3. Modelowanie procesów transportu energii i składników w obszarze dwufazowym

Podczas krzepnięcia roztworów dwuskładnikowych bardzo często tworzy się obszar dwufazowy (tzw. "mushy zone") zawierający w różnych proporcjach fazę ciekłą i stałą. Obszar ten może wypełniać znaczną część objętości układu dwuskładnikowego [1], [23], [24]. Rozkład składników we wspomnianym obszarze dwufazowym, w przypadku stopów, decyduje o jakości wyrobu końcowego. Na rozkład składników w "mushy zone" wpływa rozkład temperatury, procesy transportu energii i składników, jak również charakter przepływu fazy ciekłej w tym obszarze. Ze względu na bardzo złożoną mikrostrukturę rozłożenia fazy ciekłej i stałej oraz różnice właściwości faz obszar dwufazowy traktowany jest jako ośrodek niejednorodny. Ma on jednak pewną specyfike odróżniającą go od innych materiałów niejednorodnych (kompozytów, ośrodków ziarnistych czy porowatych), a mianowicie udział fazy stałej w tym obszarze ulega silnym zmianom od wartości równej jedności w pobliżu powierzchni obszaru całkowicie zestalonego do zera na powierzchni oddzielającej obszar dwufazowy od czystej fazy ciekłej [1], [16]. Ponadto procesom transportu występującym wewnątrz poszczególnych faz w "mushy zone" towarzyszy wzajemne oddziaływanie faz oraz występowanie przemiany fazowej z wydzielaniem ciepła na granicach międzyfazowych. A zatem omawiany obszar dwufazowy może być traktowany jako ośrodek niejednorodny z wewnętrznymi, lokalnymi źródłami ciepła [9].

Złożona mikrostruktura obszaru dwufazowego powoduje, że do analizy przepływu ciepła i masy w takim ośrodku używa się zwykle opisu makroskopowego, w którym wygładzane są lokalne różnice w wartościach temperatur i stężeń składników spowodowane np. obecnością dendrytów. W związku z tym, zanim przeprowadzone zostaną jakiekolwiek przewidywania teoretyczne dotyczące rozkładu składników w obszarze dwufazowym, konieczne jest opracowanie odpowiedniego modelu opisujacego zjawiska transportu energii i masy na poziomie makroskopowym. Proces zastępowania mikroskopowych procesów transportu w obszarze dwufazowym opisem makroskopowym procesów transportu, zachodzących w ośrodku o stałych lub zmiennych w sposób ciągły efektywnych właściwościach, nazywany jest homogenizacją [8]. Przy zastosowaniu tej metody opisu należy rozwiązać dwa podstawowe problemy: (1) jaką postać mają równania opisujące makroskopwe procesy transportu w "mushy zone" oraz (2) jak wyznaczyć efektywne właściwości zastępczego ośrodka ciągłego?

Stosowane są różne metody tworzenia równań opisujących procesy transportu w ośrodkach niejednorodnych na poziomie makroskopowym, takie jak metody spektralne, wariacyjne, objętościowe - oparte na uśrednieniu po objętości elementarnej, statystyczne - oparte na uśrednianiu po zbiorze różnych realizacji mikrostruktury ośrodka. Spośród wymienionych metod dwie ostatnie zasługują na specjalną uwagę.

Metoda oparta o uśrednienia objętościowe (“volume averaging”) po objętości elementarnej jest najczęściej używana w zagadnieniach krzepnięcia roztworów dwuskładnikowych [2], [12], [16], [17], [19]. Metoda ta wykorzystuje pojęcie objętości elementarnej reprezentatywnej dla całego "mushy region" (representative elementary volume - REV). Dla ośrodków niejednorodnych o strukturze periodycznej REV odpowiada komórce elementarnej. Dla ośrodków niejednorodnych o nieregularnej strukturze jest ona definiowana nieprecyzyjnie jako dużo większa od wielkości opisujących strukturę ośrodka niejednorodnego na poziomie mikroskopowym (wielkość ziarn, dendrytów, itp.) i jednocześnie dużo mniejsza od wymiarów całego ośrodka niejednorodnego. Makroskopowe wielkości polowe występujące w równaniach przepływu energii i składników są rozumiane jako uśrednione objętościowo po objętości

elementarnej i odnoszone do jej geometrycznego środka. Przy stosowaniu tej metody mówienie o zmienności polowych wielkości makroskopowych (temperatura, stężenie) na odległości mniejszej od wymiaru REV jest pozbawione sensu. Ograniczenia metody opartej na uśrednianiu objętościowym uświadamiane są przez niektórych badaczy i proponowane są różne sposoby usunięcia tych ograniczeń [18]. W przypadku obszaru dwufazowego, występującego w zagadnieniu krzepnięcia roztworów, ograniczenia te są silniejsze. W "mushy zone" trudno jest bowiem znaleźć objętość elementarną reprezentatywną dla całego obszaru dwufazowego, gdyż udział faz ulega w nim ciągłej zmianie. Ponadto wymiary REV, podawane w literaturze [1], sięgają centymetrów, co w praktyce może być zbliżone do wymiarów całego rozpatrywanego obszaru dwufazowego. Dodatkową trudność sprawia wyznaczenie efektywnych właściwości zależnych od mikrostruktury obszaru dwufazowego i właściwości faz. Z tego powodu wykorzystywane są najprostsze zależności nie uwzględniające wpływu mikrostruktury.

Jednym z naistotniejszych problemów, na które natrafia metoda oparta na uśrednieniu objętościowym w REV jest uwzględnienie, w równaniach makroskopowych, braku lokalnej równowagi termodynamicznej (termicznej lub fazowej) w obszarze dwufazowym. Proponowane są więc różne dodatkowe modele uproszczone, tzw. *modele dyfuzji*, wiążące średnie stężenia składników z ich udziałem objętościowym i temperaturą. Modele te nie uwzględniają na ogół faktu, że pojęcie równowagi termicznej i fazowej w przypadku mikro- i makroskopowym nieco się różni. W przypadku opisu *mikroskopowego* równowaga termodynamiczna wymaga równomierności rozkładu stężenia składników i temperatury w obu fazach przy spełnianiu równości temperatury i odpowiedniej relacji stężeń składników na granicy międzyfazowej. W przypadku opisu *makroskopowego*, dotyczącego zastępczego ośrodka ciągłego o pewnych efektywnych właściwościach, warunek lokalnej równowagi termodynamicznej wymaga jedynie równości średnich temperatur faz oraz odpowiedniej relacji między średnimi stężeniami składników w obu fazach tak, aby nie występowała między nimi wymiana netto ciepła i masy. Warunek ten może być spełniony nawet jeśli na poziomie mikroskopowym występują rozkłady temperatury i stężeń składników w obszarze elementarnym wiążące się z wymianą ciepła i masy w fazach i między nimi.

Metoda oparta o uśrednieniu statystycznym po zbiorze różnych realizacji mikrostruktury ośrodka (“ensemble averaging”) [5], [8], [11], [20] wywodzi się z teorii procesów stochastycznych i pól losowych [3], [4], [13], [14]. Była ona z sukcesem zastosowana do analizy różnych zjawisk transportu zachodzących w ośrodkach niejednorodnych. Nie była jednak dotąd wykorzystywana w zagadnieniach krzepnięcia układów dwuskładnikowych. Podczas realizacji badań podjęto pierwszą próbę jej aplikacji w celu znalezienia równań makroskopowego opisu procesów transportu w obszarze dwufazowym wypełnionym roztworem dwuskładnikowym. Omawiana metoda nie wymaga istnienia objętości elementarnej reprezentatywnej dla całego ośrodka. Zarówno makroskopowe wielkości polowe jak i właściwości efektywne ośrodka są w tej metodzie traktowane jako średnie statystyczne (wartości oczekiwane). Nawet w przypadku gdy w ośrodku niejednorodnym można wyróżnić REV, metody oparte o uśrednienie objętościowe i statystyczne na ogół prowadzą do innych wyników.

W następnych podrozdziałach tej części opracowania przedstawiono kolejno: podstawowe pojęcia i definicje metody opartej na uśrednieniach statystycznych, wyprowadzenie makroskopowych równań opisujących przepływ składników w obszarze dwufazowym, problem lokalnej równowagi fazowej przy opisie makroskopowy procesu krzepnięcia, wyprowadzenie makroskopowego równania energii dla obszaru dwufazowego oraz dyskusję lokalnej równowagi termicznej. W przedostatnim podrozdziale omówiono teoretyczny sposób wyznaczania udziału objętościowego faz w "mushy zone" w warunkach równowagi termodynamicznej, który może zastapić dotychczasowe modele (opisane w literaturze), gdzie udziały objętościowe wyznaczane

były z empirycznej zależności entalpii (lub gęstości roztworu w obszarze dwufazowym) od temperatury. Rozdział zamknięto najistotniejszymi wnioski wynikającymi z przeprowadzonych rozważań.

3.1. Podstawowe pojęcia i definicje w metodzie uśrednień statystycznych po zbiorze realizacji mikrostruktury ośrodka dwufazowego

Założono, że proces krzepnięcia roztworu dwuskładnikowego zachodzi w objętości V zawierającej dwie fazy - stałą (S) i ciekłą (L). Pewien zestaw charakterystycznych punktów, które mogą być traktowane jako miejsca nukleacji nowej fazy, jest rozmieszczony w całej rozpatrywanej objętości roztworu. Jakiekolwiek przestrzenny rozkład tych punktów jest uważany za odrębną konfigurację Ω tak, że utworzony jest zbiór konfiguracji charakterystycznych punktów. Gęstość prawdopodobieństwa związaną z tym zbiorem konfiguracji oznaczono jako $p(\Omega)$.

Miejsce nukleacji, w odpowiednich warunkach, może stać się miejscem powstania fazy stałej. Dla dowolnej chwili czasu t i dowolnej konfiguracji Ω rozkładu punktów charakterystycznych, rozkład faz w układzie opisany jest przez tzw. *funkcję struktury* [8]

$$\theta_i = \theta_i(t,\boldsymbol{x}|\Omega) = \begin{cases} 1 & \text{for } \boldsymbol{x} \in \boldsymbol{V}_i \\ 0 & \text{for } \boldsymbol{x} \notin \boldsymbol{V}_i \end{cases}$$

gdzie symbol V_i oznacza objętość wypełnioną i-tą fazą.

Następnie wprowadzono pewną uogólnioną zmienną zdefiniowaną jako

$$f(t,\mathbf{x}|\Omega) = \theta_S(t,\mathbf{x}|\Omega) f_S(t,\mathbf{x}|\Omega) + \theta_L(t,\mathbf{x}|\Omega) f_L(t,\mathbf{x}|\Omega) \tag{3.1}$$

która pozwala zapisać rozpatrywane dalej równania w jednolitej formie.

Przed wyprowadzeniem równań opisujących makroskopowe procesy transportu składników i energii użyteczne jest zdefiniowanie dwóch wielkości średnich. Pierwszą z nich jest *wielkość makroskopowa funkcji* f

$$\{f(t,\boldsymbol{x})\} = \int f(t,\boldsymbol{x}|\Omega)\, p(\Omega)\, \mathrm{d}\Omega \tag{3.2}$$

która jest rozumiana jako wielkość oczekiwana w sensie statystycznym. Jeśli za funkcję f przyjmie się funkcję struktury θ_i wtedy jej wielkość makroskopowa jest równa udziałowi objętościowemu i-tej fazy

$$\{\theta_i(t,\boldsymbol{x})\} = \varepsilon_i(t,\boldsymbol{x}) \tag{3.3}$$

Drugą średnią stanowi *fazowa wielkość makroskopowa* $\{f\}_i$ zdefiniowana wyrażeniem

$$\{\theta_i(t,\boldsymbol{x}) f(t,\boldsymbol{x})\} = \varepsilon_i(t,\boldsymbol{x})\{f(t,\boldsymbol{x})\}_i \tag{3.4}$$

która odpowiada wartości oczekiwanej funkcji f ale w i-tej fazie.

Makroskopowe wielkości podstawowych zmiennych termodynamicznych jak temperatura T i masowe stężenie substancji rozpuszczonej C mogą być zatem wyrażone jako

$$\{T(t,\mathbf{x})\} = \varepsilon_S(t,\mathbf{x})\{T(t,\mathbf{x})\}_S + \varepsilon_L(t,\mathbf{x})\{T(t,\mathbf{x})\}_L \tag{3.5}$$

$$\{C(t,\mathbf{x})\} = \varepsilon_S(t,\mathbf{x})\{C(t,\mathbf{x})\}_S + \varepsilon_L(t,\mathbf{x})\{C(t,\mathbf{x})\}_L \tag{3.6}$$

podczas gdy makroskopowa prędkość fazy ciekłej w ośrodku, kiedy faza stała uważana jest za nieruchomą, opisana jest zależnością

$$\{\boldsymbol{w}(t,\boldsymbol{x})\} = \varepsilon_L(t,\boldsymbol{x})\{\boldsymbol{w}(t,\boldsymbol{x})\}_L$$

Jedną ze specyficznych cech metody uśredniania po zbiorze konfiguracji jest to, że operator uśredniania statystycznego jest przemienny z operatorami różniczkowania po zmiennej przestrzennej $\mathbf{x}$ i po czasie t [11]. Spowodowane jest to niezależnością gęstości prawdopodobieństwa $p(\Omega)$ od położenia i czasu.

Problem relacji między wielkościami makroskopowymi otrzymywanymi przy pomocy metody uśredniania statystycznego i metody uśredniania objętościowego rozpatrywano w wielu pracach [4], [8], [11], [13], [20], [22]. Stwierdzono, że w tych przypadkach, gdy istnieje reprezentatywna, elementarna objętość ośrodka (REV) jest możliwe porównanie rezultatów uzyskanych z zastosowania wymienionych metod korzystając z tzw. *twierdzenia ergodycznego* [3], [11], [20]. Wtedy kiedy ono obowiązuje, tzn. gdy makroskopowe pola są stacjonarne, wielkości makroskopowe otrzymane przy pomocy uśredniania objętościowego mogą być przyrównane do wielkości uzyskanych poprzez uśrednianie statystyczne. Wystepuje jednak wiele przypadków kiedy warunek stacjonarności pola nie jest prawdziwy i to nawet wtedy gdy w rozpatrywanym ośrodku można wyróżnić elementarną objętość reprezentatywną. Na przykład podczas występowania stanów nieustalonych wymiany ciepła (kiedy nie cała objętość REV podlega oddziaływaniu cieplnemu), w pobliżu zewnętrznych granic ośrodka lub blisko powierzchni solidus czy liquidus (gdzie mikroskopowe właściwości ośrodka ulegają silnej zmianie, w miejscach gdzie występują lokalne źródła ciepła lub gdzie ulega zmianie mikrostruktura ośrodka („mushy zone"). W tych wszystkich przypadkach, w celu prawidłowego zastosowania twierdzenia ergodycznego, konieczne jest znalezienie miejsc gdzie obowiązuje warunek stacjonarności. Mogą to być, na przykład, powierzchnie równoległe do powierzchni solidus czy liquidus, po których należy przeprowadzić całkowanie przestrzenne [8], [22].

3.2. Makroskopowe równanie stężenia substancji rozpuszczonej

Przy założeniu obowiązywania prawa Ficka równanie opisujące dyfuzję substancji rozpuszczonej w każdej z faz można zapisać w sposób następujący

$$\partial_t(\rho C) + \nabla \cdot (\boldsymbol{w}\rho C + \boldsymbol{j}) = 0 \tag{3.7}$$

Ponieważ stężenie C substancji rozpuszczonej jest nieciągłe na granicach międzyfazowych, wygodne jest użycie pojęcia rozpuszczalności tego składnika M zdefiniowanej jako

$$M(t,\mathbf{x}|\Omega) = \theta_S(t,\mathbf{x}|\Omega)\,\kappa + \theta_L(t,\mathbf{x}|\Omega) \tag{3.8}$$

gdzie κ stanowi współczynnik podziału na granicy międzyfazowej ("partition factor") równy $\kappa = C_S / C_L$. Iloczyn rozpuszczalności i stężenia pozostaje funkcją ciągłą przy przejściu przez granicę międzyfazową. Spostrzeżenie to pozwala na zapisanie prawa Ficka na gęstość strumienia $\boldsymbol{j}$ masy substancji rozpuszczonej w następującej, alternatywnej formie:

$$\boldsymbol{j} = -(D/M)\nabla(MC) \tag{3.9}$$

gdzie

$$D(t,\mathbf{x}|\Omega) = \theta_S(t,\mathbf{x}|\Omega)\,D_S + \theta_L(t,\mathbf{x}|\Omega)\,D_L$$

stanowi uogólniony współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej.
Po uśrednieniu statystycznym równanie (3.7) przyjmuje postać

$$\partial_t\{\rho C\} + \nabla \cdot \{\boldsymbol{w}\rho C + \boldsymbol{j}\} = 0 \tag{3.10}$$

W celu otrzymania ostatecznej formy równania na makroskopowe stężenie substancji rozpuszczonej wielkości uśrednione statystycznie, występujące w powyższym równaniu, powinny być uzależnione od makroskopwego stężenia $\{C\}$. Związki te można by było łatwo uzyskać

jeśliby znana była zależność mikroskopowego stężenia C składnika od odpowiedniego stężenia makroskopowego. Aby otrzymać taką zależność mikroskopowe stężenie przedstawiono jako

$$C = P_{eq}\{C\} + C' \tag{3.11}$$

gdzie P_{eq} jest *funkcją równowagi fazowej* a C' oznacza fluktuację stężenia. Formalną zależność między C i $\{C\}$ może być wyprowadzona, przy pomocy teorii funkcji Greena, w sposób identyczny jak przedstawiony w [8] a końcowe wyrażenie przedstawione w postaci

$$(MC) = \{MC\} + \int_0^t \int_V \varphi_C \cdot \nabla' \{MC\}\, dV'\, d\tau + \int_0^t \int_V \psi_C\, \partial_\tau \{MC\}\, dV'\, d\tau \tag{3.12}$$

Funkcje φ_C i ψ_C spełniają następujące równania całkowo-różniczkowe:

$$\begin{aligned} \varphi_C = {} & \int_0^t \int_V \nabla G \cdot [(\boldsymbol{w}\rho)' \varphi_C - D'(\boldsymbol{1}\delta_t \delta_{\boldsymbol{x}} + \nabla \varphi_C) - \{(\boldsymbol{w}\rho)' \varphi_C - D'(\boldsymbol{1}\delta_t \delta_{\boldsymbol{x}} + \nabla \varphi_C)\}]\, dV' d\tau + \\ & - \int_0^t \int_V G\, [(\boldsymbol{w}\rho)' \delta_t \delta_{\boldsymbol{x}} + \rho'(\partial_\tau \varphi_C + \varphi_C\, \delta_\tau) - \{(\boldsymbol{w}\rho)' \delta_t \delta_{\boldsymbol{x}} + \rho'(\partial_\tau \varphi_C + \varphi_C\, \delta_\tau)\}]\, dV' d\tau \end{aligned} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned} \psi_C = {} & \int_0^t \int_V \nabla G \cdot [(\boldsymbol{w}\rho)' \psi_C - D' \nabla \psi_C) - \{(\boldsymbol{w}\rho)' \psi_C - D' \nabla \psi_C)\}]\, dV' d\tau + \\ & - \int_0^t \int_V G\, [\rho'(\partial_\tau \psi_C + \psi_C\, \delta_\tau + \delta_\tau \delta_{\boldsymbol{x}}) - \{\rho'(\partial_\tau \psi_C + \psi_C\, \delta_\tau + \delta_t \delta_{\boldsymbol{x}})\}]\, dV' d\tau \end{aligned} \tag{3.14}$$

gdzie:

$$(\boldsymbol{w}\rho)' = \boldsymbol{w}\rho / M - \boldsymbol{w}_{\boldsymbol{r}} \rho_r ,$$
$$D' = D / M - D_r ,$$
$$\rho' = \rho / M - \rho_r$$

Indeks dolny r, w powyższych definicjach, oznacza pewną wielkość odniesienia związaną z funkcją Greena G podczas gdy $\delta_t, \delta_{\boldsymbol{x}}$ stanowią pseudofunkcje Dirac'a.

Używając równań (3.11) i (3.12) oraz założenia $\{MC\}$= const możliwe jest wyprowadzenie następującego wyrażenia na funkcję równowagi fazowej

$$P_{eq}(t, \boldsymbol{x} | \Omega) = \theta_S(t, \boldsymbol{x} | \Omega)\, \kappa / (\varepsilon_{\mathrm{L}} + \kappa\, \varepsilon_S) + \theta_L(t, \boldsymbol{x} | \Omega) / (\varepsilon_{\mathrm{L}} + \kappa\, \varepsilon_S) \tag{3.15}$$

Podstawienie zależnośći (3.12) do wielkości uśrednionych statystycznie i występujących w równaniu (3.10) pozwala ostatecznie na przedstawienie tych wielkości w formie

$$\{\boldsymbol{w}\rho C + \boldsymbol{j}\} = \{\boldsymbol{w}\}(\rho P_{eq})_L \{C\} - \int_0^t \int_V D_{ef} \cdot \nabla' \{C\}\, dV' d\tau - \int_0^t \int_V \nu_{Cef}\, \partial_\tau \{C\}\, dV' d\tau \tag{3.16}$$

$$\begin{aligned} \{\rho C\} = {} & \{MP_{eq}\}[\{\rho / M\}\{C\} + \int_0^t \int_V \zeta_{ef} \cdot \nabla' \{C\} dV' d\tau + \\ & + \int_0^t \int_V \mu_{ef} \partial_\tau \{C\} dV' d\tau] \end{aligned} \tag{3.17}$$

gdzie

$$D_{ef} = \{DP_{eq}(\boldsymbol{1}\delta_{\boldsymbol{x}} \delta_t + \nabla \varphi_C)\} - (\rho / M)_L \{MP_{eq}\}\{\theta_L \boldsymbol{w} \varphi_C\} \tag{3.18}$$

$$\nu_{Cef} = \{DP_{eq} \nabla \psi_C\} - (\rho / M)_L \{MP_{eq}\}\{\theta_L \boldsymbol{w} \psi_C\}$$

$$\zeta_{ef} = \{\rho / M \varphi_C\}$$

$$\mu_{ef} = \{\rho / M \psi_C\}$$

Związki (3.16) i (3.17) między omawianymi wielkościami uśrednionymi a makroskopowym stężeniem są zatem nielokalne. Nielokalność oznacza, na przykład, że makroskopowy strumień masy w rozpatrywanym punkcie ośrodka dwufazowego zależy nie tylko od makroskopowego stężenia substancji rozpuszczonej w tym samym punkcie i chwili czasu ale od rozkładu makroskopowego stężenia tego składnika w całej objętości ośrodka występującego zarówno w tej samej chwili czasu jak i od rozkładu makroskopowego stężenia występującego w przeszłości (tzn. zależy od historii procesu) [8], [14]. Człony w związkach (3.16) i (3.17), które zawierają

pochodne $\partial_t\{C\}$ są związane z zjawiskami relaksacyjnymi makroskopwej gęstości strumienia masy substancji $\{\boldsymbol{j}\}$ i objętościowego stężenia $\{\rho C\}$. Należy podkreślić, że pewna część konwekcyjnego strumienia masy jest rozpraszana i na poziomie opisu makroskopowego prędkość cieczy pojawia się w wyrażeniach (3.18). Symbole $D_{ef}, \nu_{ef}, \zeta_{ef}, \mu_{ef}$ stanowią efektywne właściwości obszaru dwufazowego ("mushy zone") i, zgodnie z definicją, mogą być wyznaczone ze znajomości właściwości ciała stałego i cieczy oraz mikrostruktury obszaru dwufazowego, która ukryta jest w funkcjach mikrostruktury φ_C, ψ_C.

W obszarze dwufazowym występuje wiele skal długości. Związane są one ze szczegółami mikrostruktury ośrodka i ze zmiennością makroskopowego stężenia substancji rozpuszczonej. Specyficzną cechą nielokalnej formy związków konstytutywnych, przedstawionych powyżej i w rozdziale 4, jest to, że uwzględniają one wszyskie wspomniane skale długości i nie jest konieczne przeprowadzanie analizy rzędu wielkości tych skal.

Zjawiska nielokalne opisują procesy nierównowagi fazowej. Proces nierównowagowy, w przypadku transportu substancji rozpuszczonej, oznacza, że na poziomie makroskopowym, występuje wymiana rozpatrywanego składnika między fazami. Jednym z przybliżonych sposobów uwzględnienia braku równowagi fazowej są tzw. modele dyfuzji, które stanowią związki między makroskopowymi fazowymi stężeniami substancji rozpuszczonej w fazie stałej i ciekłej (lub między makroskopowym stężeniem w obszarze dwufazowym a makroskopowym fazowym stężeniem substancji rozpuszczonej w fazie ciekłej). Modele te, które są czasami dodatkowo przyjmowane w literaturze mają charakter postulatywny [12], [19], [23]. Innym sposobem uwzględniania braku równowagi fazowej na poziomie makroskopowym jest zastosowanie tzw. modelu dwurównaniowego (podwójnego kontinuum) [1], w którym uśrednianie w obszarze dwufazowym przeprowadzane jest odrębnie dla każdej z faz i uwzględniana jest, na poziomie makroskopowym, wymiana substancji rozpuszczonej między fazami.

