U}(T_0).$$

Профиль фазового поля с учетом асимптотических условий (21), (22) снова описывается выражением (11) с шириной диффузной границы, меньшей в $\sqrt{\alpha_{0e}T_0/\alpha_0 T_m}$ раз.

Порядок $\bar{\delta}^1$. Величина скорости фронта может быть найдена из условий разрешимости уравнений в первом порядке по $\bar{\delta}$:

$$\begin{cases}\hat{L}_{11}\varphi_1(\xi)+\hat{L}_{12}T_1(\xi)=\Phi_\varphi(\varphi_0,T_0),\\[2mm] \hat{L}_{21}\varphi_1(\xi)+\hat{L}_{22}T_1(\xi)=\Phi_T(\varphi_0,T_0),\end{cases}\qquad(25)$$

где

$$\Phi_\varphi(\varphi_0,T_0)=\frac{\alpha_0T_m}{\alpha_{0e}T_0}\overline{\Delta G}_0p'(\varphi_0)-\frac{v+\tilde{\tau}_\varphi a}{\alpha_{0e}}\varphi_0'(\xi),\quad(26)$$

$$\Phi_T(\varphi_0,T_0)=-\frac{j_0}{\bar{\kappa}_{0e}},\qquad(27)$$

$$\hat{L}_{11}\varphi_1(\xi)=\varphi_1''(\xi)-\frac{2\alpha_0T_m}{\alpha_{0e}T_0}g''(\varphi_0)\varphi_1(\xi),\qquad(28)$$

$$\hat{L}_{12}T_1(\xi)=-T_1(\xi)\frac{\partial}{\partial T_0}\left[\frac{2\alpha_0T_m}{\alpha_{0e}T_0}g'(\varphi_0)\right],\qquad(29)$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_{21}\varphi_1(\xi)=-\tau_T v^2\Bigg[\frac{F_0}{\kappa_{0e}}\varphi_1'(\xi)+\\ +\varphi_0'(\xi)\frac{\partial}{\partial\varphi_0}\left(\frac{F_0}{\kappa_{0e}}\right)\varphi_1(\xi)\Bigg],\end{aligned}\qquad(30)$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_{22}T_1(\xi)=T_1'(\xi)-\\ -\tau_T v^2\varphi_0'(\xi)\frac{\partial}{\partial T_0}\left(\frac{F_0}{\kappa_{0e}}\right)T_1(\xi),\end{aligned}\qquad(31)$$

$$j_0(\xi)=\int\limits_{-\infty}^{\xi}\frac{\bar{\kappa}_0}{\tau_T v}T_0'(y)\,dy.\qquad(32)$$

Асимптотические предельные условия при $\xi\to\to\pm\infty$ для фазового поля и температуры в первом порядке имеют вид

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}\varphi_1(\xi)=\lim_{\xi\to\pm\infty}\varphi_1'(\xi)=0,\qquad(33)$$

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}T_1(\xi)=0,\qquad(34)$$

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}T_1'(\xi)=T'(\bar{x})\big|_{0\pm0},\qquad(35)$$

где $T'(\bar{x})\big|_{0\pm0}$ – градиенты температуры, взятые из внешних областей справа $(+0)$ и слева (-0) от диффузной границы (при $\bar{x}=0$).

Система уравнений (25) является линейной относительно переменных φ_1 и T_1. Общее решение этой системы есть сумма общего решения однородной системы и частного решения неоднородной системы. Прямым дифференцированием по координате ξ системы

$$\begin{cases}\varphi_0''(\xi)=2\dfrac{\alpha_0T_m}{\alpha_{0e}T_0(\xi)}g'(\varphi_0),\\[3mm] T_0'(\xi)=\dfrac{\bar{\tau}_Tv^2}{\kappa_{0e}}F_0\varphi_0'(\xi),\end{cases}$$