3.2.1. Lokalna równowaga fazowa w obszarze dwufazowym przy makroskopowym opisie procesu transportu składników

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale w obszarze dwufazowym ("mushy zone") można zaobserwować wiele skal długości. W niektórych przypadkach możliwe jest przeprowadzenie analizy rzędów wielkości tych skal opisujących zarówno mikrostrukturę ośrodka jak i zmienność makroskopowych wielkości fizycznych. Prowadzi to do uproszczenia postaci związków konstytutywnych podanych zależnościami (3.16) i (3.17). Taka analiza może być przeprowadzona po rozwinięciu funkcji mikrostruktury φ_C, ψ_C w szereg rosnących potęg charakterystycznego mikrowymiaru struktury obszaru dwufazowego ℓ. Przez mikrowymiar ten rozumiana jest największa ze skal długości opisujących lokalną mikrostrukturę obszaru dwufazowego (na przykład odległość dendrytów). Zachowanie najniższego rzędu członów we wspomnianych rozwinięciach prowadzi do przybliżenia lokalnej równowagi fazowej na poziomie makroskopowym.

W celu bliższego przedyskutowania tego problemu obliczono makroskopowe wielkości fazowe stosując definicję (3.4) do zależności (3.12). W wyniku otrzymano wyrażenie:

$$\{MC\}_i = \{MC\} + \underbrace{+\int_0^t \int_V \{\varphi_C\}_i \cdot \nabla' \{MC\}\, dV'\, d\tau + \int_0^t \int_V \{\psi_C\}_i\, \partial_\tau \{MC\}\, dV'\, d\tau}_{\text{część nierównowagowa}} \tag{3.19}$$

Jeśli w powyższym wyrażeniu przyjmie się, że $\{\varphi\}_i = 0$ i $\{\psi\}_i = 0$ to obowiązuje lokalna równowaga fazowa. Wtedy, z równania (3.19), wynika, że makroskopowe fazowe stężenia substancji rozpuszczonej są uzależnione od makroskopwego stężenia w następujący sposób:

$$\{C\}_S = \frac{\kappa}{(\varepsilon_L + \kappa\,\varepsilon_S)}\{C\}\,, \qquad \{C\}_L = \frac{1}{(\varepsilon_L + \kappa\,\varepsilon_S)}\{C\} \tag{3.20}$$

W celu znalezienia postaci związków konstytutywnych w tym przypadku należy rozwinąć funkcję $\varphi_C(t,\boldsymbol{x};\tau,\boldsymbol{y}|\Omega)$ (i ψ_C) w nieskończony szereg rosnących potęg mikrowymiaru (tzn. różnego rzędu ℓ)

$$\varphi_C(t,\boldsymbol{x};\tau,\boldsymbol{y}|\Omega) = \varphi_{C0}(t,\boldsymbol{x}|\Omega)\;\delta(t,\tau)\;\delta(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}) + \ell\;\varphi_{C1}(t,\boldsymbol{x}|\Omega)\;\delta(t,\tau)\;\nabla\delta(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}) + O(l^2)$$

Ten rodzaj rozwinięcia pozwala na analizę rzędu wielkości różnych skal występujących w procesie transportu substancji rozpuszczonej w obszarze "mushy zone". Zachowanie pierwszego członu z prawej strony tego rozwinięcia odpowiada założeniu, że gradienty (i pochodne czasowe) makroskopowego stężenia są wolno (pod względem przestrzennym lub czasowym) zmienne, tzn. skale długości związne z tymi zmianami są dużo większe od mikrowymiaru ℓ. Założenie to jest zatem równoważne założeniu o tzw. dobrej separacji spektrum skal długości opisujących mikrostrukturę obszaru dwufazowego i spektrum skal długości opisujących zmiany makroskopowych stężeń (czy temperatury) w tym obszarze.

Biorąc pod uwagę właściwości funkcji φ_C and ψ_C, wynikające z równań (3.13) i (3.14), mikroskopowe stężenie , w przypadku występowania lokalnej równowagi fazowej na poziomie makroskopowym, zmienia się w obszarze dwufazowym zgodnie z zależnością

$$MC(t,\boldsymbol{x}|\Omega) = \{MP_{eq}(t,\boldsymbol{x})\}\,[\{C(t,\boldsymbol{x})\} + \varphi_{C0}(t,\boldsymbol{x}|\Omega)\cdot\nabla\{C(t,\boldsymbol{x})\}] \tag{3.21}$$

a związki na statystycznie uśrednione człony, występujące w równaniu (3.10), przyjmują uproszczoną lokalną formę:

$$\{\mathbf{w}\rho C + \mathbf{j}\} = \{\mathbf{w}\}(\rho P_{eq})_L\{C\} - D_{ef}\cdot\nabla\{C\} \tag{3.22}$$

$$\{\rho C\} = \{\rho P_{eq}\}\{C\} \tag{3.23}$$

Efektywny współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej D_{ef} jest wtedy zdefiniowany jako

$$D_{ef} = \{DP_{eq}\,(\mathbf{1} + \nabla\varphi_{C0})\} - \underbrace{(\rho/M)_L\,\{MP_{eq}\}\{\theta_L\mathbf{w}\varphi_{C\mathbf{0}}\}}_{\text{dyspersja substancji rozpuszczonej}} \tag{3.24}$$

i ciągle zawiera człon odpowiedzialny za dyspersję (rozpraszanie) tego składnika w obszarze dwufazowym spowodowaną przepływem fazy ciekłej w tym obszarze. Odpowiednie równanie całkowo-różniczkowe na φ_{C0} może być łatwo wyprowadzone z równania (3.13) i przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}\varphi_{C0} = {} & \int_V \nabla G^*\cdot[(\boldsymbol{w}\rho)'\varphi_{C0} - D'(\boldsymbol{1} + \nabla\varphi_{C0}) - \{(\boldsymbol{w}\rho)'\varphi_{C0} - D'(\boldsymbol{1} + \nabla\varphi_{C0})\}\,dV' \\ & - \int_V G^*\,[(\boldsymbol{w}\rho)' - \{(\boldsymbol{w}\rho)'\}]\,dV'\end{aligned}$$

Należy podkreślić, że możliwe jest również uzyskanie czysto różniczkowej formy równania na funkcję φ_{C0} [7], [8].

Na końcu tego rozdziału należy również wspomnieć, że można wykazać, patrz [6], że równania i efektywne właściwości modelu dwurównaniowego (tzn. podwójnego kontinuum) [1] mogą być otrzymane poprzez zachowanie członów rzędu ℓ^2 w rozwinięciach typu (3.20).

Zgodnie z klasyfikacją wprowadzoną przez Kunina [15] model dwurównaniowy opisuje zatem zjawiska słabo nielokalne.

3.3. Równanie energii

Przy założeniu stałości ciśnienia i zastosowaniu definicji uogólnionej entalpii (patrz rozdział 2) równanie bilansu energii w obszarze dwufazowym może być zapisane jako

$$\partial_t(\rho h) + \nabla \cdot (\mathbf{w}\rho\mathbf{h} + \mathbf{q}) = 0 \tag{3.25}$$

gdzie gęstość strumienia ciepła związana jest z gradientem temperatury poprzez prawo Fouriera

$$\boldsymbol{q}(t,\boldsymbol{x}|\Omega) = -k(\boldsymbol{x}|\Omega)\ \nabla T(t,\boldsymbol{x}|\Omega) \tag{3.26}$$

a k oznacza uogólnioną przewodność cieplną zdefiniowaną wzorem

$$k(t,\mathbf{x}|\Omega) = \theta_S(t,\mathbf{x}|\Omega)\,k_S + \theta_L(t,\mathbf{x}|\Omega)\,k_L$$

Uśrednianie statystyczne równania (3.25) prowadzi do następującego wyrażenia

$$\partial_t\{\rho h\} + \nabla \cdot \{\boldsymbol{w}\rho\boldsymbol{h} + \boldsymbol{q}\} = 0 \tag{3.27}$$

W celu wyprowadzenia końcowej, makroskopowej wersji równania energii człony uśrednione, występujące w powyższym równaniu, powinny zostać wyrażone jako funkcje makroskopowej temperatury $\{T\}$ i makroskopowego stężenia substancji $\{C\}$. Można to osiągnąć jeśliby zależność między mikroskopową temperaturą T a jej wartością makroskopową $\{T\}$ byłaby znana. Wspomniany związek wyprowadzono po wstępnym przekształceniu równań (3.25) i (3.26) do postaci

$$k_r\nabla^2 T - \rho_r\, c_r(w_r T + \partial_t T) = \nabla \cdot [(\boldsymbol{w}\rho h - \rho_r c_r \boldsymbol{w_r} T) - k'\nabla T) + \partial_t(\rho h - \rho_r c_r T) \tag{3.28}$$

gdzie $k' = k - k_r$. Dolny indeks r oznacza tu pewną wielkość odniesienia, która traktowana jest jako niezależna od określonego sposobu rozłożenia (konfiguracji) faz w obszarze "mushy zone". Zastosowanie teorii funkcji Greena w sposób identyczny z przedstawionym w [9] prowadzi do wyrażenia na mikroskopową temperaturę. Uogólniona entalpia występująca w równaniu (3.28), pozostająca funkcją T i aktywności MC, została następnie zlinearyzowana względem zmiennych makroskopowych $\{T\}$ i $\{MC\}$

$$\begin{aligned}\rho h(t,\boldsymbol{x},T,MC|\Omega) = \rho h^o(t,\boldsymbol{x},\{T\},\{MC\}|\Omega) + \partial_T\rho h^o(t,\boldsymbol{x},\{T\},\{MC\}|\Omega)\ (T-\{T\}) + \\ + \partial_{MC}\rho h^o(t,\boldsymbol{x},\{T\},\{MC\}|\Omega)\ (MC-\{MC\})\end{aligned} \tag{3.29}$$

i ostatecznie związek między mikroskopową i makroskopową temperaturą przedstawiony w formie

$$\begin{aligned}T = \{T\} + S + \int_0^t\int_V \varphi_T \cdot \nabla'\{T\}\ dV'd\tau + \\ + [\int_0^t\int_V \varphi_{TC} \cdot \nabla'\{MC\}\ dV'd\tau + \int_0^t\int_V \psi_{TC}\ \partial_\tau\{MC\}\ dV'd\tau]\end{aligned} \tag{3.30}$$

gdzie funkcje S i φ_T spełniają następujące równania:

$$\begin{aligned}S = -\int_0^t\int_V \nabla G \cdot [k'\nabla S - \boldsymbol{w}\partial_T(\rho h^o)S + \boldsymbol{w_r}\rho_r c_r S - \boldsymbol{w}(\rho h^o) - \\ + \{k'\nabla S - \boldsymbol{w}\partial_T(\rho h^o)S + \boldsymbol{w_r}\rho_r c_r S - \boldsymbol{w}(\rho h^o)\}]\ dV'd\tau + \\ - \int_0^t\int_V G\ \partial_\tau[\partial_T(\rho h^o)S + \rho_r c_r S + (\rho h^o) - \{\partial_T(\rho h^o)S + \rho_r c_r S + (\rho h^o)\}]\ dV'd\tau\end{aligned}\ , \tag{3.31}$$

$$\varphi_T = -\int_0^t\int_V \nabla G\cdot[k'(\mathbf{1}\delta_t\delta_{\boldsymbol{x}} + \nabla\varphi_T) - \boldsymbol{w}\partial_T(\rho h^o)\varphi_T + \boldsymbol{w_r}\rho_r c_r\varphi_T - \\ + \{k'(\mathbf{1}\delta_t\delta_{\boldsymbol{x}} + \nabla\varphi_T) - \boldsymbol{w}\partial_T(\rho h^o)\varphi_T + \boldsymbol{w_r}\rho_r c_r\varphi_T\}]\, dV'd\tau + \\ -\int_0^t\int_V G\,\partial_\tau[\partial_T(\rho h^o)\varphi_T - \rho_r c_r\varphi_T - \{\partial_T(\rho h^o)\varphi_T - \rho_r c_r\varphi_T\}]\, dV'd\tau \tag{3.32}$$

Natomiast funkcję φ_{TC} można wyznaczyć z następującego wyrażenia

$$\varphi_{TC} = \int_0^t\int_V \nabla G\cdot[\boldsymbol{w}\partial_{MC}(\rho h^o)\varphi_C - \{\boldsymbol{w}\partial_{MC}(\rho h^o)\varphi_C\}]\, dV'd\tau + \\ -\int_0^t\int_V G\,\partial_\tau[\partial_{MC}(\rho h^o)\varphi_C - \{\partial_{MC}(\rho h^o)\varphi_C\}]dV'd\tau \tag{3.33}$$

w którym funkcja φ_C stanowi rozwiązanie równania (3.13).

Funkcja ψ_{TC}, występująca również w równaniu (3.30), może być wyznaczona z wyrażenia identycznego z (3.33) po zastąpieniu φ_C przez ψ_C.

Przy pomocy wyrażeń (3.26), (3.29) i (3.30) łatwo można wyprowadzić poszukiwane związki między uśrednionymi członami występującymi w równaniu (3.27) a makroskopową temperaturą i stężeniem. Przyjmują one ostatecznie następującą formę:

$$\{\boldsymbol{w}\rho h + \boldsymbol{q}\} = \{\boldsymbol{w}\}(\rho h^o)_L - \int_0^t\int_V k_{ef}\cdot\nabla'\{T\}\, dV'\, d\tau + \\ -[\int_0^t\int_V D_{Tef}\cdot\nabla'\{C\}\, dV'\, d\tau - \int_0^t\int_V \nu_{Tef}\,\partial_\tau\{C\}\, dV'\, d\tau] + \boldsymbol{q}_{HS} \tag{3.34}$$

$$\{\rho h\} = \{\rho h^o\} + h_{HS} + \int_0^t\int_V \chi_{Tef}\cdot\nabla'\{T\}dV'd\tau + \\ +[\int_0^t\int_V \chi_{Cef}\cdot\nabla'\{C\}dV'd\tau + \int_0^t\int_V \mu_{Cef}\partial_\tau\{C\}dV'd\tau] \tag{3.35}$$

gdzie

$$k_{ef} = \{k(\mathbf{1}\delta_{\boldsymbol{x}}\delta_t + \nabla\varphi_T)\} - \varepsilon_L\,\partial_T(\rho h^o)_L\{\boldsymbol{w}\varphi_T\}_L$$

$$D_{Tef} = \{MP_{eq}\}[\{k\nabla\varphi_{TC})\} - \partial_T(\rho h^o)_L\{\theta_L\boldsymbol{w}\varphi_{TC}\} - \partial_{MC}(\rho h^o)_L\{\theta_L\boldsymbol{w}\varphi_C\}]$$

$$\nu_{Tef} = \{MP_{eq}\}[\{k\nabla\psi_{TC})\} - \partial_T(\rho h^o)_L\{\theta_L\boldsymbol{w}\psi_{TC}\} - \partial_{MC}(\rho h^o)_L\{\theta_L\boldsymbol{w}\psi_C\}]$$

$$\chi_{Tef} = \{\partial_T(\rho h^o)\varphi_T\} \tag{3.36}$$

$$\chi_{Cef} = \{MP_{eq}\}[\{\partial_T(\rho h^o)\varphi_{TC}\} - \{\partial_{MC}(\rho h^o)\varphi_C\}]$$

$$\mu_{Cef} = \{MP_{eq}\}[\{\partial_T(\rho h^o)\psi_{TC}\} - \{\partial_{MC}(\rho h^o)\psi_C\}]$$

$$\boldsymbol{q_{HS}} = \{k\nabla S\} - \partial_T(\rho h^o)_L\{\theta_L\boldsymbol{w}S\}$$

$$h_{HS} = \{\partial_T(\rho h^o)\, S\}$$

Należy podkreślić, że oba związki (3.34) i (3.35) są nielokalne [25], [26]. Pokazują one, że makroskopowa gęstość strumienia ciepłą i makroskopowa entalpia przypadająca na jednostkę objętości zależą nie tylko od makroskopowej temperatury ale również od makroskopowego stężenia. Wynika to z zależności mikroskopowej entalpii od stężenia substancji rozpuszczonej, wzory (3.44) i (3.45). Nielokalność oznacza, że makroskopowy strumień ciepła i entalpia w rozpatrywanym punkcie obszaru dwufazowego zależą nie tylko od makroskopowej temperatury i stężenia w tym samym punkcie i momencie czasu ale i od rozkładu temperatury i stężenia w całym obszarze dwufazowym i to zarówno w rozpatrywanej chwili jak i w przeszłości [8], [14]. Ponadto, część energii cieplnej, z powodu krętej drogi przepływu cieczy w obszarze dwufazowym, jest rozpraszana. Ten ostatni wniosek jest uzasadniony pojawianiem się prędkości cieczy w wyrażeniach na efektywne właściwości k_{ef}, D_{Tef} i ν_{Tef}. Człon $\boldsymbol{q}_{HS}$, występujący w związku (3.34), związany jest z obecnością zależnych od temperatury, lokalnych źródłach ciepła

na granicy międzyfazowej ciecz-ciało stałe. Źródła te , związane z procesem zmiany fazy, lokalnie deformują pole temperatury przyczyniając się do wystąpienia dodatkowego transportu ciepła [4].

3.3.1. Makroskopowy opis lokalnej równowagi termicznej w obszarze dwufazowym

Zagadnienie lokalnej równowagi termicznej w obszarze dwufazowym, przy stosowaniu opisu makroskopowego, może być przedyskutowana w analogii do równowagi fazowej. Jeśli równanie (3.30) zostanie pomnożone przez funkcję struktury, odpowiednią dla każdej fazy, i statystycznie uśrednione otrzymuje się następujące wyrażenie na makroskopową temperaturę każdej z faz

$$\{T\}_i = \{T\} + \{S\}_i + \int_0^t \int_V \{\varphi_T\}_i \cdot \nabla'\{T\}\ dV'\, d\tau + \\ + \underbrace{[\int_0^t \int_V \{\varphi_{TC}\}_i \cdot \nabla'\{MC\}\ dV'\, d\tau + \int_0^t \int_V \{\psi_{TC}\}_i\, \partial_\tau \{MC\}\ dV'\, d\tau]}_{\text{częzę nierównowa gowa}} \tag{3.37}$$

W przypadku lokalnej równowagi termicznej temperatury fazowe powinny być takie same i równe temperaturze makroskopowej. Można stąd wywnioskować, że wszystkie człony po prawej stronie wzoru (3.37), począwszy od drugiego, powinny być zerowe. W celu przeanalizowania tego problemu rozwinęto funkcje φ_T, φ_{TC}, ψ_{TC} oraz φ_C, ψ_C w szereg typu omówionego w rozdziale dotyczącym równowagi fazowej. Rozwinięcia te są ważne dla przypadku kiedy makroskopowa temperatura i stężenie wolno zmieniają się w przestrzeni (i czasie) względem mikrowymiaru ℓ. W tym przypadku mikroskopowa temperatura zmienia się zgodnie z zależnością:

$$T(t,\boldsymbol{x}|\Omega) = \{T(t,\boldsymbol{x})\} + S(t,\boldsymbol{x}|\Omega) + \varphi_{T0}(t,\boldsymbol{x}|\Omega)\cdot\nabla\{T(t,\boldsymbol{x})\} + \varphi_{TC0}(t,\boldsymbol{x}|\Omega)\cdot\nabla\{MC(t,\boldsymbol{x})\} \tag{3.38}$$

a wyrażenia na uśrednione statystycznie człony, występujące w równaniu (3.27), ulegają uproszczeniu do lokalnej formy:

$$\{\boldsymbol{w}\rho h + \boldsymbol{q}\} = \{\boldsymbol{w}\}(\rho h^o)_L - k_{ef}\cdot\nabla\{T\} - D_{Tef}\cdot\nabla\{C\} \tag{3.39}$$

$$\{\rho h\} = \{\rho h^o\} \tag{3.40}$$

Efektywna przewodność cieplna k_{ef} jest wtedy zdefiniowana wyrażeniem

$$k_{ef} = \{k\,(\mathbf{1} + \nabla\varphi_{T0})\} - \varepsilon_L \underbrace{\partial_T(\rho h^o)_L\,\{\mathbf{w}\varphi_{T0}\}_L}_{\text{dyspersja termiczna}} \tag{3.41}$$

podczas gdy współczynnik Dufour'a wzorem

$$D_{Tef} = \{MP_{eq}\}[\{k\nabla\varphi_{TC0})\} - \varepsilon_L\,\partial_T(\rho h^o)_L\{\boldsymbol{w}\varphi_{TC0}\}_L - \varepsilon_L\,\partial_{MC}(\rho h^o)_L\{\boldsymbol{w}\varphi_{C0}\}_L] \tag{3.42}$$

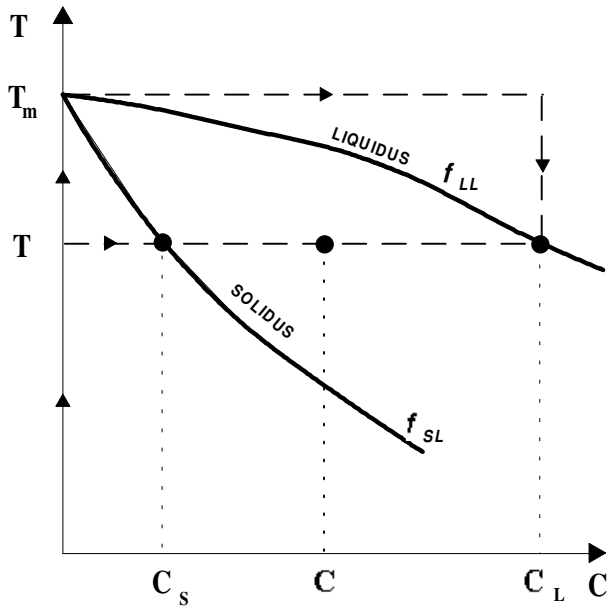
Odpowiednie równania całkowo-różniczkowe na funkcje φ_{T0}, φ_{TC0} mogą być łatwo wyprowadzone z równań (3.32) i (3.33).

3.4. Entalpia i porowatość obszaru dwufazowego w warunkach lokalnej równowagi termodynamicznej

W celu zamknięcia układu równań, które były omawiane w poprzednich rozdziałach, konieczne jest podanie wyrażeń na makroskopową entalpię przypadającą na jednostkę objętości $\{\rho h^o\}$ i entalpię $(\rho h^o)_L$ fazy ciekłej. Makroskopowa entalpia może być, przy pomocy równań (3.1) i (3.4), uzależniona od udziałów objętościowych faz w następujący sposób [27]

$$\{\rho h^o\} = \varepsilon_S(t,\boldsymbol{x})\ \rho_S h_S(\{T\},\{C\}) + \varepsilon_L(t,\boldsymbol{x})\ \rho_L h_L(\{T\},\{C\}) \tag{3.43}$$

Fazowe entalpie, jako potencjały termodynamiczne, są obliczane w stosunku do pewnego stanu odniesienia temperatury i stężenia $(T_r,0)$ ale droga osiągnięcia ich wartości może być różna.



Rys.3.1. Poglądowy fragment wykresu fazowego układu binarnego

W przypadku określania entalpii cieczy $(\rho h^o)_L = \rho_L h_L(\{T\},\{C\})$ celowe jest nie przekraczanie przy tym obszaru dwufazowego ("mushy zone") jako, że entalpia w tym obszarze zależy od składu fazowego a udział objętościowy cieczy (porowatość) nie jest *a priori* znany. Zamiast tego wygodnie jest podążyć drogą zaznaczoną na załączonym wykresie (rys.3.1). Fazowe entalpie mogą być wtedy przedstawione jako

$$\rho_S h_S(\{T\},\{C\}) = \int_{T_r}^{\{T\}} \rho_S c_S(T,0)\ dT + \int_0^{\{C\}_S} \rho_S h_{Sp}(\{T\},C)\ dC \tag{3.44}$$

$$\begin{aligned}\rho_L h_L(\{T\},\{C\}) = {} & \int_{T_r}^{T_m} \rho_S c_S(T,0)\ dT + \rho_S L(T_m) + \\ & + \int_0^{\{C\}_L} \rho_L h_{Lp}(T_m,C)\ dC + \int_{T_m}^{\{T\}} \rho_L c_L(T,\{C\})\ dT\end{aligned} \tag{3.45}$$

gdzie c_S, c_L oznaczają ciepła właściwe, podczas gdy T_m i $L(T_m)$ są, odpowiednio, temperaturą i ciepłem krzepnięcia czystego rozpuszczalnika. Symbole h_{Sp} i h_{Lp} oznaczają pochodne cząstkowe entalpii względem stężenia substancji rozpuszczonej.

W przypadku równowagi fazowej i termicznej makroskopowe fazowe stężenia są uzależnione od makroskopowego stężenia wzorami (3.20), które mogą zostać użyte do znalezienia udziałów objętościowych faz w obszarze dwufazowym

$$\varepsilon_L(t,\boldsymbol{x}) = 1 - \varepsilon_S(t,\boldsymbol{x}) = [\{C\} - f_{SL}^{-1}(\{T\})]/[f_{LL}^{-1}(\{T\}) - f_{SL}^{-1}(\{T\}) = \varepsilon_L(\{T\},\{C\}) \tag{3.46}$$

Oznaczenia f_{SL}^{-1} i f_{LL}^{-1}, występujące w powyższym wzorze, oznaczają funkcje odwrotne opisujące odpowiednio przebieg linii solidus i liquidus na wykresie fazowym.

Należy podkreślić, że zgodnie ze wzorem (3.46), udziały objętościowe faz są zależne wyłącznie od makroskopowej temperatury i stężenia substancji rozpuszczonej i po wprowadzeniu wyrażeń na nie, razem z wyrażeniami (3.44) i (3.45), do wzoru (3.43) pozwalają wyrazić

makroskopową entalpię, przypadającą na jednostkę objętości, jako funkcję wyłącznie $\{T\}$ i $\{C\}$. Alternatywą w stosunku do powyżej opisanej procedury analitycznej może być przyjęcie empirycznej zależności wiążącej entalpię mieszaniny dwufazowej z temperaturą i stężeniem substancji rozpuszczonej dla rozpatrywanego układu dwuskładnikowego [21].

3.5. Uwagi i wnioski końcowe

Metoda, przedstawiona w powyższych rozdziałach, stanowi alternatywę, do metody opartej na uśrednianiu objętościowym, przy formułowaniu równań opisujących makroskopowe procesy transportu w obszarze dwufazowym podczas krzepnięcia roztworów dwuskładnikowych. Wykorzystuje się w niej technikę uśrednień statystycznych po zbiorze dopuszczalnych realizacji mikrostruktury ośrodka dwufazowego. Makroskopowe wielkości pojawiające się w wyniku zastosowania omówianej metody mają inną interpretację fizyczną niż otrzymywane techniką uśredniania objętościowego po REV.

W powyższych rozważaniach wykazano, że forma związków konstytutywnych wiążących wielkości makroskopowe nie potrzebuje być postulowana, ale może być wyprowadzona z odpowiednich związków dla wielkości mikroskopowych niezależnie od założenia dotyczącego skal długości wpływających na rozpatrywane procesy. Wykazano również, że omawiane związki konstytutywne są nielokalne. Nielokalny aspekt opisu procesów transportu w obszarze dwufazowym nie był dotychczas poruszany w literaturze. Nielokalność związana jest z problemem braku lokalnej równowagi termodynamicznej makroskopowych procesów zachodzących w obszarze dwufazowym. Nie jest w związku z tym konieczne do opisu procesów nierównowagowych przyjmowanie w tym przypadku dodatkowych, uzupełniających modeli (np. tzw. modeli dyfuzji) noszących często charakter postulatywny. Jeśli spektrum skal, związanych z opisem mikrostruktury "mushy zone", jest rozłączne ze spektrum skal związanych z przestrzennym rozkładem i zmiennością czasową makroskopowych pól stężeń i temperatury, możliwe jest stosowanie uproszczonej, lokalnej formy związków konstytutywnych, które mają postać podobną do prawa Ficka czy Fouriera słusznego dla ośrodków jednorodnych. Związki te odnoszą się do procesów, w których warunki równowagi cieplnej czy fazowej są zachowane.

Związki konstytutywne zawierają efektywne właściwości obszaru dwufazowego, odpowiedzialne za transport składników i energii. Wyrażenia (3.18) i (3.36) podają definicję właściwości efektywnych występujących w nielokalnych związkach konstytutywnych (odpowiadających procesom nierównowagowym), podczas gdy wyrażenia (3.24), (3.41) i (3.42) definicję właściwości efektywnych występujących w związkach lokalnych (odpowiadającym procesom makroskopowej równowagi termodynamicznej). Wszystkie te wyrażenia pokazują, że właściwości efektywne obszaru dwufazowego mogą być wyznaczone ze znajomości funkcji mikrostruktury φ_C, ψ_C, φ_T, φ_{TC} i ψ_{TC} oraz właściwości fazy ciekłej i stałej w obszarze "mushy zone", takich jak: współczynniki dyfuzji D_S, D_L; gęstości ρ_S, ρ_L; rozpuszczalności M_S, M_L; przewodności cieplne k_S, k_L i entalpie h_S, h_L. Właściwości efektywne obszaru dwufazowego, określone przez powyższe definicje powinny być rozumiane jako wartości oczekiwane w sensie statystycznym. Strategia obliczania tych właściwości jest zatem następująca: dla znanej mikrostruktury obszaru dwufazowego wyznaczane są funkcje mikrostruktury z równań (3.13), (3.14), (3.31), (3.32), (3.33) i następnie wykorzystywane w definicjach (3.18), (3.36), (3.24), (3.41), (3.42) do obliczenia właściwości efektywnych. Podobny algorytm wykorzystywano w przewidywaniu właściwości materiałów kompozytowych i ośrodków porowatych [7], [8]. Należy podkreślić, że symbol uśredniania statystycznego, występujący po prawej stronie wymienionych definicji, może być zastąpiony, w przypadkach gdy obowiązuje

twierdzenie ergodyczne, przez uśrednianie przestrzenne po pewnych objętościach lub powierzchniach (np. równoległych do powierzchni solidus czy liquidus).

W dalszych badaniach dotyczących tematyki formułowania równań opisujących makroskopowe procesy transportu w obszarze dwufazowym należy dążyć do oszacowania wpływu takich zjawisk jak dyspersja oraz wzajemne oddziaływanie akumulacji energii i źródeł ciepła związanych z przemianą fazową na procesy makroskopowego transportu energii i składników w obszarze dwufazowym. Inne człony równań makroskopowych, dotyczące wpływu źródeł ciepła na intensywność przenoszenia energii oraz efektu Dufoura, powinny być również dokładniej przebadane. Model makroskopowego opisu procesów transportu w obszarze dwufazowym może być także wykorzystany do analizy wpływu lokalnej nierównowagi termodynamicznej faz na proces krzepnięcia poprzez pozostawienie dalszych członów w rozwinięciach omówionych w rozdziałach poświęconych równowadze fazowej i termicznej.

4. Symulacja komputerowa procesów przemian fazowych ciecz-ciało z konwekcją w układach jednoskładnikowych i binarnych

4.1 Cel i zakres modelowania, uzyskane rezultaty

Badania eksperymentalne dostarczają informacji o zachowaniu układów fizycznych o prostych geometriach, możliwych do analizy w warunkach laboratoryjnych. Tymczasem w rzeczywistych problemach inżynierskich obszary mają krzywoliniowe, złożone brzegi. Przeniesienie wyników pomiarów z prostych geometrii na złożone kształty jest często bardzo zgrubnym przybliżeniem, które w przypadku ruchu płynu może gubić istotne cechy przepływu (np. lokalne zawirowania wywołane krzywiznami brzegów), zważywszy, że charakterystyczną cechą zagadnień teorii pola jest wrażliwość ich rozwiązań na nawet nieznaczne zmiany kształtu brzegu obszaru. Pogłębiona analiza zjawisk transportu masy, pędu i energii w rzeczywistych układach wypełnionych roztworem dwuskładnikowym lub substancją jednoskładnikową wymaga więc wykorzystania współczesnych zaawansowanych technik symulacji numerycznej. Zastosowanie tu komercyjnych, powszechnie dziś dostępnych, kodów komputerowych jest ograniczone i nieefektywne, ze względu na ich ogólność i często brak możliwości poszerzenia użytych w nich modeli. Dlatego w symulacji komputerowej złożonych, wciąż nie do końca poznanych, procesów transportu w układach binarnych ze zmianą fazy zasadne jest tworzenie oprogramowania zorientowanego tematycznie, elastycznego, w którym implementacja nowych modeli nie stanowi problemu, a wyniki uzyskuje się w rozsądnym czasie. Jest to szczególnie istotne, gdy narzędzie obliczeniowe służyć ma poznaniu zjawisk przez uzupełnienie, często kosztownych i żmudnych, badań doświadczalnych.

Dlatego jednym z podstawowych celów badań było stworzenie biblioteki programów do komputerowej symulacji nieustalonych zjawisk krzepnięcia i topnienia z konwekcją w fazie ciekłej dla układów jednoskładnikowych i binarnych w złożonych dwuwymiarowych obszarach geometrycznych.

W ramach realizacji tego zadania opracowano dwa programy metody elementów skończonych (MES). Ich obliczeniowo-efektywne algorytmy uzyskano przez zastosowanie procedur sekwencyjnego i iteracyjnego rozwiązania sprzężonych układów równań zachowania masy, pędu i energii, entalpowego opisu efektów ciepła utajonego na stałej siatce podziału oraz różnych technik rozdziału w czasie (rozdział 4.2). W pierwszym programie wykorzystano metodę rzutu (projection method) Chorina i Gresho [1,2]– rozdziału obliczeń pól prędkości i ciśnienia wraz z jawnym trójpoziomowym schematem Adamsa-Basfortha kroczenia w czasie. W algorytmie obliczeniowym drugiego programu zastosowano metodę rozdziału operatorów transportu konwekcyjnego i dyfuzyjnego w dwóch następujących po sobie etapach całkowania w czasie niejawnym schematem Eulera [3,4,5].

Poszukiwanie takich, obliczeniowo efektywnych, technik rozwiązywania układów sprzężonych nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych (lub ich dyskretnych odpowiedników w postaci równań algebraicznych) jest przedmiotem zainteresowań matematyków i numeryków w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Powszechnie akceptuje się zastępowanie teoretycznie dokładnych metod jednoczesnego rozwiązywania przez przybliżone techniki sekwencyjnego i iteracyjnego dochodzenia do rozwiązania. Te dokładne bowiem mają trudne do zaakceptowania koszty obliczeń (zwłaszcza w realnych zadaniach trójwymiarowych),

przybliżone zaś są wielokrotnie szybsze, nie wymagają dużych pamięci operacyjnych czy zewnętrznych, a ich dokładność jest wystarczająca w praktycznych obliczeniach.

Zastosowanie modeli symulacji numerycznej i ich efektywnych algorytmów przybliżonych obliczeń wymaga najpierw ich uwiarygodnienia. Proces ten składa się z dwóch etapów. W pierwszym dokonuje się weryfikacji dokładności rozwiązania numerycznego przez analizę wpływu gęstości siatek podziału i/lub porównanie tego rozwiązania z innymi dostępnymi w literaturze rozwiązaniami analitycznymi albo uzyskanymi innymi technikami dyskretyzacji. Wzorce te znane są w literaturze angielskiej pod nazwą „benchmarks". Przedmiotem takiej analizy jest odpowiedź na pytanie: jak dobrze model numeryczny przybliża dyskretyzowane równania modelu ciągłego. Drugi etap to jednoczesne uwiarygodnienie obu modeli: matematycznego (ciągłego) i jego odpowiednika dyskretnego (proces określa się w literaturze angielskiej mianem „code validation procedure") przez szczegółowe porównania rozwiązań numerycznych z precyzyjnymi pomiarami dla pewnych wybranych, wzorcowych geometrii i zjawisk. Tutaj poszukuje się odpowiedzi na pytanie jak symulacja numeryczna oddaje rzeczywistość. W ostatnich latach coraz powszechniejsza staje się świadomość, że weryfikacja dokładności nie jest wystarczająca, bo nawet dokładne rozwiązanie równań nie gwarantuje jeszcze dobrej symulacji komputerowej analizowanych zjawisk. Musimy mieć jeszcze pewność, że te „dokładnie" rozwiązane równania dobrze opisują fizykę analizowanych zjawisk i procesów. Rozwija się więc „benchmarki" eksperymentalne, jako wzorce do porównań. Jeden z nich zaproponowano w rozdziale 2 opracowania i wykorzystano do porównań w dalszej części tego rozdziału (punkt 4.4).

Opracowane modele obliczeniowe MES poddano więc najpierw weryfikacji pod kątem dokładności uzyskiwanych rozwiązań (rozdział 4.3), przez ich porównanie z dostępnymi w literaturze wynikami obliczeń innych analiz numerycznych (przepływ w kanale, konwekcja swobodna Boussinesqa, etc.). Potwierdziły one zadawalającą dokładność obu algorytmów rozdziału w czasie dla rozważanych problemów modelowych (dla „benchmarks"). W obu przypadkach uzyskano znaczne przyspieszenie obliczeń w porównaniu z klasyczną techniką jednoczesnego rozwiązania całego układu sprzężonych równań ruchu i transportu energii. Nie stwierdzono natomiast wyraźnych różnic w efektywności obliczeniowej obu technik rozdziału. Z tych względów dalsze analizy ograniczono do modelu opartego na metodach rzutu Chorina [1] i Gresho [2] przyjmując go za podstawowe narzędzie symulacji komputerowej procesów przemian fazowych ciecz-ciało stałe z konwekcją w układach jednoskładnikowych i binarnych.

W celu odpowiedzi na pytanie czy uzyskane tą drogą obliczenia poprawnie modelują złożone procesy konwekcji swobodnej i zamarzania układu jednoskładnikowego, wykorzystano proponowany w rozdziale 2 wzorzec eksperymentalny. Porównano więc obliczone rozkłady pól temperatury i prędkości oraz chwilowych położeń frontu fazowego z wynikami wizualizacji przepływu i pola temperatury (przy wykorzystaniu posiewu ciekłych kryształów oraz technik DPIV i DPIT) dla przypadku czystej wody ochładzanej i krzepnącej, w zakresie temperatur obejmujących punkt anomalii gęstości wody (rozdział 4.4). Potwierdziły one wiarygodność proponowanego modelu symulacji komputerowej.

Nieznaczne rozbieżności, zwłaszcza w chwilowych polach prędkości oraz kształtach frontu fazowego, wywołane były brakiem dokładnych informacji o termicznych warunkach brzegowych na wewnętrzych ścianach kuwety pomiarowej. Założenie adiabatyczności nieizotermicznych ścianek pleksiglasowych, powszechnie przyjmowane na termicznie izolowanych powierzchniach, okazało się niezbyt precyzyjne w analizowanym przypadku, gdzie, jak potwierdził eksperyment (rozdział 2.2), przebieg zachodzących procesów silnie zależy od

niewielkich nawet zmian warunków wymiany ciepła przez ścianki kuwety. Stosunkowo łatwo i dokładnie można natomiast zdefiniować warunki brzegowe na zewnętrznych powierzchniach tych ścianek (współczynnik przejmowania ciepła i temperaturę płynu omywającego powierzchnie). Rozbudowano więc model symulacji komputerowej w kierunku jednoczesnej analizy sprzężonej wymiany ciepła, obejmującej konwekcję swobodną wywołaną siłami wyporu i zmianę fazy w płynie wypełniającym przestrzeń pomiarową oraz przewodzenie ciepła w ściankach ograniczających kuwetę. Uzyskane w ten sposób wyniki obliczeń są bardzo bliskie wartościom prędkości i temperatury rejestrowanym technikami DPIV/DPIT (rozdział 4.4).

Fizykalny mechanizm procesów zmiany fazy w układach dwuskładnikowych jest znacznie bardziej złożony niż w przypadku czystych substancji. Przebiega on w skończonym przedziale temperatur, co prowadzi do powstawania obszaru dwufazowego ciekły metal - ciało stałe (mushy region). W dwuskładnikowym stopie obszar dwufazowy ma zwykle strukturę dendrytyczną. Zasadniczym problemem jest tu poprawne modelowanie dyskretne procesów transportu masy, pędu i energii w obszarze dwufazowym oraz opis struktury tego obszaru. Budowa kodu komputerowego musi więc być poprzedzona wnikliwą analizą literaturową dostępnych technik dyskretyzacji i wyborem właściwej z nich. Studia takie przeprowadzono rozważając zalety i wady modeli pojedynczego- i dwóch-kontinuów, metod entalpowych na stałej siatce elementów skończonych i śledzenia frontu fazowego na siatce ruchomej, oraz sztucznej lepkości i modelu ośrodka porowatego w opisie ruchu płynu w obszarze dwufazowym. W rezultacie tych rozważań wybrano:

- model pojedynczego kontinuum, oparty na teorii roztworów, którego równania otrzymuje się na podstawie sumowania odpowiednich równań zachowania dla poszczególnych faz. Jego konkurent, w którym każdą z faz rozważa się niezależnie, jest trudny w implementacji w układach dwuskładnikowych, gdzie nie występuje wyraźnie widoczna pojedyncza powierzchnia frontu fazowego. Zasadniczym problemem jest też określenie właściwych wartości parametrów wymiany na granicy dwóch faz. Wybór modelu pojedynczego kontinuum, gdzie jeden układ równań zachowania opisuje zjawiska transportu w całej rozważanej przestrzeni, jest zgodny z obecnymi trendami światowymi w zakresie modelowania przemian fazowych ciecz-ciało stałe w układach binarnych [6,7,8].

- metodę entalpową w opisie efektów uwalniania bądź pochłaniania ciepła przemiany fazowej na stałej siatce dyskretyzacji. Wybór ten podyktowany był głównie charakterem rozważanych procesów przemiany fazowej, w których występuje obszar dwufazowy (stopy) lub rozmyty front fazowy (parafina, woski). W takich przypadkach metody oparte na śledzeniu frontu fazowego na ruchomej siatce są nieprzydatne (nie ma bowiem ostrej, jednoznacznej linii frontu).

- modelowanie dwufazowego obszaru jako ośrodka porowatego [6,7,9]. Odrzucono tu metodę zmiennej lepkości jako czysto numeryczny zabieg stopniowego wygaszania prędkości płynu w miarę wzrostu udziału fazy stałej w obszarze dwufazowym. Traktowanie tego obszaru jako medium porowatego, jest bliższe fizyce zjawisk, szczególnie w odniesieniu do dendrytycznej struktury tej przestrzeni dla stopów metali. Pozwala też na analizę anizotropowego charakteru przewodności cieplnej i przepuszczalności ośrodka, wynikających ze sposobu wzrostu dendrytów, oraz wykorzystanie własnych teoretycznych modeli obszaru dwufazowego opisanych w rozdziale 3 opracowania.

W tak rozwijanych kodach obliczeniowych MES, przeprowadzono implementację nowych teoretycznych modeli obszaru dwufazowego, opartych na metodzie „ensemble averaging"

(rozdział 3 opracowania). Wykorzystano je następnie do analizy wpływu anizotropii przepuszczalności i przewodności cieplnej oraz dyspersji ciepła w obszarze dendrytycznym, modelowanym jako porowaty ośrodek Darcy'ego [10]. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch rozcieńczonych roztworów chlorku amonu, dwuskładnikowego czynnika, który krzepnie podobnie jak binarny stop metalu. Wykazano znaczny wpływ anizotropowego charakteru przepuszczalności materiału i pomijalne oddziaływanie dwóch pozostałych efektów na kształtujące się pola prędkości oraz chwilowe kształty i położenie obszaru dendrytycznego [10]. W analizie tej pominięto, ze względu na małe udziały substancji rozpuszczonej, zarówno wpływ jej koncentracji na własności termofizyczne obszaru dwufazowego jak i konwekcję wywołaną gradientem stężeń.

W rzeczywistych układach binarnych, zwłaszcza stopach metali, uproszczenia takie nie są możliwe. Nie tylko gradienty temperatury, ale przede wszystkim gradienty koncentracji wywołują ruchy konwekcyjne, które zmieniają rozkłady substancji rozpuszczonej w obszarze odlewu. Jest to zjawisko *makro-segregacji*, główna przyczyna niejednorodności, mikro-porowatości i innych defektów odlewu. Ponadto, podczas solidyfikacji faza substancji rozpuszczonej jest usuwana z dendrytów i lokalnie zmienia swój rozkład na skutek dyfuzji - jest to zjawisko *mikro-segregacji*. Ogólnie, przepływy recyrkulacyjne, wywołane ruchami konwekcyjnymi, charakteryzuje tendencja do nierównomiernej dystrybucji wtrąceń. Powoduje to, że z upływem czasu jednorodny rozkład wtrąceń ulega ewolucji prowadząc do separacji jednej z faz i jej akumulacji w wybranych obszarach przepływu. Zjawisko to jest na ogół bardzo niekorzystne w procesach technologicznych (osłabianie stopów czy kryształów poprzez niejednorodny skład), jak i w zbiornikach naturalnych (nadmierna koncentracja zanieczyszczeń). Głębsze zrozumienie tych procesów i oceny ilościowe, zwłaszcza w rzeczywistych złożonych geometrycznie obszarach, wymaga rozbudowy kodu symulacji komputerowej na przypadki, gdzie występują silne sprzężenia pól temperatury, koncentracji i entalpii całkowitej.

Opracowano więc iteracyjny model analizy MES dla sprzężonych równań ciągłości (ograniczenie do przypadków, gdy gęstość roztworu jest stała – bardzo często przyjmowane uproszczenie, które eliminuje możliwość analizy konwekcji wywołanej skurczem solidyfikacyjnym) i ruchu płynu oraz transportu entalpii i koncentracji składnika dla dwuwymiarowej laminarnej konwekcji swobodnej, wywołanej gradientami stężeń i temperatury, występujących w procesie krzepnięcia układu dwuskładnikowego. Każde ze wspomnianych równań rozwiązano techniką, w której człony dyfuzyjne całkowano w czasie niejawnym schematem Eulera, zaś człony konwekcyjne jawnym schematem Adamsa-Basfortha [4,11]. Potrzebne związki między koncentracją substancji rozpuszczonej i temperaturą roztworu uzyskano z wykresu fazowego, przy założeniu lokalnej równowagi termodynamicznej na granicy fazowej. W obliczeniach entalpii roztworu zastosowano proponowany w rozdziale 3 algorytm, w którym w wyznaczaniu entalpii fazy stałej i fazy ciekłej wykorzystuje się znany fakt niezależności przyrostu parametru termodynamicznego od drogi przemiany. W celu uwzględnienia skończonej dyfuzji składnika w fazie stałej (mikrosegregacja) wprowadzono do modelu numerycznego uśrednioną lokalną koncentrację substancji rozpuszczonej w tej fazie [7,8]. Zasadniczym problemem jest zbieżność procesu iteracyjnego dopasowania pól koncentracji, temperatury i udziału objętościowego lub masowego fazy ciekłej w obszarze dwufazowym. Choć analityczne związki (wynikające z zależności udziału składnika od koncentracji i temperatury oraz z równania linii likwidusa na wykresie fazowym) są jednoznaczne, to ich bezpośrednie użycie prowadzi do rozbieżności (zwłaszcza przy dużych ciepłach przemiany fazowej, typowych dla ciekłych metali). Konieczne są więc specjalne środki w celu obejścia tych trudności, np. przedefiniowanie równania energii tak by człon związany z efektem ciepła utajonego przenieść częściowo do członu pojemności cieplnej układu [12] lub zastosowanie specjalnej techniki uaktualniania udziału

masowego fazy ciekłej w mieszaninie przez wykorzystanie funkcyjnej zależności temperatury roztworu od wspomnianego udziału oraz koncentracji substancji rozpuszczonej [7]. Autorzy projektu zapropnowali tu własny algorytm oparty na rozwinięciu kolejnej iteracji udziału fazy ciekłej w szereg Taylora względem poprzedniego przybliżenia. Jest to rozszerzenie koncepcji Vollera [13], zaproponowanej w sytuacji, gdy entalpia roztworu (udział fazy ciekłej) jest jedynie funkcją temperatury, na przypadek funkcji dwóch zmiennych (udział fazy ciekłej jest funkcją koncentracji i temperatury). Potrzebne tu pochodne cząstkowe oblicza się ze wspomnianych wyżej związków analitycznych. Algorytm ten, choć obiecujący, nie został jeszcze do końca przeanalizowany, w szczególności nie uzyskano jeszcze zadawalających wyników dla rzeczywistych stopów metali.

4.2 Równania MES, algorytmy obliczeniowe

4.2.1 *Model matematyczny*

W zapisie równań zachowania masy, pędu, energii i składnika układu binarnego, podlegającego przemianie fazowej ciecz-ciało stałe, wykorzystano model pojedynczego kontinuum (nazywany też modelem mieszaniny lub jednofazowym) Bennona i Incropery [6,7], w którym wszystkie zmienne polowe odnoszą się do roztworu, a równania zachowania dla mieszaniny otrzymuje się przez sumowanie odpowiednich równań opisujących prawa zachowania dla każdej z dwóch faz. Pryjęto też następujące (powszechnie stosowane) założenia podstawowe:

- dwuwymiarowość obszaru geometrycznego, powszechnie przyjmowana na etapie tworzenia i testowania nowych modeli obliczeniowych, w celu ograniczenia kosztów tych obliczeń. W zastosowanej w pracy metodzie MES i dalej opisanych jej algorytmach rozszerzenie programu na złożone trójwymiarowe obszary jest niemal automatyczne, wiąże się jedynie ze zmianą biblioteki elementów.
- model nieściśliwego płynu newtonowskiego. Założenie to prowadzi do wymogu stałej gęstości mieszaniny, co dla dowolnych udziałów objętościowych fazy ciekłej (i w konsekwencji też stałej) implikuje równość gęstości obu faz. Założenie takie jest rozsądne w wielu przypadkach praktycznych [7,8], choć uniemożliwia analizę skurczu solidyfikacyjnego i ruchów konwekcyjnych wywołanych zmianami objętości. W naszych rozważaniach jest ono podstawowym warunkiem zastosowania metody rzutu w rozdzieleniu obliczeń pól prędkości i ciśnienia.
- laminarny charakter ruchów konwekcyjnych
- model anizotropowego medium porowatego dla obszaru dwufazowego i warunki nasycenia dla roztworu wypełniającego ten obszar (brak porów, suma udziałów fazy stałej i ciekłej równa jedności)
- zerowa prędkość fazy stałej w tym obszarze (typowe dla struktur dendrytów iglastych lub równoosiowych)
- stałe, choć na ogół różne, ciepła właściwe obu faz.
- warunki lokalnej równowagi termodynamicznej na granicy obu faz – możliwość wykorzystania wykresu fazowego w celu wyznaczenia koncentracji w fazie ciekłej dla danej temperatury roztworu.