эквивалентной системе уравнений (20), находим, что функции $\varphi_0'(\xi)$ и $T_0'(\xi)$ являются решением однородной системы (25). Наличие этих функций в правой части (25) означает существование резонансных решений неоднородной системы, что нарушает монотонность и гладкость разложения по $\bar{\delta}$. Для устранения резонансов введем условие ортогональности вектора $(\varphi_0'(\xi),T_0'(\xi))$ вектору (Φ_φ,Φ_T) в правой части системы (25) относительно скалярного умножения:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\Big(\varphi_0'\Phi_\varphi+T_0'\Phi_T\Big)d\xi=0.\qquad(36)$$

Это условие можно переписать в виде

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_0 T_m}{\alpha_{0e} T_0} \overline{\Delta G}_0 p'(\varphi_0)\varphi_0'(\xi) d\xi - \\ - (v + \tilde{\tau}_\varphi a) \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi_0'^2(\xi)}{\alpha_{0e}} d\xi - \\ - \tau_T v^3 \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\bar{\kappa}_0}{\bar{\kappa}_{0e}^2} F_0 \varphi_0'(\xi) \left[\int\limits_{-\infty}^{\xi} \frac{1}{\bar{\kappa}_{0e}} F_0 \varphi_0'(y)\, dy \right] d\xi = 0. \tag{37}$$

Выражение (37) совместно с системами уравнений (20) и (17) определяет связь кинематики движения (скорости v и ускорения a) плоского фронта затвердевания чистых веществ с термодинамическими величинами энергий Гиббса и внутренних энергий фаз. При имеющихся результатах моделирования методами молекулярной динамики [18] (или натурных экспериментов) выражение (37) позволяет найти температурную зависимость мобильности фазового поля для чистых веществ. В частности, при $\tau_\varphi = 0$ и $\tau_T = 0$ находим $T_0 = \text{const}$ и

$$v = -6\alpha_0 \sqrt{\frac{T_m}{T_0}} \overline{\Delta G}_0,$$

что непосредственно выражает безразмерную мобильность α_0 через скорость фронта и температуру на плоском фронте затвердевания.

Итак, в настоящей работе получена термодинамически согласованная фазово-полевая модель затвердевания чистых веществ, учитывающая отсутствие локального равновесия и использующая потенциалы Гиббса реальных веществ. В пределе резкой границы найдено соотношение между скоростью движения плоского фронта и температурой на фронте затвердевания.

Работа выполнена по грантам РФФИ #13-02-01149А и 14-29-10282офи_м.

1. J. D. van der Waals, J. Stat. Phys. **20**, 197 (1979).
2. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **7**, 19 (1937).
3. В. И. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
4. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
5. J. W. Cahn, Acta Metall. **8**, 554 (1960).
6. S. M. Allen and J. W. Cahn, Acta Metall. **27**, 1085 (1979).
7. J. B. Collins and H. Levine, Phys. Rev. B **31**, 6119 (1985).
8. J. S. Langer, in *Directions in Condensed Matter Physics*, World Scientific, Singapore (1986), p. 166.
9. G. Caginalp, Arch. Rat. Mech. Anal. **92**, 205 (1986).
10. N. Provatas and K. Elder, *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*, Wiley-VCH Weinheim (2010).
11. J.-R. Li, D. Calhoun, and L. Brush, J. Comp. Phys. **228** 8945 (2009).
12. P. Galenko and D. Jou, Phys. Rev. E **71**, 046125 (2005).
13. A. T. Dinsdale, CALPHAD **15**(4), 317 (1991).
14. P. K. Galenko and D. A. Danilov, Phys. Lett. A **278**, 129 (2000).
15. O. Penrose and P. C. Fife, Phys. D **43**, 44 (1990).
16. S. Wang, R. Sekerka, A. Wheeler, B. Murray, S. Coriell, R. Braun, and G. McFadden, Physica D: Nonlinear Phenomena **69**, 189 (1993).
17. D. A. Danilov, V. G. Lebedev, and P. K. Galenko, J. Non–Equilib. Thermodyn. **39**(2), 93 (2014),
18. M. Berghoff, M. Selzer, and B. Nestler, Sci. World J. **2013**, Article ID 564272 (2013).