Wprowadzenie tych założeń do modelu Bennona i Incropery prowadzi do następującego układu równań zachowania

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \\
&\rho\frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu_l\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right) + \rho g B_i + S_{v_i} \\
&\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + v_j\frac{\partial(\rho H_l)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\lambda_{ij}\frac{\partial T}{\partial x_j}\right) \\
&\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} + v_j\frac{\partial(\rho C_l)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho D\frac{\partial C_l}{\partial x_j}\right)
\end{aligned}\right\} \qquad (4.1)$$

gdzie x_i, t, μ_l i g oznaczają odpowiednio i-tą współrzędną globalnego układu kartezjańskiego (i=1,2 dla przypadku dwuwymiarowego), czas, dynamiczną lepkość płynu i przyśpieszenie ziemskie.

W powyższym wzorze i wszystkich dalszych zastosowano skrócony zapis sumacyjny (konwencję Einsteina), gdzie powtarzające się indeksy oznaczają sumowanie w całym zakresie ich zmienności.

Gęstość mieszaniny,

$$\rho = r_s\rho_s + r_l\rho_l = \text{const.} \qquad (4.2)$$

gdzie r_α jest udziałem objętościowym jednej z faz $(\alpha = l \text{ lub } \alpha = s)$, zaś indeksy „s" i „l" oznaczają odpowiednio fazę stała i ciekłą, jest stała zgodnie z założeniem nieściśliwości płynu, co prowadzi do $\rho_s = \rho_l$ dla dowolnego udziału r_l.

Składowe pozornej prędkości w obszarze dwufazowym (rzeczywistej w cieczy)

$$v_i = f_s(v_s)_i + f_l(v_l)_i = f_l(v_l)_i \qquad (4.3)$$

wobec założenia $(v_s)_i = 0$, gdzie f_α jest udziałem masowym fazy stałej lub ciekłej.

Udziały masowe i objętościowe spełniają relacje

$$\left.\begin{aligned} f_s + f_l &= 1 \\ r_s + r_l &= 1 \end{aligned}\right\} \qquad (4.4)$$

oraz

$$\left.\begin{aligned} f_s &= \frac{\rho_s}{\rho} r_s \\ f_l &= \frac{\rho_s}{\rho} r_l \end{aligned}\right\}, \quad \text{co wobec } \rho_s = \rho_l = \rho \quad \text{daje} \quad \left.\begin{aligned} f_s &= r_s \\ f_l &= r_l \end{aligned}\right\} \qquad (4.5)$$

Entalpia mieszaniny może być wyznaczona ze związku

$$(\rho H) = \rho(f_s H_s + f_l H_l) = \rho_s r_s H_s + \rho_l r_l H_l = \rho(r_s H_s + r_l H_l) \qquad (4.6)$$

gdzie H jest entalpią właściwą (tj. na kg roztworu), H_s entalpią właściwą fazy stałej, zaś H_l całkowitą (z efektem ciepła utajonego) entalpią właściwą fazy ciekłej w temperaturze T roztworu. Sposób wyznaczania wielkości H_s oraz H_l przedstawiono w części 3 opracowania i w dalszej częsci tego rozdziału. Ogólnie, w układach binarnych entalpia roztworu jest funkcją temperatury i koncentracji, $H = H(T,C)$. Związek taki może być wyznaczony eksperymentalnie [14] lub na podstawie analiz teoretycznych, w których wykorzystuje się założenie lokalnej równowagi termodynamicznej na granicy fazowej [6,7,15]. Koncentracja C, rozumiana jako uśredniony udział masowy substancji rozpuszczonej w roztworze, zależy od składu fazowego i może być określona ze związku [8,15]

$$C = f_s\overline{C}_s + f_l C_l \qquad (4.7)$$

Analizowane dalej substancje mogą mieć w obszarze dwufazowym jedną z dwóch struktur, rozróżnianych na poziomie makroskopowym [15]. W pierwszym z możliwych tu przypadków, charakterystycznym dla materiałów bezpostaciowych takich jak szkło, woski, parafiny itp., faza stała jest całkowicie rozproszona w ciekłej, obie mają te same prędkości i każdy fragment fazy stałej pozostaje w równowadze z otaczającą go cieczą. Obowiązuje reguła dźwigni, a równanie (4.7) sprowadza się do

$$C = f_s C_s + f_l C_l \quad \text{oraz} \quad C_s = \kappa_p C_l \tag{4.8}$$

gdzie: κ_p jest współczynnikiem podziału równowagowego (partition coefficient), zaś koncentracje poszczególnych faz odczytane są z wykresu fazowego dla danej temperatury roztworu. W drugim modelu, charakterystycznym dla struktury dendrytów iglastych uzyskiwanej w procesie krzepnięcia stopów metali, obie fazy są wyraźnie rozróżnialne i mają różne prędkości. Zgodnie z przyjętym wyżej założeniem ograniczamy się tu do statycznej solidyfikacji, w której faza stała jest nieruchoma, tj. $(v_s)_i = 0$. Ta makroskopowa struktura może mieć jednak różne formy na poziomie mikroskopowym [15]. Gdy faza stała jest rozproszona w ciekłej, występuje lokalna równowaga termodynamiczna na tym poziomie (choć brak jej na poziomie makroskopowym), obowiązuje też reguła dźwigni i równanie (4.8). Wynika to z przestrzennego uśrednienia koncentracji C roztworu w mikroskopowej objętości (volume probe) $V^* = V_s^* + V_l^*$

$$C = \frac{\int \rho_s C_s dV_s^* + \int \rho_l C_l dV_l^*}{\rho V^*} \tag{4.9}$$

co, wobec jednorodności C_s i C_l oraz $\rho_s = \text{const.}$ i $\rho_l = \text{const.}$ w mikrostrukturze rozproszonej, prowadzi do (4.8). Jeśli jednak na poziomie mikroskopowym obie fazy są rozróżnialne, wielkość C zależy od założonych mechanizmów lokalnego transportu substancji rozpuszczonej [15]. Gdy dyfuzja tego składnika jest nieskończona w obu fazach, rozkłady koncentracji C_s i C_l są jednorodne. Oznacza to, że każdy fragment fazy stałej jest w równowadze z otaczającą cieczą. Zatem i w tym przypadku obowiązuje (4.8). Jeśli jednak dyfuzja składnika w ciele stałym jest pomijana, a w cieczy pozostaje nieskończona (znany w metalurgii model Scheila [16]) wówczas, wobec jednorodności C_l oraz $dV_s^* = V^* dr_s$, równanie (4.9) prowadzi do

$$C = \frac{1}{\rho}\int_0^{r_s} \rho_s C_s dr_s + f_l C_l = \int_0^{f_s} C_s df_s + f_l C_l = f_s \overline{C}_s + f_l C_l \tag{4.10}$$

W praktyce, przemiana fazowa substancji dwuskładnikowej często przebiega tak, że nie jest na tyle powolna by zdążyła się ustalić jednorodna kompozycja w obu fazach (zgodna z wykresem fazowym), nie jest też na tyle szybka by uniemożliwić dyfuzję w fazie stałej. W konsekwencji występuje skończony proces dyfuzyjnego przenoszenia substancji rozpuszczonej w zestalonym materiale, proces mikrosegregacji. Powyższy wzór, zawierający lokalną średnią koncentrację składnika w fazie stałej $\overline{C}_s$, umożliwia analizowanie również tego przypadku [8].

Dyfuzyjny transport substancji rozpuszczonej zdefiniowany jest przez współczynnik dyfuzji D w równaniu (4.1). W modelu mieszaniny Bennona i Incropery [6] przyjmuje on postać

$$D = \left(\frac{\rho_s}{\rho} r_s D_s \kappa_p + \frac{\rho_l}{\rho} r_l D_l \right) = f_s D_s \kappa_p + f_l D_l \tag{4.11}$$

gdzie D_α jest współczynnikiem dyfuzji substancji rozpuszczonej w fazie stałej ($\alpha = s$) lub ciekłej ($\alpha = l$). W przypadku pomijalnej dyfuzji w fazie stałej (model Scheila) (4.11) redukuje się do $D = f_l D_l$

Przewodność cieplną λ w obszarze dwufazowym ciecz-ciało stałe definiuje się powszechnie [6,7,8,15,17] (podobnie jak inne wielkości dla roztworu) jako średnią ważoną z wartości dla obu faz, gdzie wagami są udziały objętościowe r_α

$$\lambda = r_s\lambda_s + r_l\lambda_l \tag{4.12}$$

Zależność ta jest poprawna dla substancji jednoskładnikowych i materiałów bezpostaciowych. Rodzi natomiast pewne wątpliwości w odniesieniu do obszaru dendrytów o wyraźnie kierunkowej strukturze. Intensywność przewodzenia ciepła jest w tym przypadku wyraźnie różna wzdłuż głównego kierunku wzrostu dendrytów i prostopadle do niego. Dlatego, zdaniem autorów projektu, izotropowy model (4.12) należy zastąpić anizotropowym z tensorem przewodności cieplnej λ_{ij}. Szerszą dyskusję tego problemu przeprowadzono w dalszej części niniejszego rozdziału (punkt 4.5).

Składowe sił wyporu, będące wynikiem gradientów gęstości i koncentracji definiuje się względem pewnego stanu odniesienia, zdefiniowanego przez $T_{ref.}, \rho_{ref.}$ oraz $C_{ref.}$

$$\rho g B_i = \rho_{ref.} g \cos\theta_i \left(\beta_T \left(T - T_{ref.}\right) + \beta_s \left(C_l - C_{ref.}\right)\right) \tag{4.13}$$

gdzie β_T i β_s są współczynnikami rozszerzalności termicznej i stężeniowej, zaś g i $\cos\theta_i$ odpowiednio przyśpieszeniem ziemskim i kosinusem kierunkowym nachylenia wektora sił wyporu. Przyjęto tu model Boussinesqa [18], tzn. założenie o stałej gęstości ($\rho \approx \rho_{ref}$) z wyjątkiem członu sił wyporu w równaniu pędu, gdzie zmienia się ona liniowo ze zmianami temperatury i koncentracji substancji rozpuszczonej. Model Boussinesqa nie zawsze jest prawdziwy. W szczególności nie może on być przyjęty w obliczeniach konwekcji swobodnej wody w niskich temperaturach, obejmujących punkt anomalii gęstości czynnika (około 4^OC), gdzie następuje zmiana znaku pochodnej gęstości po temperaturze. W tym przypadku termiczne siły wyporu definiuje się jako [18,11]

$$\left(\rho g B_i\right)_T = g \cos\theta_i \left(\rho_{ref.} - \rho\right) \tag{4.14}$$

Dodatkowy człon źródłowy S_{v_i} w równaniach ruchu wynika z przyjętego modelu przepływu w obszarze dwufazowym traktowanym jako porowate medium Darcy'ego, w którym spadek ciśnienia jest proporcjonalny do prędkości płynu i jego gęstości oraz odwrotnie proporcjonalny do przepuszczalności ośrodka – fizycznej własności porowatego medium określającej jego opór przepływu

$$S_{v_i} = \mu_l K_{ij}^{-1} v_j \tag{4.15}$$

gdzie μ_l jest dynamiczną lepkością płynu. W przypadku substancji jednoskładnikowych wykorzystuje się model ośrodka porowatego jako zabieg czysto matematyczny wygaszania prędkości w objętościach kontrolnych zawierających obie fazy [15,19]. Zastępuje się tensor przepuszczalności K_{ij} współczynnikiem przepuszczalności K, który zgodnie z modelem przepuszczalności Kozeny-Carmana [6,19] jest następującą funkcją udziału objętościowego fazy ciekłej

$$K = K_0 \frac{r_l^3}{\left(1 - r_l\right)^2} \tag{4.16}$$

Dla substancji jednoskładnikowych o izotermicznej zmianie fazy oraz substancji bezpostaciowych współczynnik K_0 dobiera się w sposób arbitralny (najczęściej rzędu 10^6). Bowiem głównym zadaniem członu źródłowego (4.15) wraz z (4.16) jest wymuszanie spadku prędkości płynu w objętości zawierającej dwie fazy -od fizycznej prędkości cieczy gdy $r_l = 1$ do zera, gdy objętość jest wypełniona tylko fazą stałą. Osiąga się to przez zwiększanie udziału członu S_{v_i} w równaniu pędu w stosunku do pozostałych składowych tego równania gdy $r_l \to 0$. W obszarach o

strukturze dendrytycznej, charakterystycznych dla solidyfikacji stopów metali, tensor przepuszczalności ma znaczenie fizykalne. Wartości jego składowych uzyskuje się z rzutowania na kierunek układu współrzędnych istotnie różniących się od siebie przepuszczalności wzdłuż dwóch kierunków: głównego kierunku wzrostu dendrytów (normalnego do lokalnej izotermy) oraz prostopadłego do niego. Wielkości tych przepuszczalności określa się na podstawie analizy morfologii obszaru dendrytycznego, w szczególności odległości pomiędzy głównymi i podrzędnymi gałęziami dendrytów [20,21].

4.2.2 *Dyskretyzacja przestrzenna MES*

W modelu przestrzennej dyskretyzacji MES wyróżnia się w rozważanym obszarze i na jego powierzchnich granicznych dużą lecz skończoną liczbę punktów, zwanych węzłami. Wartości poszukiwanych funkcji polowych w tych punktach opisują w sposób przybliżony (dyskretny) zachowanie się układu w danej chwili czasu. By określić wartości fizycznych zmiennych polowych w dowolnym miejscu przestrzeni, „rozpina" się na tych węzłach niewielkie podobszary, zwane elementami skończonymi, tak by nie zachodziły na siebie i by pokryły cały rozważany obszar. W każdym elemencie definiuje się, w jego lokalnych współrzędnych, interpolacje wielomianowe poszukiwanych funkcji. Ich klasy ciągłości dobiera się tak by opis pola zmiennej w całym obszarze był sumą wielomianowych przybliżeń w poszczególnych elementach [22]. Zatem, poszukiwane ciśnienie p, składowe prędkości v_i, temperaturę T, entalpię H i koncentrację substancji rozpuszczonej C, w chwili czasu t, zakłada się w postaci iloczynów wielomianowych funkcji geometrycznych P_m^e i N_k^e, zwanych funkcjami kształtu, a zdefiniowanych w lokalnych współrzędnych elementowych $\bar{\zeta}^e$, oraz wartości odpowiednich zmiennych p_m, v_{ik}, T_k, H_k i C_k w węzłach elementu

$$\left.\begin{aligned} p(\bar{x},t) &= \sum_e P_m^e\left(\bar{\zeta}^e(\bar{x})\right)p_m(t) && \text{dla } m = 1,2,\ldots N_p \\ v_i(\bar{x},t) &= \sum_e N_k^e\left(\bar{\zeta}^e(\bar{x})\right)v_{ik}(t) \\ T(\bar{x},t) &= \sum_e N_k^e\left(\bar{\zeta}^e(\bar{x})\right)T_k(t) \\ H(\bar{x},t) &= \sum_e N_k^e\left(\bar{\zeta}^e(\bar{x})\right)H_k(t) && \text{dla } k = 1,2,\ldots N_v \\ C(\bar{x},t) &= \sum_e N_k^e\left(\bar{\zeta}^e(\bar{x})\right)C_k(t) \end{aligned}\right\} \qquad (4.17)$$

Współrzędne globalne $\bar{x}$, o składowych x_i (i=1,2,3 w geometrii trójwymiarowej lub i=1,2 w dwuwymiarowej), związane są ze współrzędnymi lokalnymi $\bar{\zeta}^e$, o składowych ζ_i^e, wzajemnie jednoznaczną transformacją

$$x_i\left(\bar{\zeta}^e\right) = N_k^e\left(\bar{\zeta}^e\right)x_{ik} \qquad \text{dla } k = 1,2,\ldots N_v \qquad (4.18)$$

Funkcje kształtu P_m^e i N_k^e oraz liczby węzłów interpolacji ciśnienia N_p i pozostałych zmiennych N_v mogą być jednakowe (interpolacja jednakowego stopnia) lub różne (interpolacja niejednakowego stopnia). Drugi z przypadków stosuje się dla uniknięcia niefizycznych rozkładów ciśnienia (tak zwanych checkerboard pressure mode) - odpowiada on znanej w różnicach skończonych technice siatek przesuniętych.

Wstawiając (4.17) zarówno do układu równań różniczkowych (4.1) jak i uzupełniajacych je warunków brzegowych na powierzchniach Γ ograniczających rozważany obszar Ω, otrzymuje

się reziduum $\mathrm{Re}\, z_\Omega$ dla każdego z równań oraz reziuduum $\mathrm{Re}\, z_\Gamma$ dla odpowiednich warunków brzegowych. Zgodnie z metodą reszt ważonych Galerkina, proces minimalizacji tych błędów, wynikających z zastąpienia niewiadomych wielkości polowych interpolacjami MES, polega na zerowaniu ważonych, w całym obszarze i na jego granicach, reziduów $\mathrm{Re}\, z_\Omega$ i $\mathrm{Re}\, z_\Gamma$

$$\int_\Omega N_k \,\mathrm{Re}\, z_\Omega d\Omega - \int_\Gamma N_k \,\mathrm{Re}\, z_\Gamma d\Gamma = 0 \qquad \text{dla } k = 1,2,\ldots N_v \tag{4.19}$$

Funkcje wagowe są tożsame z funkcjami kształtu. Zdefiniowane są one „kawałkami" w lokalnej bazie elementów, co pozwala każdą z całek wzoru (4.19) wyznaczać przez sumowanie odpowiednich całek elementowych [22]. Stosując (4.19) do każdego z równań układu (4.1), oraz wykorzystując tożsamość Greena i twierdzenie Gaussa-Greena [22] (w celu obniżenia klasy ciągłości funkcji kształtu), układ 5-ciu równań różniczkowych cząstkowych (4.1) sprowadza się do układu $5*N_v$ równań różniczkowych zwyczajnych (wciąż nie scałkowanych w czasie), który ma następującą, zwartą postać macierzową

$$\left.\begin{aligned}
&\mathbf{D}\cdot\mathbf{v} = \mathbf{0} \\
&\mathbf{M}\cdot\frac{\mathbf{dv_i}}{\mathbf{dt}} + \left(\mathbf{K_v^c(v)} + \mathbf{K_v^d}\right)\cdot\mathbf{v_i} = -\mathbf{G}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{F_i} \qquad \text{dla } i = 1,2,3 \\
&\mathbf{C_H}\cdot\frac{\mathbf{dH}}{\mathbf{dt}} + \mathbf{K_H^c(v)}\cdot\mathbf{H_l} + \mathbf{K_T^d}\cdot\mathbf{T} = \mathbf{F_T} \\
&\mathbf{C_C}\cdot\frac{\mathbf{dC}}{\mathbf{dt}} + \mathbf{K_C^c(v)}\cdot\mathbf{C_l} + \mathbf{K_C^d}\cdot\mathbf{C} = \mathbf{F_C}
\end{aligned}\right\} \tag{4.20}$$

gdzie: $\mathbf{D},\mathbf{G},\mathbf{M},\mathbf{K_v^c}$ i $\mathbf{K_v^d}$ to odpowiednio macierze dywergencji, gradientu ciśnienia, masy, dyfuzji i adwekcji pędu, $\mathbf{C_H}$, $\mathbf{K_H^c}$ i $\mathbf{K_H^d}$ macierze pojemności cieplnej, konwekcji i przewodzenia. Podobnie, $\mathbf{C_C}$, $\mathbf{K_C^c}$ i $\mathbf{K_C^d}$ to tablice pojemności, konwekcji i dyfuzji substancji rozpuszczonej. Wektory prawych stron równań (4.20), odpowiednio $\mathbf{F_i},\mathbf{F_T}$ i $\mathbf{F_C}$, wynikają z członów źródłowych równań (4.1) oraz warunków brzegowych drugiego i trzeciego rodzaju. $\mathbf{p},\mathbf{v_i},\mathbf{T},\mathbf{H},\mathbf{H_l},\mathbf{C},\mathbf{C_l}$ to wektory wartości węzłowych odpowiednio: ciśnienia, składowych prędkości, temperatury, entalpii roztworu i entalpii fazy ciekłej, koncentracji substancji rozpuszczonej w roztworze i w fazie ciekłej.

4.2.3 *Efektywne schematy całkowania w czasie*

Drugim etapem budowy modelu dyskretnego równań (4.1) jest ich całkowanie w czasie, które prowadzi do końcowego układu równań algebraicznych tego modelu. Wybór własciwej techniki „kroczenia" w czasie odgrywa zasadniczą rolę w poszukiwaniu obliczeniowo-efektywnych algorytmów rozwiązania układu (4.20). Najlepsze byłoby jednoczesne traktowanie całego zbioru tych sprzężonych nieliniowych równań różniczkowych zwyczajnych, najlepiej przy pomocy niejawnego schematu całkowania w czasie. Zauważmy bowiem, że w modelu płynu nieściśliwego ciśnienie jest naturalną wielkością niejawną. Nie można więc użyć jawnego schematu zarówno w odniesieniu do tej wielkości jak i równania ciągłości. Bowiem w każdej chwili czasu dopasowują się niejawnie pola ciśnienia i prędkości poprzez warunek nieściśliwości. Naturalnym byłoby traktowanie w podobny sposób pozostałych członów równań zachowania (4.1). Niestety, takie podejście wymaga jednoczesnego rozwiązywania całego układu (4.20), co w praktycznych, wielowymiarowych przypadkach jest bardzo kosztowne i czasochłonne (bardzo duże czasy CPU). Dlatego powszechna jest obecnie tendencja poszukiwania algorytmów iteracyjnych, w których w każdym kroku czasowym rozprzęga się równania, rozwiązując każde oddzielnie w określonej sekwencji. Znaczne obniżenie kosztów obliczeń uzyskuje się też przez traktowanie nieliniowych członów równań zachowania, tj. członów konwekcyjnych, w sposób jawny, tzn biorąc ich

wartości z poprzedniego kroku czasowego, natomiast człony dyfuzyjne całkuje się niejawnie. Otrzymuje się w ten sposób jawno-niejawne schemat całkowania w czasie.

Jawno-niejawny schemat Adamsa–Bashfortha-Eulera

W jednej z dwóch wersji programów MES, opracowanych w ramach realizacji projektu badawczego, do scałkowania równań (4.20) zastosowano (podobnie jak w [4]) całkowicie niejawny schemat Eulera w odniesieniu do członów dyfuzyjnych równań pędu, energii i koncentracji oraz jawny trójpoziomowy schemat Adamsa-Bashfortha do członów konwekcyjnych tych równań. Uzyskany tą drogą układ równań algebraicznych ma nastepującą postać macierzową

$$\left.\begin{aligned}
&\mathbf{D}\cdot\mathbf{v}^{n+1}=\mathbf{0}\\
&\mathbf{M}\cdot\frac{\mathbf{v}_i^{n+1}-\mathbf{v}_i^{n}}{\Delta t}+\mathbf{K}_v^{d}\cdot\mathbf{v}_i^{n+1}=\mathbf{F}_i-\mathbf{G}\cdot\mathbf{p}^{n+1}-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_v^{c}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{v}^{n}-\frac{1}{2}\mathbf{K}_v^{c}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{v}^{n-1}\right)\\
&\mathbf{C}_H\cdot\frac{\mathbf{H}^{n+1}-\mathbf{H}^{n}}{\Delta t}+\mathbf{K}_T^{d}\cdot\mathbf{T}^{n+1}=\mathbf{F}_T-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_H^{c}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{H}_l^{n}-\frac{1}{2}\mathbf{K}_H^{c}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{H}_l^{n-1}\right)\\
&\mathbf{C}_C\cdot\frac{\mathbf{C}^{n+1}-\mathbf{C}^{n}}{\Delta t}+\mathbf{K}_C^{d}\cdot\mathbf{C}^{n+1}=\mathbf{F}_C-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_C^{c}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{C}_l^{n}-\frac{1}{2}\mathbf{K}_C^{c}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{C}_l^{n-1}\right)
\end{aligned}\right\}$$

gdzie Δt jest krokiem czasowym, zaś górne indeksy oznaczają odpowiednie chwile czasowe.

Algorytm rozdzielenia pól prędkości i ciśnienia – metoda rzutu

Dalsze zmniejszenie czasu CPU można uzyskać poprzez rozprzęgnięcie obliczeń (niejawnie sprzężonych) pól prędkości i ciśnienia. W ostatnich latach powstało wiele tego typu algorytmów. W kontekście metody elementów skończonych najbardziej obiecujące są metody rzutu [1,2,11]. W opracowanym programie wykorzystano opcjonalnie jeden z dwóch wariantów tej techniki:

- metodę "Projection_1" Chorina [1] i Gresho [2], gdzie w pierwszym kroku równanie pędu rozwiązywane jest przy pominięciu gradientu ciśnienia. Tak uzyskane wstępne pole prędkości, którego dywergencja nie jest równa zeru, powinno być zmodyfikowane przez uwzględnienie wpływu gradientu ciśnienia na przyspieszenia płynu oraz warunku nieściśliwości. Prowadzi to do równania Poissona dla ciśnienia. Po obliczeniu tej wielkości polowej wykorzystuje się jej gradient do korekty wstępnego pola prędkości.
- metodę "Projection_2" Gresho [2], gdzie w pierwszym etapie rozwiązuje się równanie pędu z gradientem ciśnienia z poprzedniego kroku czasowego Tak uzyskane wstępne pole prędkości, które nie spełnia warunku nieściśliwości, rzutuje się na podprzestrzeń bezdywergentnego pola wektorowego, co prowadzi do równania Poissona dla mnożnika Lagrange'a Ψ [2]. Jego gradient daje korekcję pola prędkości, po której następuje aktualizacja ciśnienia.

Zatem, dla znanego (z poprzedniego kroku czasowego) ciśnienia kinematycznego p^n/ρ oraz bezdywergentnego pola prędkości v_i^n, przy $\frac{\partial v_i^n}{\partial x_i}=0$:

1. rozwiązywane jest równanie pędu w celu obliczenia wstępnego pola prędkości $\tilde{v}_i^{n+1}$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial \tilde{v}_i^{n+1}}{\partial t}+v_j^n\frac{\partial \tilde{v}_i^{n+1}}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_1}{\rho}\frac{\partial \tilde{v}_i^{n+1}}{\partial x_j}\right)+S_i\\
&\text{gdzie: } S_i=-a_\Psi\frac{1}{\rho}\frac{\partial p^n}{\partial x_i}-\frac{\mu_1}{\rho}K_{ij}^{-1}v_j^n+gB_i\\
&\text{oraz}\quad \tilde{v}_i=v_{ib}\qquad\qquad \text{na}\ \Gamma
\end{aligned}\right\}\qquad \text{gdzie}$$

$$a_\Psi=\begin{cases}0 & \text{dla Projection_1}\\ 1 & \text{dla Projection_2}\end{cases}$$

2. Wektor prędkości $\tilde{v}_i^{n+1}$ jest rzutowany na wspomnianą przestrzeń bezdywergentnego pola wektorowego, co prowadzi do równania Poissona dla mnożnika Lagrange'a Ψ

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i}\right)=\frac{\partial \tilde{v}_i^{n+1}}{\partial x_i}\qquad \text{przy}\ \frac{\partial \Psi}{\partial n}=0\ \text{ na}\ \Gamma$$

3. Po obliczeniu wartości Ψ dokonuje się korekty składowych prędkości zgodnie z

$$v_i^{n+1}=\tilde{v}_i^{n+1}-\frac{\partial \Psi}{\partial x_i}$$

oraz ciśnienia kinematycznego

$$\left(p^{n+1}/\rho\right)=\begin{cases}\dfrac{\Psi}{\Delta t} & \text{Projection_1}\\ \left(p^n/\rho\right)+\dfrac{2}{\Delta t}\Psi & \text{Projection_2}\end{cases}$$

co kończy pojedynczy cykl obliczeniowy w metodzie rzutu.

Zastosowanie tego algorytmu w jawno-niejawnym modelu MES dla równań pędu i ciągłości prowadzi do następującego układu równań macierzowych

$$\left.\begin{aligned}
&(1)\quad \mathbf{M}\cdot\frac{\tilde{\mathbf{v}}_i^{n+1}-\mathbf{v}_i^n}{\Delta t}+\mathbf{K}_v^d\cdot\tilde{\mathbf{v}}_i^{n+1}=\mathbf{F}_i-a_p\mathbf{G}\cdot\mathbf{p}^n\\
&\qquad -\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_v^c\left(\mathbf{v}^n\right)\cdot\mathbf{v}^n-\frac{1}{2}\mathbf{K}_v^c\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{v}^{n-1}\right)\\
&(2)\quad \mathbf{G}^T\mathbf{M}^{-1}\mathbf{G}\cdot\Psi=-\mathbf{G}^T\cdot\tilde{\mathbf{v}}_i^{n+1}\\
&(3)\quad \mathbf{v}^{n+1}=\tilde{\mathbf{v}}_i^{n+1}-\mathbf{M}^{-1}\mathbf{G}\cdot\Psi\\
&\qquad \mathbf{p}^{n+1}/\rho=\begin{cases}\dfrac{\Psi}{\Delta t} & \text{Projection_1}\\ \mathbf{p}^n/\rho+\dfrac{2}{\Delta t}\Psi & \text{Projection_2}\end{cases}
\end{aligned}\right\}\qquad \mathbf{(4.22)}$$

Algorytm rozdzielenia operatorów dyfuzji i konwekcji

Analiza zachowania się rozwiązań MES na siatkach o umiarkowanych gęstościach podziału, w której rozważa się warunki poprawnej, dyskretnej reprezentacji głównych cech fizykalnych zjawisk transportu konwekcyjno-dyfuzyjnego [23,5], może być także użytecznym środkiem poszukiwania obliczeniowo efektywnych algorytmów MES. Przedmiotem jej analiz jest pojedyncze równanie konwekcyjno-dyfuzyjnego transportu skalarnej wielkości Φ, o postaci

$$a_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(a_\Phi v_j \Phi - b_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right) = S_\Phi \tag{4.23}$$

gdzie a_Φ, b_Φ i S_Φ oznaczają odpowiednio współczynniki pojemności, dyfuzji i człon źródłowy. Każde z równań (4.1) ma formę analogiczną do (4.23). Zatem (4.23) może być traktowane jako równanie modelowe, zaś jego efektywna dyskretyzacja na siatce elementów skończonych jest niezbędnym prerekwizytem w skutecznym i poprawnym rozwiązywaniu całego układu (4.1). Analiza warunków realizacji zasad zachowania i maksimum, jednokierunkowości (wzdłuż wektora prędkości) transportu konwekcyjnego oraz eliminacji numerycznego rozpraszania i dyspersji [23,5] prowadzi do wniosku, że dokładność i efektywność modeli MES zależy od intensywności obu form transportu, tj. dyfuzji i konwekcji. Modele efektywne w sytuacjach, gdy dominuje jedna z tych form, nie są dobrym wyborem, gdy drugi z mechanizmów przeważa. Dotyczy to w szczególności wyboru formy macierzy pojemności i kroków przestrzenno-czasowego podziału. Zatem inny powinien być wybór w problemach dominującej konwekcji, inny gdy dominuje dyfuzja. Tymczasem, w realnych zagadnieniach ruchu płynu i wymiany ciepła występuje sprzężony transport konwekcyjno- dyfuzyjny, a intensywność tych form zmienia się w obszarze i w czasie (np. z odległością od ścianki ograniczającej przepływ). Zatem, by wykorzystać wnioski z analizy błędów zachowań rozwiązań MES konieczna jest dekompozycja operatorów dyfuzji i konwekcji. Idea takiego algorytmu została przedstawiona w [3], gdzie wyjściowy problem opisany równaniem różniczkowym

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathbf{A}(\Phi) = 0 \\ &\Phi(0) = \Phi_0 \end{aligned}\right\} \quad \text{gdzie: } \mathbf{A}(\Phi) = \sum_{\alpha=1}^{n} A_\alpha(\Phi) \ \text{ i } \ A_\alpha(\Phi) \geq 0 \tag{4.24}$$

jest zastępowany szeregiem następujących po sobie problemów

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial t} + \mathbf{A}_\alpha(\Phi_\alpha) = 0 \\ &\Phi_\alpha^j(0) = \Phi_{\alpha-1}^{j+1} \end{aligned}\right\} \tag{4.25}$$

gdzie końcowe rozwiązanie poprzedniego jest początkowym dla następnego.
Zgodnie z (4.24) i (4.25) opracowano, w ramach realizacji projektu badawczego, algorytm MES, w którym równanie (4.23) jest rozdzielane względem fizycznych procesów, tj. konwekcji i dyfuzji, a udział każdego z nich jest kolejno analizowany. W każdym kroku czasowym Δt rozwiązywany jest najpierw problem konwekcyjny

$$a_\Phi \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_\Phi v_i \tilde{\Phi} \right) = 0 \tag{4.26}$$

Zastosowano tu metodę Taylor-Galerkina [24,25], w której wykorzystuje się wyższe pochodne czasowego szeregu Taylora w przybliżeniu $\partial\Phi / \partial t$. Technika ta daje dobrą dokładność rozwiązań MES na rzadkiej siatce podziału, przez ograniczenie numerycznej dyssypacji i dyspersji konwekcyjnie przenoszonego skalara na siatce [24,25,23,5] oraz eliminację przestrzennych oscylacji i poprzecznej dyfuzji rozwiązania. Jej użycie, wraz z modelem przestrzennej

dyskretyzacji elementami skończonymi (równania (4.17-4.18)), sprowadza (4.26) do układu równań algebraicznych ([5,23]) o postaci

$$\int_\Omega \left(N_k N_j + \frac{\Delta t^2}{6}\left(\frac{\partial N_k}{\partial x_1} v_1 + \frac{\partial N_k}{\partial x_2} v_2\right)\left(\frac{\partial N_j}{\partial x_1} v_1 + \frac{\partial N_j}{\partial x_2} v_2\right)\right) d\Omega \cdot \frac{\tilde{\Phi}_j^{n+1} - \Phi_j^n}{\Delta t} =$$
$$-\int_\Omega \left(N_k + \frac{v_1 \Delta t}{2}\frac{\partial N_k}{\partial x_1} + \frac{v_2 \Delta t}{2}\frac{\partial N_k}{\partial x_2}\right)\left(\frac{\partial N_j}{\partial x_1} v_1 + \frac{\partial N_j}{\partial x_2} v_2\right) d\Omega \cdot \Phi_j^n + (\text{cz.w.b.}) \tag{4.27}$$

gdzie: (cz.w.b) oznacza całkę po brzegu Γ dla warunków brzegowych drugiego bądź trzeciego rodzaju, zaś $k, j = 1,2,\ldots N_v$. W celu rozwiązania tych równań zastosowano efektywną technikę faktoryzacji macierzy [25]. Tak obliczone przybliżone wartości węzłowe $\tilde{\Phi}_j^{n+1}$ w nowej chwili czasu (n+1) są dalej użyte jako początkowe w nieustalonym problemie dyfuzyjnym

$$a_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(b_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\right) = S_\Phi \tag{4.28}$$

który rozwiązywany jest klasyczną metodą Galerkina (4.19), z interpolacjami (4.17-4.18) i diagonalnym modelem macierzy pojemności [22,23] oraz niejawnym schematem Eulera w czasie. Prowadzi to do układu równań algebraicznych

$$\int_\Omega a_\Phi N_k d\Omega \cdot \frac{\Phi_k^{n+1} - \tilde{\Phi}_k^{n+1}}{\Delta t} + \int_\Omega b_\Phi \left(\frac{\partial N_k}{\partial x_1}\frac{\partial N_j}{\partial x_1} + \frac{\partial N_k}{\partial x_2}\frac{\partial N_j}{\partial x_2}\right) d\Omega \cdot \Phi_j^{n+1} = \int_\Omega S_\Phi d\Omega + (\text{cz.w.b.}) \tag{4.29}$$

który, ze względu na symetryczność i dodatnią-określoność jego macierzy, może być rozwiązany efektywną techniką iteracyjną – w opracowanym programie zastosowano metodę gradientów sprzężonych, ze wstępnym uwarunkowaniem SOR [23].

Opisany powyżej algorytm użyto kolejno do rozwiązania równań (4.1) dla składowych pędu, gdzie: $\Phi \equiv v_i$; $a_\Phi = \rho$; $b_\Phi = \mu_l$; $S_\Phi = -\partial p / \partial x_i + S_{v_i} + \rho g B_i$, oraz równania energii (4.1), gdzie: $\Phi = H$; $a_\Phi = \rho$; $b_\Phi = \lambda / c\rho$, i połączono z metodą rzutu Chorina ,w celu rozłączenia obliczeń pól prędkości i ciśnienia.

<u>Algorytm linearyzacji równania energii</u>

Nieliniowość równania energii (trzecie z równań układu (4.1)) wynika z temperaturowej zależności entalpii całkowitej H oraz własności termofizycznych w obszarze ciecz-faza stała. Jego linearyzację przeprowadzono przez zastosowanie w każdym kroku czasowym procedury iteracyjnej, zaproponowanej w [15]. Jej algorytm jest następujący:

Dla znanej zależności entalpia-temperatura H(T) i znanej temperatury T^m w poprzedniej m-tej iteracji, przy $T^0 = T^n$, gdzie T^n jest końcowym przybliżeniem w poprzednim kroku czasowym

1. obliczane są macierze $\mathbf{K}_\mathbf{T}^\mathbf{d}\left(T^m\right)$ i $\mathbf{C}_\mathbf{H}\left(T^m\right)$ układu (4.20)
2. nieznaną, bieżącą iterację (m+1) całkowitej entalpii właściwej H_k^{m+1} w k-tym węźle siatki wyznacza się przez jej rozwinięcie w szereg Taylora względem poprzedniego przybliżenia H_k^m, to znaczy

$$H_k^{m+1} = H_k^m + \left(\frac{dH_k}{dT}\right)_m \left(T_k^{m+1} - T_k^m\right) \qquad \text{przy} \quad T_k^m = H^{-1}\left(H_k^m\right) \tag{4.30}$$

co prowadzi do zlinearyzowanej formy równania energii (4.20). W przypadku zastosowania jawno-niejawnego schematu Adamsa-Bashfortha-Eulera przybiera ona postać

$$\left(\mathbf{K}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{d}}\left(\mathbf{T}^{m}\right)+\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{T}^{m}\right)\cdot\left(\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{T}}\right)_{m}\right)\cdot\mathbf{T}^{m+1}=\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{T}^{m}\right)\cdot\left(\mathbf{H}^{n}-\mathbf{H}^{m}+\left(\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{T}}\right)_{m}\cdot\mathbf{T}^{m}\right)+$$
$$\mathbf{F}_{\mathbf{T}}-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{H}_{l}^{n}-\frac{1}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{H}_{l}^{n-1}\right) \tag{4.31}$$

natomiast, gdy algorytm rozwiązania oparty jest na technice rozdziału operatorów konwekcji i dyfuzji i niejawnym schemacie Eulera, wówczas zlinearyzowane równanie energii

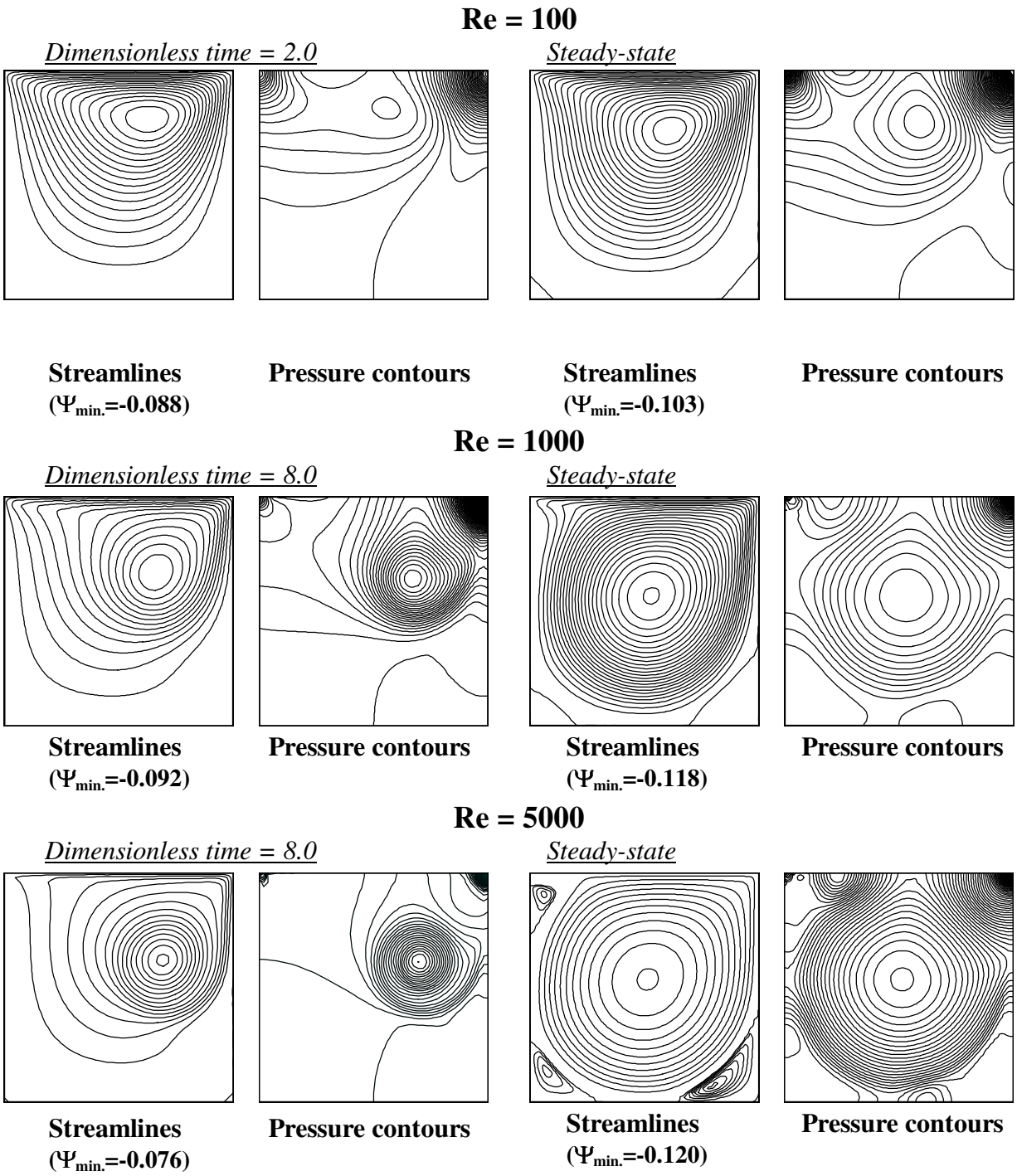
$$\left(\mathbf{K}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{d}}\left(\mathbf{T}^{m}\right)+\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{T}^{m}\right)\cdot\left(\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{T}}\right)_{m}\right)\cdot\mathbf{T}^{m+1}=\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{T}^{m}\right)\cdot\left(\mathbf{H}^{n}-\mathbf{H}^{m}+\left(\frac{d\mathbf{H}}{d\mathbf{T}}\right)_{m}\cdot\mathbf{T}^{m}\right)+$$
$$\mathbf{F}_{\mathbf{T}}-\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n+1}\right)\mathbf{H}_{l}^{m} \tag{4.32}$$

jest rozwiązywane w dwóch kolejno następujących po sobie etapach (4.26-4.29).

3. u zyskane z tych równań nowe przybliżenie pola temperatury T_k^{m+1} jest wykorzystywane do obliczenia nowej iteracji entalpii H_k^{m+1} z (4.30).
4. proces powtarzany jest tak długo, aż różnica dwóch kolejnych przybliżeń entalpii jest mniejsza od zadanej tolerancji ε_H, tzn.: $\max\left(\mathrm{abs}\left(\left(H_i^{m+1}-H_i^m\right)/H_i^m\right)\right)<\varepsilon_H$.

4.3 Weryfikacja dokładności modelu numerycznego

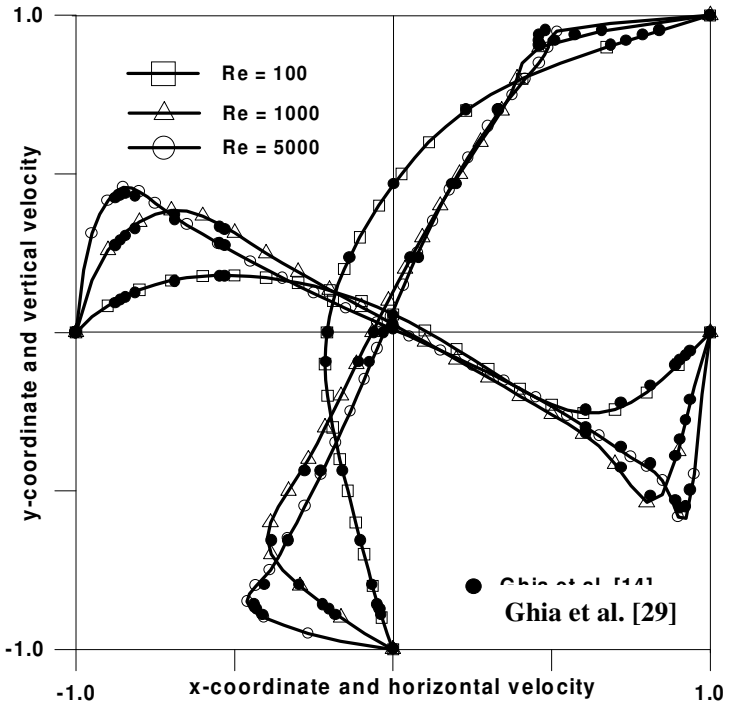
Przedmiotem tej analizy jest odpowiedź na pytanie: jak dobrze opisane powyżej modele numeryczne przybliżają dyskretyzowane równania modelu ciągłego (4.1). Oceny takiej dokonano przez porównanie ich rozwiązań z innymi, dostępnymi w literaturze, rozwiązaniami analitycznymi lub numerycznymi dla pewnych wzorcowych problemów, tak zwanych “benchmarków”, powszechnie uznawanych za wymagające testy dokładności modeli przybliżonych.



Rys. 4.1. Linie prądu i kontury ciśnienia w początkowych czasach i w ustanie ustalonym dla przepływu płynu lepkiego w kanale

Pierwszym analizowanym problemem wzorcowym był przepływ recyrkulacyjny w kanale o przekroju kwadratowym, wypełnionym lepkim, nieściśliwym płynem, wywołany ruchem górnej powierzchni kanału przesuwającej się poziomo ze stałą prędkością U. Obliczenia przeprowadzono metodą Projection_1 dla dwóch różnych siatek elementów skończonych i różnych wartości liczby Reynoldsa, $\mathrm{Re} = 10^2, 10^3, 5\cdot 10^3$, zdefiniowanej jako $\mathrm{Re} = \mathrm{U}\rho \mathrm{L_c} / \mu_1$, gdzie $\mathrm{L_c}$ jest wysokością kanału. Pierwsza siatka składała się z 30*30 4-ro węzłowych elementów, w których pola ciśnienia i prędkości interpolowano dwuliniowymi wielomianami Lagrange'a (interpolacja jednakowego stopnia). Podział był nierównomierny, zagęszczony w pobliżu ścianek kanału. W drugim przypadku użyto siatki 15*15 9-cio –węzłowych elementów, w których pole prędkości

interpolowano dwu-parabolicznymi wielomianami Lagrange'a [22], zaś ciśnienie wielomianami dwuliniowymi (interpolacja niejednakowego stopnia). Dla $\mathrm{Re} = 5 \cdot 10^3$ zagęszczono podział obszaru – w pierwszym przypadku była to siatka 50*50 elementów 4-ro węzłowych, w drugim 25*25 9-cio węzłowych. Uzyskane pola linii prądu i konturów stałego ciśnienia przedstawiono na rys.4.1 dla wybranych czasów początkowych i w stanie ustalonym. Używany na rys.4.1 czas bezwymiarowy zdefiniowany był jako $\tau = \mathrm{Ut} / \mathrm{L_c} = (\mu_1 \mathrm{Re}) \mathrm{t} / \left(\rho \mathrm{L_c^2}\right)$. Rozwiązania uzyskane na obu siatkach są graficznie nierozróżnialne. Nie obserwuje się też niefizycznych przebiegów linii stałego ciśnienia. Oznacza to, że, w algorytmie metody Chorina (Projection_1) [1,2] możliwe jest użycie interpolacji tego samego stopnia, to znaczy możliwe jest obejście warunku stabilności Babuski-Brezziego [22]. Taka interpolacja znacznie przyśpiesza obliczenia, gdyż wykorzystuje wielomiany niższego stopnia (takie same dla ciśnienia i prędkości) i prowadzi do macierzy o znacznie rzadszej strukturze. Powyższy wniosek pozostaje jednak prawdziwy przy kroku czasowym Δt ograniczonym od dołu, tzn. nie może być on zbyt mały [27]. Obliczone pola prędkości i ciśnień są w bardzo dobrej zgodności z wynikami prezentowanymi w innych publikacjach [4,28]. Potwierdzają to przedstawione na rys.4.2 i w Tablicy 4.1 porównanie własnych obliczeń z wynikami Ghia et. al [29] dla ustalonych profili prędkości wzdłuż poziomej i pionowej linii centralnej przekroju kanału oraz dla wartości funkcji prądu Ψ_{max} w epicentrum głównego wiru.

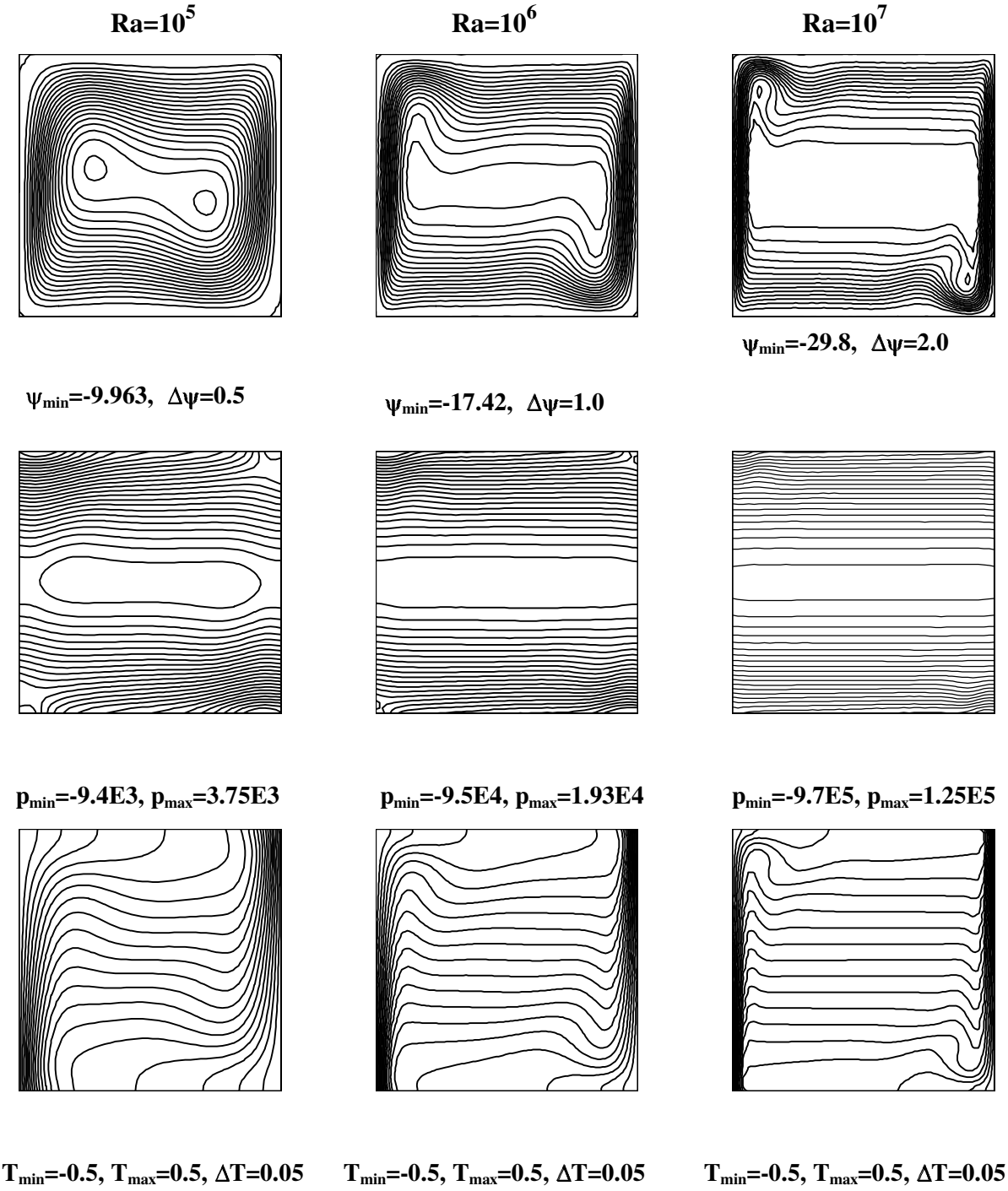


Rys.4.2. **Profile prędkości poziomej i pionowej wzdłuż środkowych kanału dla różnych Re**

Tabela 1. **Ekstremalne wartości funkcji prądu dla głównego wiru**

	$\mathrm{Re}=10^2$	$\mathrm{Re}=10^3$	$\mathrm{Re}=5 \cdot 10^3$
Opracowany model	-0.103	-0.119	-0.119
Ramaswamy et al. [28]	-0.103	-0.118	-0.117
Ghia et al. [29]	-0.103	-0.118	-0.119

W celu weryfikacji modelu MES i jego algorytmu dla bardziej złożonego przypadku, tj. wzajemnie powiązanych wymiany ciepła i ruchu płynu, rozwiązano problem laminarnej konwekcji swobodnej w kanale o przekroju kwadratowym dla różnych liczb Rayleigha, zdefiniowanych jako $\mathrm{Ra} = \left(g\beta_T L_c^3 (T_h - T_c)\rho^2 c_p\right) / (\lambda \mu_l)$.

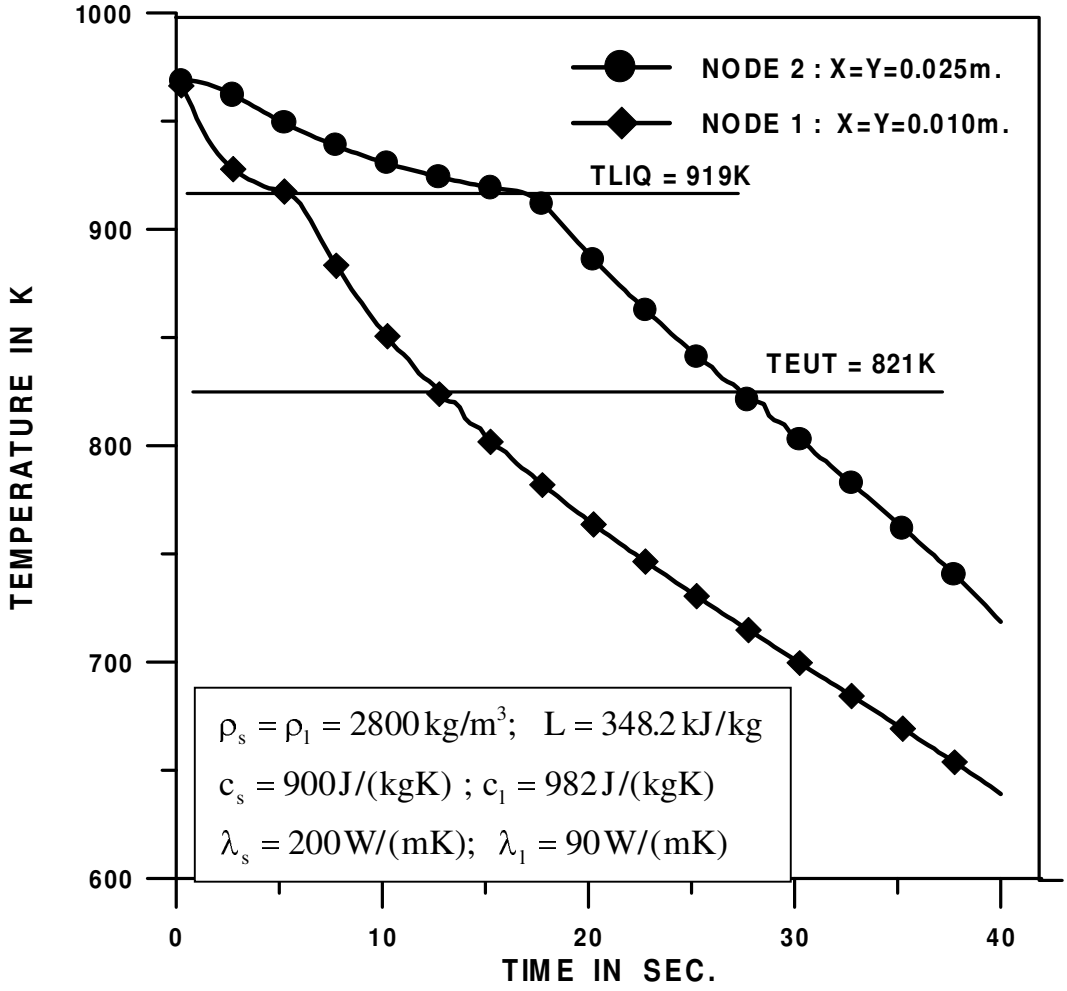


Rys.4.3. Linie prądu, kontury ciśnienia i pola izoterm dla ustalonej konwekcji swobodnej w kanale o przekroju kwadratowym

W tym powszechnie stosowanym „benchmarku" przyjęto model Boussinesqa [18,4], tj. założenie stałej gęstości płynu i liniowej zależności sił wyporu od temperatury, górne i dolne

ścianki kanału adiabatyczne, zaś pionowe o stałych lecz różnych temperaturach T_h i T_c. Bezwymiarowa temperatura $\tilde{T} = (T - \Delta T_{av.})/(T_h - T_c)$, gdzie: $\Delta T_{av.} = (T_h + T_c)/2$, wynosiła odpowiednio $\tilde{T}_h = 0.5$ i $\tilde{T}_c = -0.5$. Geometryczny obszar przekroju kanału pokryto nieregularną (gęściejszą w pobliżu ścianek) siatką 40*40 dwuliniowych elementów skończonych. Uzyskane, ustalone struktury przepływu (linie prądu), pola ciśnienia i temperatury przedstawiono na rys.4.3. Są one bardzo bliskie wynikom uzyskanym przez innych badaczy [4,28].

Weryfikację dokładności modelowania nieizotermicznej przemiany fazowej na stałej siatce elementów skończonych oraz poprawności algorytmu obliczeniowego tej techniki dokonano przez analizę solidyfikacji stopu Al-5%Cu o początkowej temperaturze 969K, tj. przegrzanego o 50K powyżej temperatury likwidusu, oraz porównanie uzyskanych wyników z obliczeniami techniką bilansów elementarnych na siatce różnicowej [28]. Przyjęto stałość własności termofizycznych ciekłego stopu. Podano je na rys.4.4.



Rys.4.4. Czasowe zmiany temperatury w wybranych punktach przekroju odlewu

Założono model Scheila [16] uwalniania ciepła przemiany fazowej, dany następującą zależnością udziału objętościowego fazy ciekłej r_l od temperatury stopu:

$$\left.\begin{array}{ll} r_l = 0 & \text{dla } T < T_{eut} \\ 0 \le r_l \le r_{l,eut} & \text{dla } T = T_{eut} \\ r_l = \left((T_M - T)/T_M - T_L\right)^{\beta} & \text{dla } T_{eut} < T \le T_L \\ r_l = 1 & \text{dla } T > T_L \end{array}\right\} \quad \text{gdzie:} \quad \begin{cases} \beta = -1{,}163 \\ T_M = 933\,K \\ r_{l,eut} = 0{,}089 \end{cases}$$

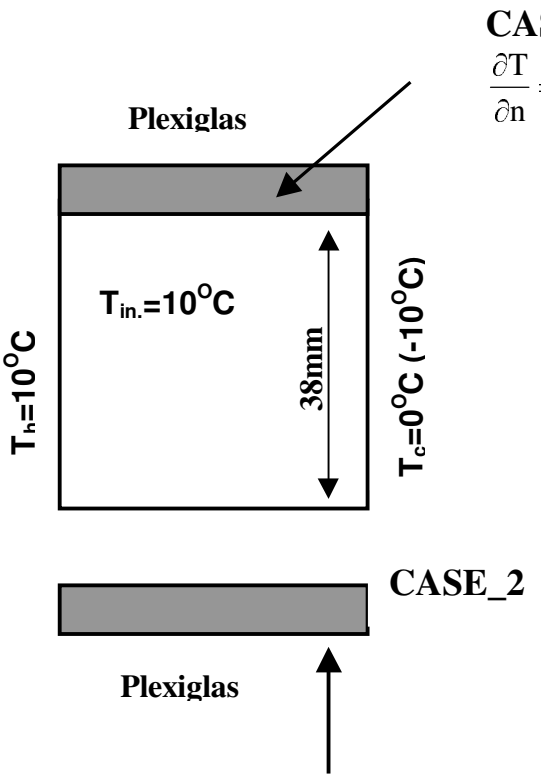
Rozważono kwadratowy przekrój odlewu o wymiarach 0,1m*0,1m, którego ścianki chłodzone były płynem o temperaturze 290K. Współczynnik przejmowania ciepła na tych powierzchniach wynosił 2000W/(m^2K). Ze względu na symetrię geometrii i warunków wymiany ciepła obliczenia przeprowadzono dla ¼ obszaru, przy jego podziale na 20*20 równomiernych elementów dwuliniowych. Uzyskane rozwiązanie jest zgodne z zaprezentowanym w [14].

4.4 Analiza wiarygodności modelu symulacji komputerowej metodą MES

Pierwszym etapem w tworzeniu komputerowej symulacji procesów fizycznych jest budowa modelu matematycznego. Powinien on precyzyjnie opisywać zachowanie się układu, zachodzące w nim zjawiska. Niestety ich złożoność uniemożliwia budowę tak wszechstronnego opisu matematycznego, zmusza do pewnych uproszczeń, pomijania mniej znaczących efektów, wprowadzenia założeń. Dotyczą one modelu płynu (np. nieściśliwy, newtonowski), własności termofizycznych medium (np. stałe ciepła właściwe, stała lepkość, założone postaci funkcji entalpia-temperatura-koncentracja) oraz zachowania układu i zachodzących w nim procesów (np. laminarny ruch płynu, model Boussinesqa, model medium porowatego Darcy'ego w opisie oporu przepływu w obszarze dwufazowym, pomijanie ruchów konwekcyjnych wywołanych różnicą gęstości fazy stałej i ciekłej). Na podstawie tak stworzonego modelu matematycznego buduje się następnie jego odpowiednik numeryczny, przez wykorzystanie technik dyskretyzacji w przestrzeni i w czasie. Przybliżony charakter tych metod wymaga weryfikacji dokładności modelu dyskretnego przez porównanie z rozwiązaniami analitycznymi lub innymi przybliżonymi, tak jak pokazano w poprzednim punkcie tego rozdziału. Jednakże, taka analiza, dająca jedynie odpowiedź na pytanie jak dobrze model dyskretny przybliża ciągły, nie jest wystarczająca. Należy jeszcze rozwiać wątpliwości czy przyjęte uproszczenia i przybliżenia, zarówno na etapie budowy opisu matematycznego jak i tworzenia jego odpowiednika dyskretnego, nie powodują nadmiernych rozbieżności między wynikami symulacji komputerowej a opisywaną rzeczywistością. Wykorzystuje się tu „benchmarki" eksperymentalne - wyniki precyzyjnych pomiarów wybranych zjawisk modelowych porównuje się z obliczeniami.

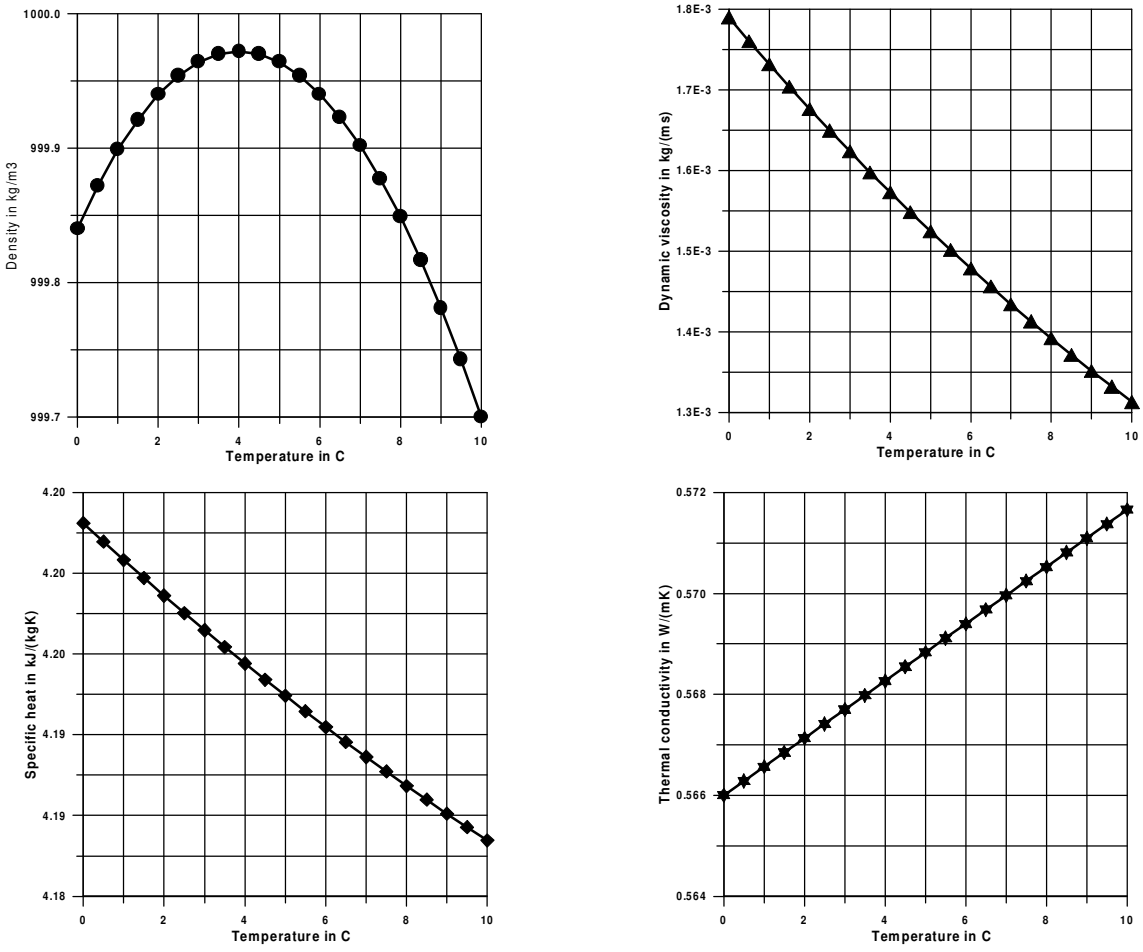
W ramach realizacji części eksperymentalnej projektu (rozdział 2 opracowania) zebrano dokładne dane o chwilowych polach prędkości i temperatury oraz kształtach i położeniach frontu lodu dla złożonego zagadnienia konwekcji swobodnej w ochładzanej (w zakresie niskich temperatur obejmujących punkt anomalii gęstości wody) i następnie zamarzającej wodzie zamkniętej w kuwecie sześciennej. Wyniki tych eksperymentów wykorzystano do weryfikacji wiarygodności opracowanego modelu MES symulacji komputerowej nieustalonych zjawisk krzepnięcia i topnienia z konwekcją w fazie ciekłej dla układów jednoskładnikowych.

Przedmiotem obliczeń były chwilowe pola temperatury i prędkości w środkowym przekroju kuwety pokazanym na rys. 4.5. Przeprowadzono je dla dwóch różnych przypadków termicznych warunków brzegowych. W pierwszym obszar rozważań ograniczono do wnętrza kuwety przy założeniu adiabatyczności poziomych ścianek (wykonanych z pleksiglasu). W drugim przypadku przeprowadzono obliczenia sprzężonej wymiany ciepła – jednoczesnej konwekcji swobodnej ze zmianą fazy w wodzie oraz przewodzenia ciepła przez ścianki pleksiglasowe, omywane z zewnątrz powietrzem o znanej stałej temperaturze i współczynniku przejmowania ciepła (rys.4.5).



Rys.4.5. Geometria obszaru i warunki brzegowe

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = h(T - T_{env.}) \quad \text{gdzie:} \quad h = 20 W/m^2K; \quad T_{env.} = 25^0C$$



Rys.4.6. Własności termofizyczne wody w funkcji temperatury

Woda jest płynem, który w niskich temperaturach ($0^{O}C \div 10^{O}C$) nie spełnia założenia Boussinesqa o liniowej zmianie gęstości i sił wyporu z temperaturą. Gęstość wody w pobliżu $4^{O}C$ jest nieliniową funkcją temperatury (rys.4.6). Ponadto, występująca w tej temperaturze anomalia gęstości (zmiana znaku pochodnej) wywołuje złożoną strukturę przepływu, zawierającą dwa wiry konwekcyjne cyrkulujące w przeciwnych kierunkach (rozdział 2, rys.2.10). Drugie z założeń modelu Boussinesqa, tj. nieściśliwość płynu może być jednak zaakceptowane, bowiem zmiany gęstości wody są mniejsze od 0,03% a więc są pomijalnie małe (poza członem sił wyporu). Oznacza to, że proponowany algorytm obliczeniowy (rozdział 4.2.3), poprawny tylko dla płynów nieściśliwych, może być tu użyty. Pozostałe własności termofizyczne wody, takie jak lepkość, przewodność cieplna i ciepło właściwe są także funkcjami temperatury [30]. Pokazano je na rys.4.6.

Konwekcja naturalna czystej wody

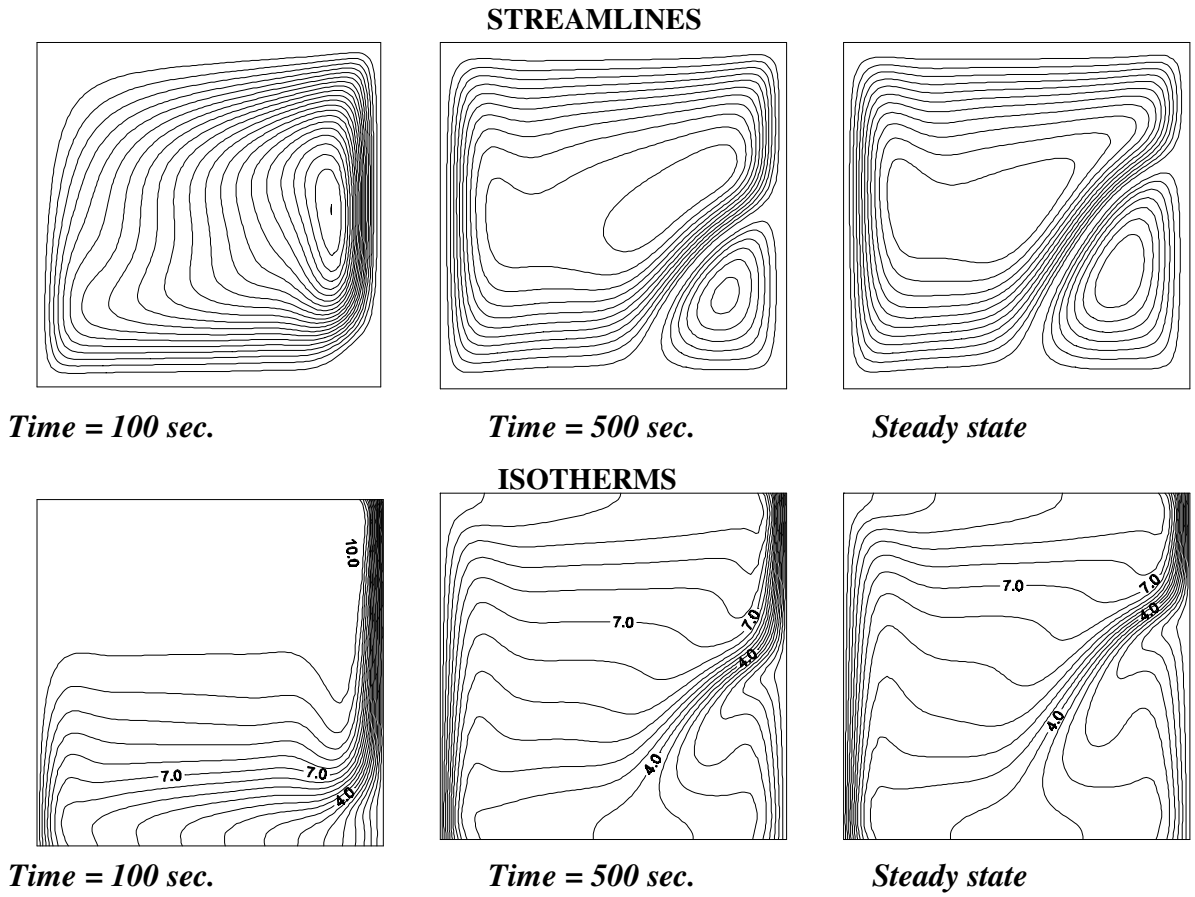
Najpierw rozważono problem konwekcji swobodnej czystej wody w zakresie temperatur $0^{O}C \div 10^{O}C$. Początkowa temperatura płynu w kuwecie wynosiła $10^{O}C$. Gwałtowne jej obniżenie do $0^{O}C$ na prawej bocznej ściance (rys.4.5) wywołało powstanie termicznych sił wyporu. W modelu obliczeniowym założono brak przepływu ciepła przez poziome ścianki naczynia (adiabatyczność, CASE_1 na rys.4.5). Wyniki obliczeń, uzyskane na regularnej siatce 40x40 elementów dwuliniowych, przy wykorzystaniu algorytmu Projection_1 (rozdział 4.2.3 opracowania), pokazano na rys. 4.7 w postaci chwilowych struktur przepływu i pól temperatury dla wybranych czasów procesu. Regularna termiczna konwekcja, charakteryzująca się dużym pojedynczym wirem o cyrkulacji zgodnej ze wskazówkami zegara występuje w początkowych czasach. Ale już po około 100 sekundach pojawia się w prawym dolnym (zimnym) rogu duży wir kręcący w przeciwnym kierunku. Wskutek anomalii gęstości zimny wir porusza się w górę wzdłuż prawej ścianki. Jego oddziaływanie z cieplejszym płynem w górnej części kuwety odwraca kierunek sił wyporu, które wymuszają ruch cieplejszej wody w kierunku do dołu i do zimnej ścianki (rys.4.7). Ta cyrkulacja, ograniczona początkowo do niewielkiego obszaru, rośnie w czasie, penetrując coraz bliżej środka kuwety. W ciągu kilku minut wir ten wypycha główny ruch konwekcyjny (ten zgodny ze wskazówkami zegara) w kierunku ciepłej ścianki. Po około 20 minutach tej „walki" osiągany jest stan ustalony. Charakteryzuje go obecność dwóch wirów, głównego, w którym ogrzana woda idzie do góry oraz mniejszego (wypełniającego około 25% kuwety), który przenosi do góry płyn ochłodzony na zimnej ściance.

Przyjęte w modelu obliczeniowym założenie, że dolna i górna ścianki kuwety są adiabatyczne nie jest zbyt precyzyjne. W eksperymencie bowiem, te pleksiglasowe ścianki nie były dobrze izolowane termicznie. Mimo, że strumień ciepła przepływający przez nie był duży (mała przewodność materiału ścianki), to miał on istotny wpływ na uzyskiwane pola temperatury i prędkości. Wynika to z silnej zależności zjawisk zachodzących w kuwecie od termicznych warunków brzegowych na jej granicach. Stwierdzono to w badaniach eksperymentalnych (rozdział 2). Zatem, by wprowadzić do modelu obliczeniowego realistyczne warunki wymiany ciepła na granicach analizowanej przestrzeni, rozbudowano kod numeryczny w kierunku jednoczesnej analizy zjawisk ruchu płynu i wymiany ciepła wewnątrz kuwety oraz przewodzenia ciepła przez jej ścianki. Na zewnętrznych powierzchniach tych brzegów przyjęto warunek trzeciego rodzaju ze stałym współczynnikiem przejmowania ciepła i stałą temperaturą powietrza omywającego zewnętrzne powierzchnie kuwety (rys.4.5, CASE_2). Uzyskane wyniki obliczeń dla tej sprzężonej wymiany ciepła przedstawiono na rys.4.8. Ich porównanie z polami funkcji prądu i temperatury dla CASE_1 (rys.4.7) potwierdza znaczącą rolę wymiany ciepła przez powierzchnie brzegowe. Od początku procesu chłodzenia zimny wir jest wyraźnie mniejszy od tego, który

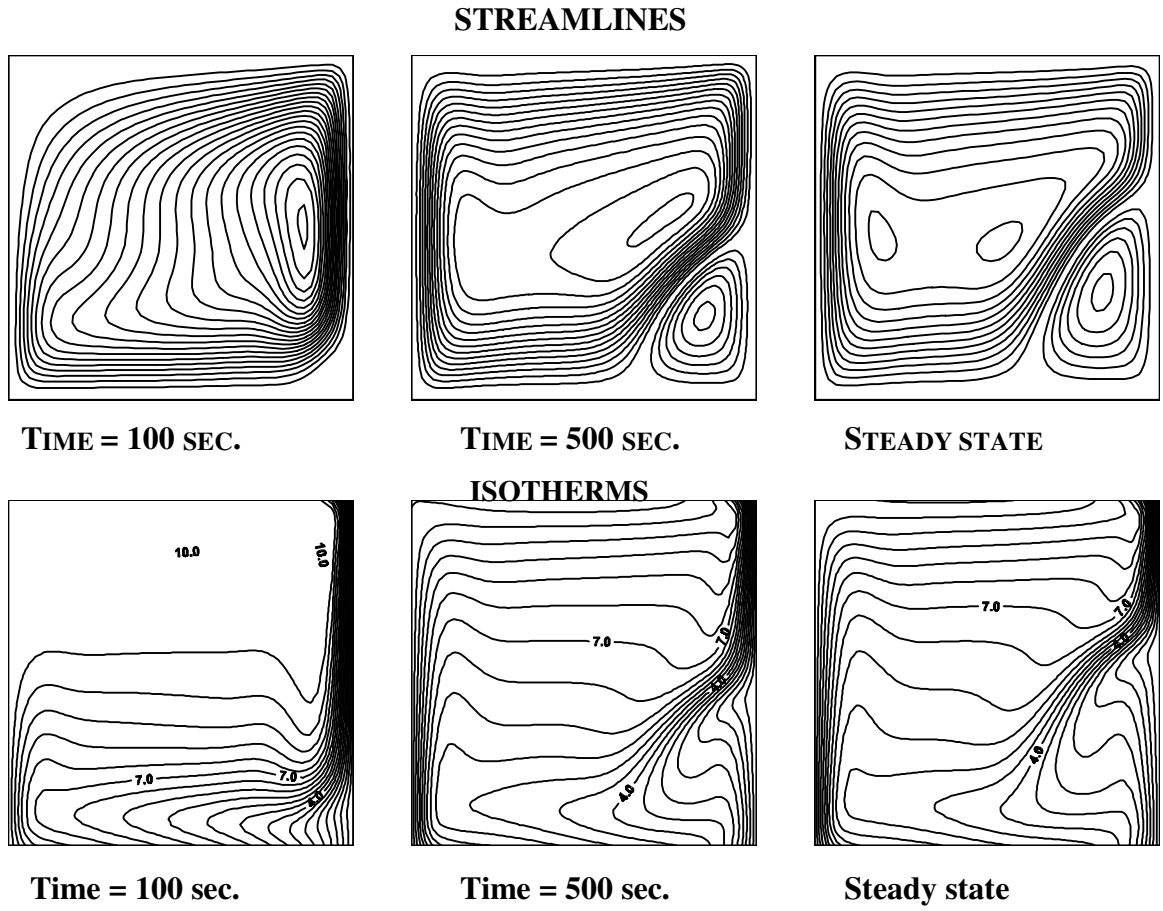
obserwuje się dla CASE_1 i bliższy obrazom uzyskiwanym z eksperymentu (rys.4.9). To ostatnie spostrzeżenie potwierdza szczegółowe porównanie obliczonych i pomierzonych rozkładów lokalnej prędkości pionowej wzdłuż bezwymiarowej współrzędnej poziomej $X=x/L_c$, gdzie L_c jest charakterystycznym wymiarem przekroju kuwety (L_c=0.038m). Rozkłady tej prędkości w stanie ustalonym pokazano na rys.4.10 dla trzech wybranych poziomych przekrojów kuwety ($Y=y/L_c$=0,25;0,5;0,75). Ich wnikliwa analiza pokazuje, że w przypadku założenia adiabatyczności ścianek pleksiglasowych obliczone prędkości odbiegają od tych uzyskanych z eksperymentu, zwłaszcza w centralnej części analizowanego obszaru. Z drugiej strony, wyniki obliczeń sprzężonej wymiany ciepła bardzo dobrze przystają do rezultatów precyzyjnych eksperymentów (rys.4.10, rys.4.9).

Konwekcja naturalna w zamarzającej wodzie

W celu weryfikacji entalpowego modelu zmiany fazy w połączeniu z algorytmem obliczeniowym MES dla równań ruchu płynu i energii (Projection_2, jawno-niejawny schemat Adamsa-Basfhortha-Eulera, rozdział 4.2.3) rozwiązano znacznie trudniejszy przypadek konwekcji swobodnej w zamarzającej wodzie, a wiarygodność uzyskanych wyników zweryfikowano przez porównanie z rezultatami uzyskanymi na stanowisku eksperymentalnym (rozdział 2). Końcowy, ustalony stan z poprzednich obliczeń (konwekcja bez zmiany fazy w ochładzanej wodzie) przyjęto za początkowy w chwili, gdy gwałtowne obniżenie temperatury zimnej (prawej) ścianki z 0^{O}C do -10^{O}C wywołuje powstawanie fazy stałej (lodu) w pobliżu tej powierzchni i powoduje odpychanie dwóch "walczących" wirów w kierunku gorącej ścianki bocznej.

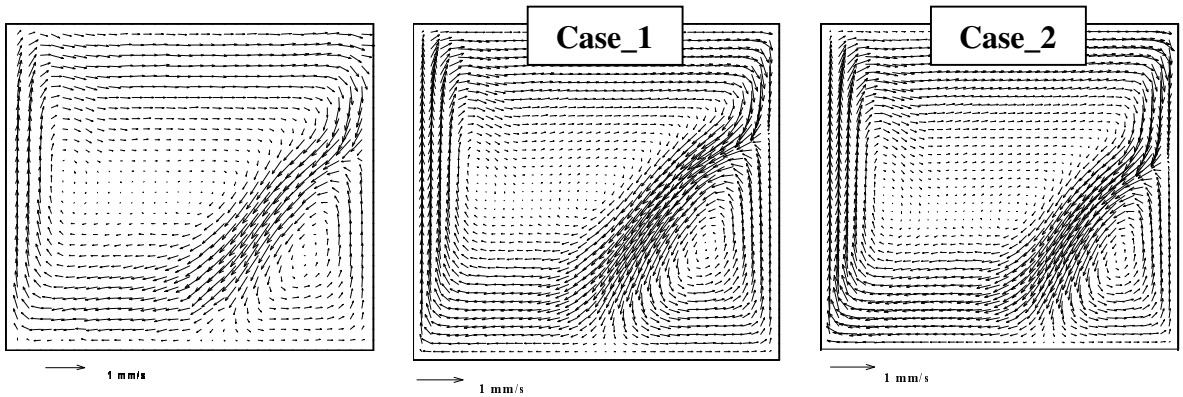


Rys.4.7. Konwekcja naturalna wody - adiabatyczne ścianki poziome kuwety (CASE_1)



Rys.4.8. Sprzężona konwekcja wody w kuwecie i przewodzenie w ściankach poziomych (CASE_2)

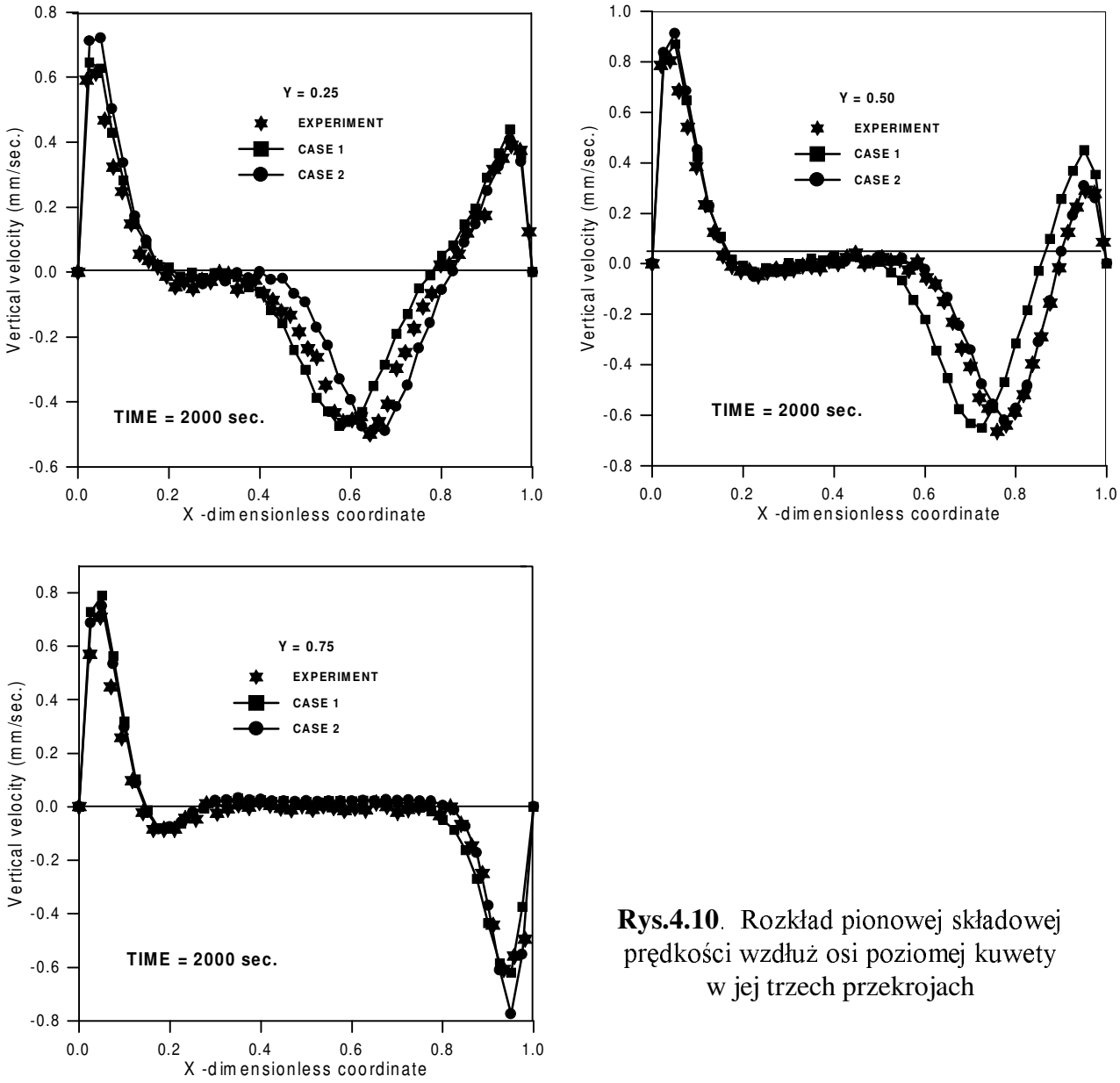
Wyniki obliczeń dla CASE_1 i CASE_2 przedstawiono odpowiednio na rys.4.11 i rys.4.12, w postaci chwilowych linii prądu i pól temperatury z zaznaczonym położeniem granicy woda/lód (wyznaczanej jako krzywa, na której wartość całkowitej entalpii jest równa ½ ciepła topnienia i gdzie f_l=0,5).



Rys.4.9. Obraz ustalonego pola prędkości – porównanie obliczeń i eksperymentu

Zimny wir lokujący się w dolnym prawym rogu kuwety odgrywa zasadniczą rolę w formowaniu obszaru zamarzniętej wody. Izoluje on w tym rejonie powierzchnię lodu od ciepłej wody. Dlatego początkowo płaski front lodu deformuje się w czasie procesu, zwiększa się ilość fazy stałej w dolnej, prawej części kuwety. Podobnie jak poprzednio zimny wir jest mniejszy, a

kształt lodu inny w modelu sprzężonej wymiany ciepła (CASE_2) w porównaniu z CASE_1. W przypadku CASE_2 wyniki obliczeń są bliższe eksperymentalnym, a struktura przepływu optycznie bardzo podobna do rejestrowanej techniką DPIV (rozdział 2). Jest to widoczne na rys.4.13 i 4.14, gdzie porównano lokalne rozkłady pionowej składowej prędkości oraz kształty frontu fazowego we wczesnym czasie procesu (po 500 sekundach) oraz w stanie ustalonym (osiąganym po około 3000sekund).

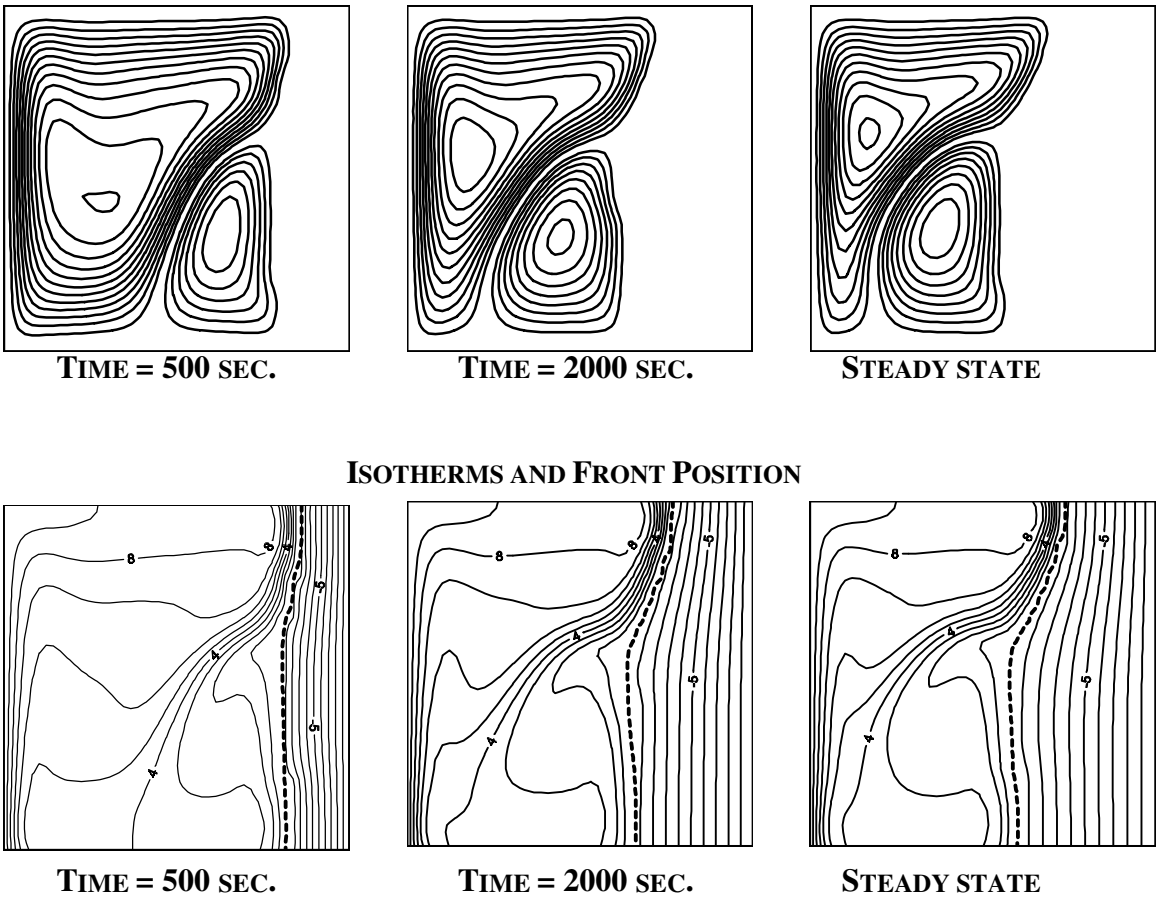


Rys.4.10. Rozkład pionowej składowej prędkości wzdłuż osi poziomej kuwety w jej trzech przekrojach

Wnioski i uwagi końcowe

Dokładniejsza analiza rys.4.13 i rys.4.14 pokazuje, że mimo generalnie akceptowalnych wyników symulacji numerycznej (rys.4.13), chwilowe kształty granicy woda-lód i lokalne prędkości odbiegają w widoczny sposób od danych eksperymentalnych, zwłaszcza w środkowej części kuwety. Jedną z możliwych przyczyn tych rozbieżności może być efekt przechłodzenia cieczy, obserwowany w eksperymencie (rozdział 2), a nie uwzględniony w modelu obliczeniowym. Woda o temperaturze poniżej zera (nawet do $-7^{O}C$) może w początkowych czasach procesu wypełniać znaczną część objętości kuwety (w jej górnej części). Ulega ona

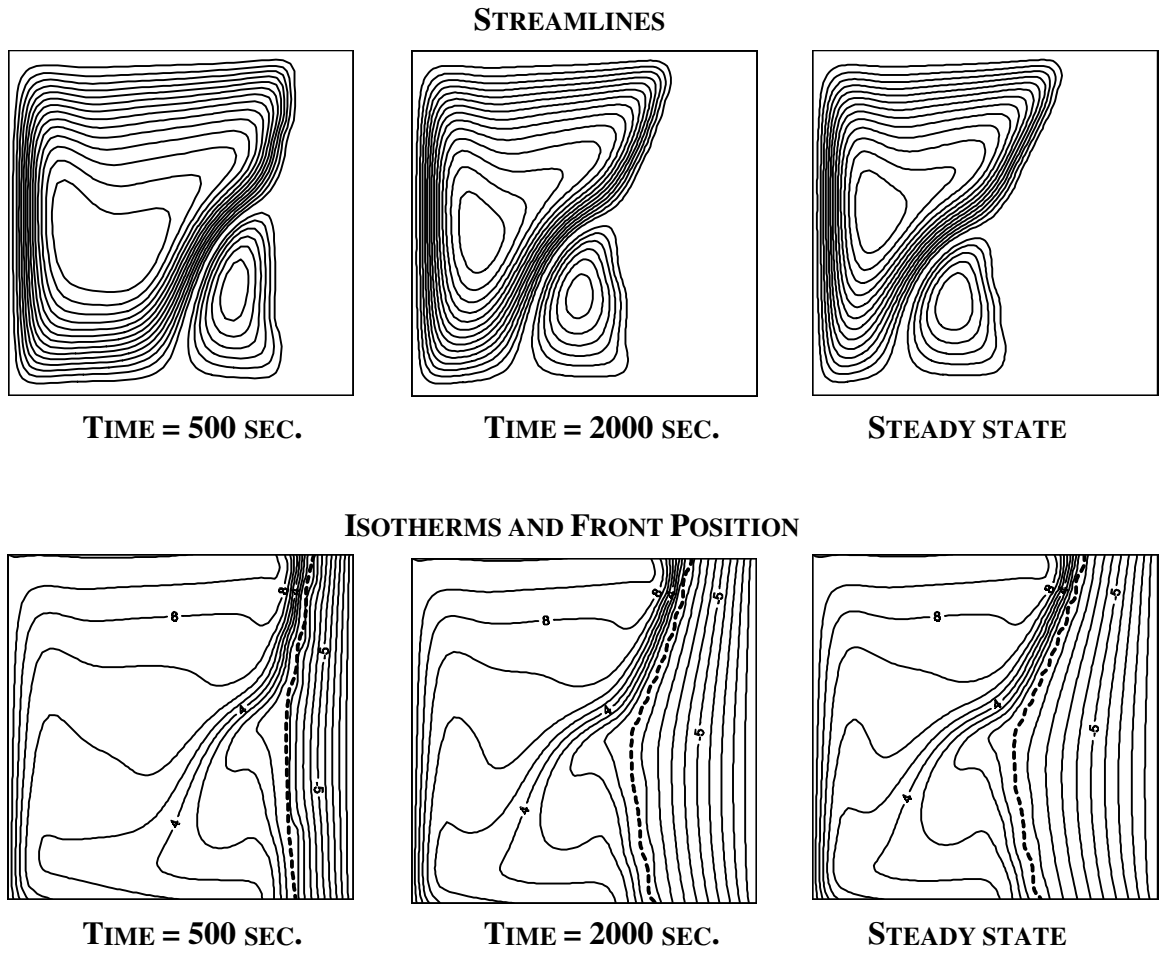
gwałtownemu zamarzaniu, a tak powstały lód w pobliżu górnego prawego naroża ulega stopieniu na skutek omywania cieplejszą wodą, niesioną przez główny wir konwekcyjny. Po około 300 sekundach procesu chłodzenia regularna (oczekiwana) propagacja frontu od ścianki zimnej w kierunku gorącej zostaje przywrócona. To opóźnienie procesu krzepnięcia rzutuje na strukturę przepływu i pola temperatury, zwłaszcza we wczesnych czasach procesu. Ponadto, gdy woda zamarza w małej objętości kuwety obserwuje się silny wpływ własności termofizycznych, warunków początkowych i brzegowych na pola przepływu i temperatury. Oznacza to, że obliczenia bardzo silnie zależą od niedokładności w dostępnych danych termofizycznych materiału, współczynników wymiany ciepła na granicach, niejednorodności i uwarstwienia struktury fazy stałej, kontaktu termicznego na granicy lód-zimna ścianka, etc. Pewne rozbieżności między obliczeniami i pomiarami mogą też wynikać z ograniczenia modelu numerycznego do dwuwymiarowej geometrii (w eksperymencie obserwowano pewne efekty ścianek bocznych) oraz z dość arbitralnie (w przypadku jednoskładnikowego medium jakim jest czysta woda) przyjmowanych własności porowatego medium (współczynnik K_0 w równaniu 4.15). Okazuje się jednak, co wynika z rys.4.15, gdzie pokazano wpływ założonej wielkości K_0 na strukturę przepływu w kuwecie, lokalne prędkości i położenia frontu woda-lód, że wielkość stałej porowatości ma niewielkie znaczenie w przypadku izotermicznej solidyfikacji wody.



Rys.4.11. **Konwekcja naturalna w zamarzającej wodzie – poziome ścianki kuwety adiabatyczne (CASE_1)**

Z powyższych rozważań wynika, że gdy przedmiotem analizy jest weryfikacja kodu numerycznego przez bardzo szczegółowe porównania lokalnych i chwilowych przebiegów zmiennych fizycznych procesu z wynikami dokładnych badań eksperymentalnych, podstawową

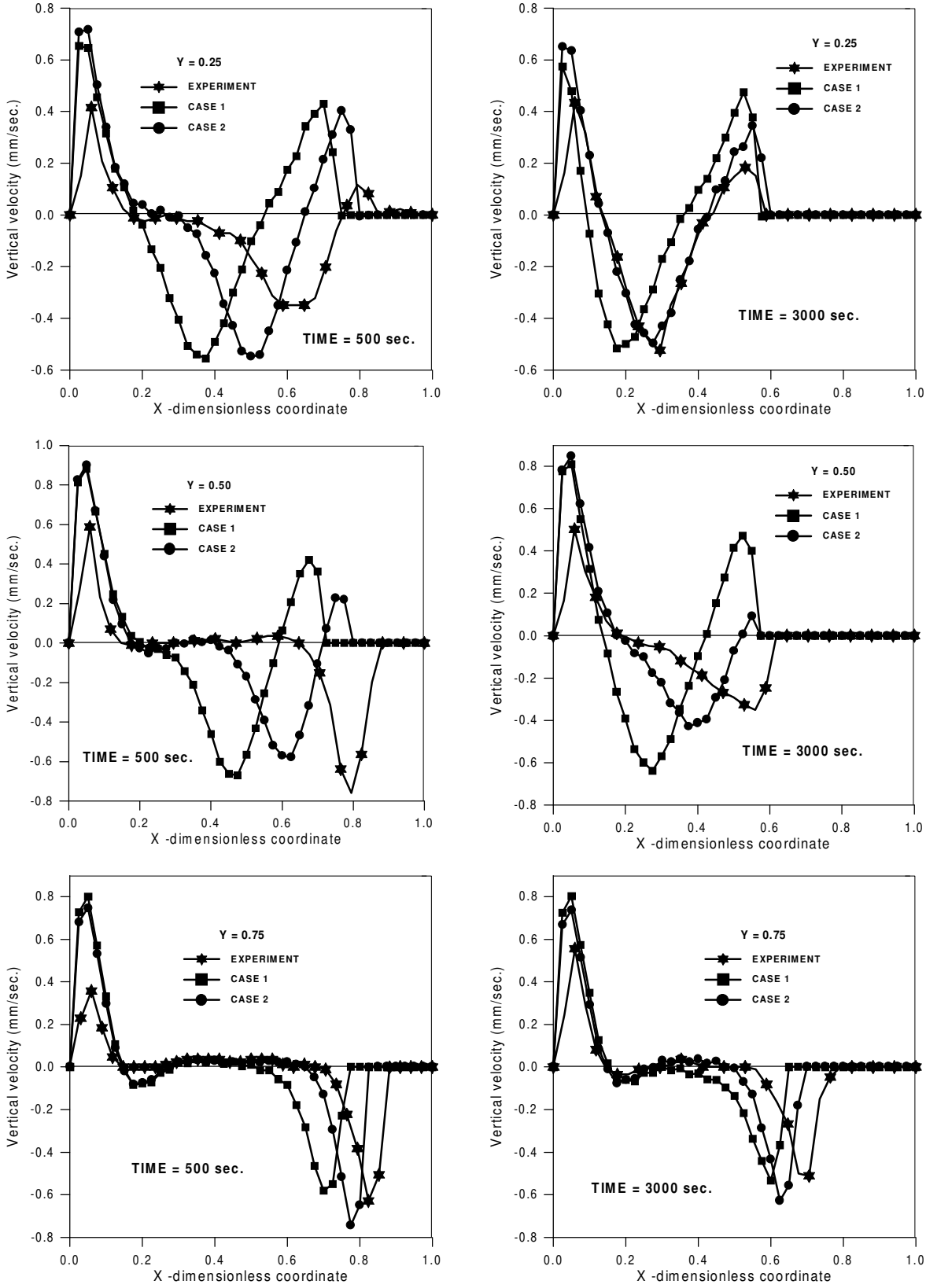
sprawą jest wprowadzenie do modelu obliczeniowego wiarygodnych danych materiałowych i warunków brzegowych przy których realizowany jest eksperyment. Takie informacje muszą być zatem niezbędną częścią składową „benchmarku" eksperymentalnego służącego za wzorzec do oceny wiarygodności kodów symulacji komputerowej.



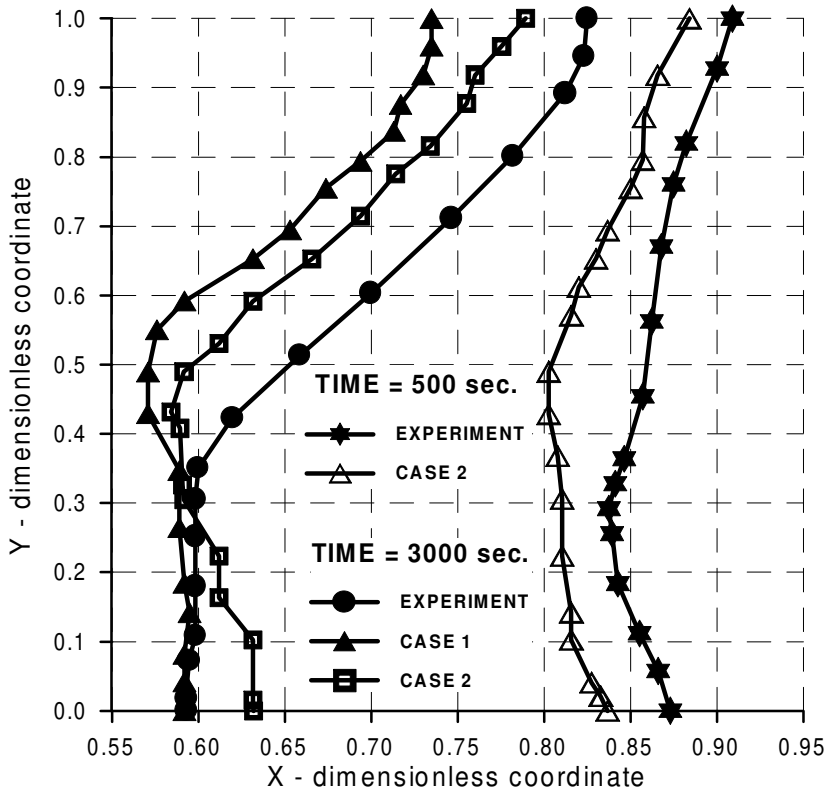
Rys.4.12. Konwekcja naturalna w zamarzającej wodzie sprzężona z przewodzeniem w poziomych ściankach kuwety (CASE_2)

Przedstawione porównania między wynikami analiz eksperymentalnych i numerycznych pokazują, że obliczeniowo efektywny model MES, którego algorytm oparty jest na metodzie rzutu, jawno-niejawnym schemacie całkowania w czasie i modelu ośrodka porowatego jest wiarygodnym narzędziem ilościowej analizy procesów przemian fazowych z konwekcją w układach jednoskładnikowych. Daje on bardzo dobrą zgodność obliczeń z eksperymentem w przypadku konwekcji czystej wody. Jego dokładność jest też zadawalająca (choć nie bardzo dobra) w symulacji procesu konwekcji swobodnej połączonej z izotermiczną zmianą fazy czystej wody. Pewne, obserwowane tu, rozbieżności mogą być w znacznym stopniu efektem niedokładności dostępnych danych materiałowych i warunków granicznych. Nie deprecjonują więc one modelu obliczeniowego.

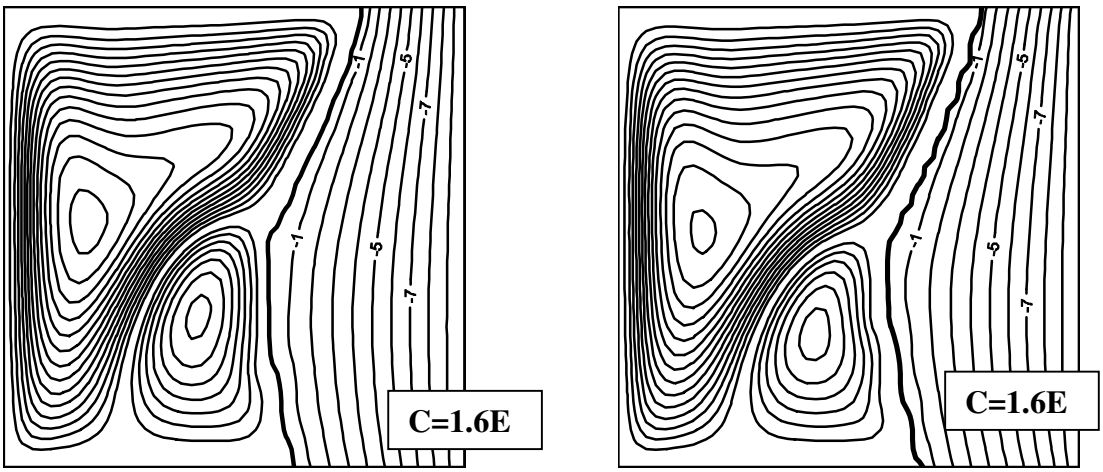
Mając powyższe na uwadze, model MES i jego kod komputerowy wykorzystano dalej w analizie numerycznej procesów przemian fazowych ciecz-ciało stałe z konwekcją w układach binarnych. Szczegółowe studia nad dokładnością i wiarygodnością tego narzędzia obliczeniowego w przypadku układów dwuskładnikowych jest trudne ze względu na brak odpowiednich teoretycznych lub eksperymentalnych wzorców („benchmarks").



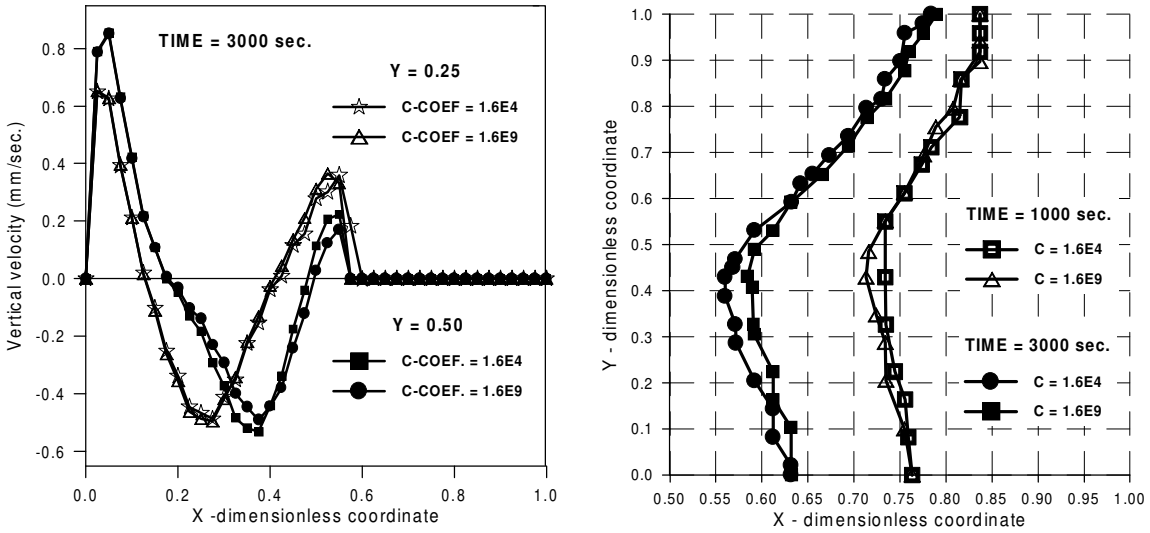
Rys.4.13. Rozkład pionowej składowej prędkości wzdłuż osi poziomej kuwety w jej trzech przekrojach – porównanie obliczeń i eksperymentu dla zamarzającej wody



Rys.4.14. Chwilowe położenia frontu woda/lód – porównanie obliczeń i eksperymentu



Rys.4.15a. Wpływ stałej porowatości C na strukturę przepływu w cieczy i pole temperatury w lodzie w izotermicznym procesie zamarzania wody



Rys.4.15b Wpływ stałej porowatości na pole prędkości, położenie i kszałt frontu fazowego w izotermicznym procesie zamarzania wody; $C \equiv C_COEF = 1/K_0$

4.5 Numeryczna analiza anizotropii własności obszaru dendrytycznego w solidyfikacji binarnych roztworów rozcieńczonych

Izobaryczna solidyfikacja układu binarnego przebiega w skończonym przedziale temperatur (w odróżnieniu od iztermicznej zmiany fazy substancji jednoskładnikowej), co powoduje powstawanie obszaru dwufazowego rozdzielającego ciecz od ciała stałego. W rejonie dwufazowym (mushy zone) faza stała formuje się najczęściej w postaci gęstej krystalicznej osnowy o bardzo złożonej naturze, w której preferowane mechanizmy i wyselekcjonowane kierunki wzrostu struktury zależą od lokalnej temperatury i składu. Ponadto, ponieważ proces uwalniania ciepła przemiany fazowej zachodzi na mikro-powierzchniach rozdziału faz, transport energii zależy od złożonej morfologii tych wspólnych granic. Dodatkową komplikacją jest silna zależność przebiegu procesu solidyfikacji od ruchu płynu zarówno w strefie cieczy jak i w obszarze współistnienia dwóch faz. W tym ostatnim własności termodynamiczne nie są stałe, lecz zmieniają się w sposób ciągły ze zmianą lokalnego składu i temperatury. Ponadto, silnie kierunkowa natura tworzących się struktur dendrytycznych prowadzi do anizotropii oporów przepływu i własności termicznych obszaru dwufazowego. Dla dużych udziałów objętościowych fazy ciekłej przepływowi wzdłuż głównych kierunków wzrostu dendrytów towarzyszy przepływ normalny. Powoduje to spadek ciśnienia większy niż przewidywany w powszechnie stosowanym modelu Blake-Kozeny'ego. Poirier [21] pokazał, że przepuszczalność, cecha medium porowatego charakteryzująca jego opór przepływu, różni się znacznie na kierunkach równoległych i normalnych do kierunku pierwotnych dendrytów. Należy też oczekiwać, że silnie kierunkowa morfologia obszaru dendrytycznego może wpływać na proces transportu ciepła w tym dwufazowym rejonie, że pojawić się może anizotropia przewodności cieplnej i dyspersja.

W poprawnym opisie matematycznym i jego odpowiedniku numerycznym efekty te powinny być uwzględnione, by nie zatracić fizyki złożonych procesów transportu w obszarze dwufazowym. Tymczasem aspekty te mają jak dotychczas bardzo skromną literaturę. Problem silnej kierunkowości przepuszczalności ośrodka porowatego rozważany był jedynie w kilku pracach [17,20,21]. Natomiast, nie są znane autorom projektu publikacje dotyczące wpływu anizotropii przewodności cieplnej i termicznej dyspersji na procesy transportu ciepła w obszarze dendrytycznym.

Dlatego, w celu przebadania ich wpływu na przebieg solidyfikacji roztworu dwuskładnikowego, przeprowadzono analizę numeryczną, z wykorzystaniem opracowanego modelu MES, dla dwóch rozcieńczonych roztworów wody i chlorku amonu – mieszaniny która krzepnie tworząc, podobnie jak stopy metali, dwufazowy obszar o charakterze dendrytycznym.

Model matematyczny i numeryczny

W poszukiwaniu odpowiedzi na pytanie czy anizotropia oporów przepływu i własności termicznych obszaru dwufazowego jest istotnym parametrem w analizie procesu solidyfikacji, przyjęto następujące założenia

- płyn jest newtonowski i nieściśliwy a przepływ laminarny
- obowiązuje model Boussinesqa dla konwekcji swobodnej, tzn. liniowa zależność sił wyporu od temperatury (równanie 4.13) i stała gęstość czynnika
- pomija się transport substancji rozpuszczonej i siły wyporu pochodzące od gradientu stężeń. W ogólnym przypadku zjawiska te mogą istotnie wpływać na procesy przepływowe i wymianę ciepła w obszarze dwufazowym. Ich rola jest jednak znacznie mniejsza w roztworach rozcieńczonych, gdzie koncentracja substancji rozpuszczonej jest bardzo mała.
- rozważa się tylko roztwory rozcieńczone dla których przyjmuje się, że entalpia i własności termiczne są tylko funkcją temperatury
- obszar dendrytyczny traktowany jest jako porowate medium
- faza stała nie ulega deformacjom, nie ma w niej naprężeń wewnętrznych a brzegi analizowanego obszaru są nieprzepuszczalne. Prowadzi to do założenia jednakowych gęstości w obu fazach
- faza stała jest stacjonarna, tzn. $\left(v_s\right)_i = 0$.

Przy tych założeniach model matematyczny dany jest trzema pierwszymi równaniami układu (4.1) oraz związkami (4.3), (4.13) z $\beta_s = 0$ i (4.15). Odpowiadające mu równania analogu dyskretnego MES, opartego na metodzie reszt ważonych Galerkina (4.19) oraz jawno-niejawnym schemacie Adamsa-Bashfortha-Eulera to pierwsze trzy równania (4.21) . W ich rozwiązaniu wykorzystano metodę rzutu (4.22) oraz algorytm linearyzacji równania energii (4.30÷4.31).

Własności obszaru dwufazowego

Zgodnie z powyższym założeniem gęstość w obszarze dwufazowym jest stała $\rho = \rho_l = \rho_s$. Przepuszczalność i przewodność termiczna roztworu zależą od lokalnej kierunkowej struktury dendrytycznej, co prowadzi do ich anizotropii.

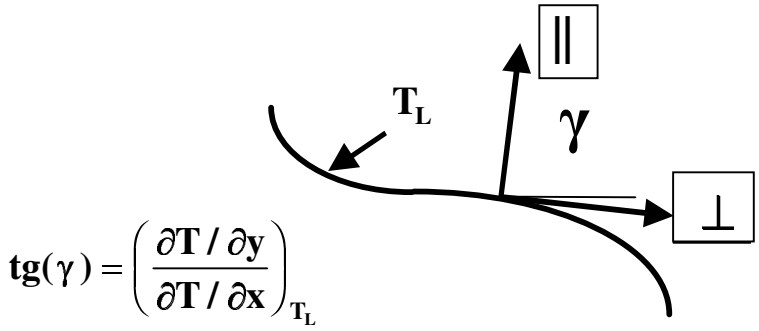
Poirier [21] pokazał, że wielkość oporu przepływu może być o rzędy różna w kierunku wzrostu dendrytów i prostopadle do tego kierunku. Modelując strukturę dendrytyczną jako zbiór cienkich walców oraz wykorzystując model przepływu w porowatym medium Blake-Kozenego, otrzymał on następujące wyrażenia na przepuszczalność wzdłuż dendrytów i prostopadle do nich

$$K_{\parallel} = \frac{m r_l^3}{(1-r_l)^2}; \quad K_{\perp} = \frac{m r_l^3}{(1-r_l)^{3/4}} \tag{4.33}$$

gdzie m jest parametrem zależnym od morfologii obszaru dwufazowego. Wyznacza się go na podstawie analizy geometrii pierwotnych i wtórnych dendrytów (ich podziałki) [21]. Powszechnie przyjmuje się, że dendryty rosną wzdłuż normalnej do izotermy przechodzącej w danej chwili przez rozważany punkt obszaru [16,20,21]. W obliczeniach zaproponowano model w którym podstawowy kierunek wzrostu dendrytu jest wzdłuż normalnej do izotermy *likwidusa* (rys.4.16). Określa się go w momencie gdy izoterma *likwidusa* przechodzi przez rozpatrywany punkt i utrzymuje tak długo, aż pojawi się w tym miejscu izoterma *solidusa*. W ten sposób lokalny kierunek wzrostu nie ulega zmianie w czasie pomiędzy przejściem obu wspomnianych izoterm,

przyrasta zaś udział fazy stałej. Składowe odwrotności tensora przepuszczalności przyjmują postać

$$\left.\begin{aligned} K_{xx}^{-1} &= \frac{1}{2}\left[\left(K_{\parallel}^{-1}+K_{\perp}^{-1}\right)+\left(K_{\parallel}^{-1}-K_{\perp}^{-1}\right)\cos(2\gamma)\right] \\ K_{xy}^{-1} &= K_{yx}^{-1} = \frac{1}{2}\left(K_{\perp}^{-1}-K_{\parallel}^{-1}\right)\sin(2\gamma) \\ K_{yy}^{-1} &= \frac{1}{2}\left[\left(K_{\parallel}^{-1}+K_{\perp}^{-1}\right)-\left(K_{\parallel}^{-1}-K_{\perp}^{-1}\right)\cos(2\gamma)\right] \end{aligned}\right\} \quad \text{gdzie (rys.4.16):} \quad \mathrm{tg}(\gamma)=\left(\frac{\partial T/\partial y}{\partial T/\partial x}\right)_{T_L} \tag{4.34}$$



Rys.4.16. Główne kierunki wzrostu dendrytów i oporów przepływu

Przewodność cieplną w obszarze dwufazowym można wyrazić jako sumę dwóch składowych

$$\lambda_e = \lambda_e^0 + \lambda_e^d \tag{4.35}$$

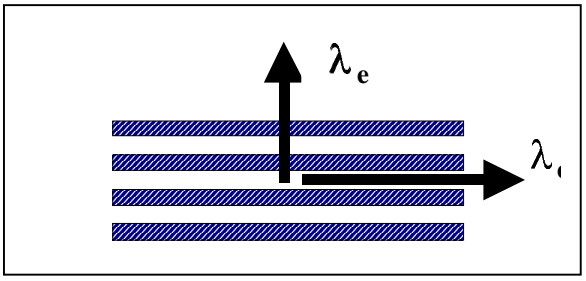
gdzie: λ_e^0 and λ_e^d są odpowiednio członami statycznym i dyspersyjnym.

Trzy różne modele statycznej przewodności cieplnej zostaną dalej przedyskutowane.

Pierwszym, oznaczanym przez Model_1, jest model mieszaniny (4.12), w którym

$$\lambda_e^0 = (1-r_l)\lambda_s + r_l\,\lambda_l \tag{4.36}$$

Jest on stosowany w modelu izotropowej przewodności cieplnej (rys.4.17), gdzie powszechnie zakłada się, że (4.36) obowiązuje na obu wzajemnie prostopadłych kierunkach [6,7,20]. Tymczasem z teorii heterogenicznych mediów porowatych wiadomo, że (4.36) jest prawdziwe na obu kierunkach tylko w szczególnych przypadkach [31] konfiguracji warstwowych lub składających się z wiązek współkierunkowych cylindrów, tj. wtedy gdy dominuje przepływ ciepła wzdłuż warstw lub osi cylindrów.



Rys.4.17. Izotropowy model mieszaniny

Dendrytyczna solidyfikacja prowadzi do kierunkowej struktury. Zasadne więc wydaje się zastosowanie modelu anizotropowej przewodności (rys.4.18), oznaczanego dalej Model_2, gdzie składowe tensora mają postać:

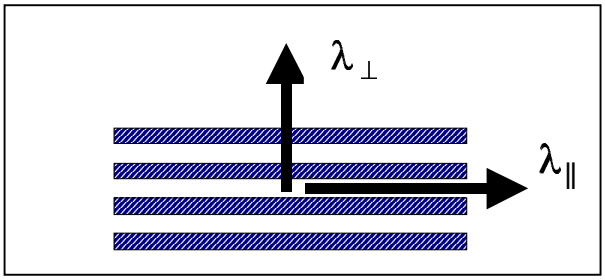
$$\left.\begin{aligned}
\lambda^0_{xx} &= \frac{1}{2}\left[\left(\lambda_{\parallel}+\lambda_{\perp}\right)+\left(\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp}\right)\cos(2\gamma)\right] \\
\lambda^0_{xy} &= \lambda^0_{yx} = \frac{1}{2}\left(\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp}\right)\sin(2\gamma) \\
\lambda^0_{yy} &= \frac{1}{2}\left[\left(\lambda_{\parallel}+\lambda_{\perp}\right)-\left(\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp}\right)\cos(2\gamma)\right]
\end{aligned}\right\} \qquad (4.37)$$

Przewodność równoległa do głównego kierunku wzrostu dendrytów dana jest przez

$$\lambda_{\parallel} = (1-r_l)\lambda_s + r_l\,\lambda_l \qquad (4.38)$$

zaś przewodność w kierunku normalnym określana jest z dolnego ograniczenia Wienera dla przewodności materiału heterogenicznego [32]

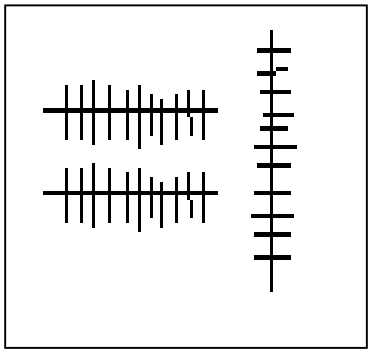
$$\lambda_{\perp} = \frac{1-r_l}{\lambda_s} + \frac{r_l}{\lambda_l} \qquad (4.39)$$



Rys.4.18. *Anizotropowy model przewodności w obszarze dendrytycznym*

By uwzględnić mniej regularną strukturę, gdy dendryty rosną wzdłuż różnych kierunków (co symbolicznie pokazano na rys.4.19), proponuje się izotropowy model uśrednionej, efektywnej przewodności (Model_3), gdzie

$$\left.\begin{aligned}
\lambda_{\parallel} &= (1-r_l)\lambda_s + r_l\,\lambda_l \\
\lambda_{\perp} &= \frac{1-r_l}{\lambda_s} + \frac{r_l}{\lambda_l} \\
\lambda^0_e &= \sqrt{\lambda_{\parallel}\cdot\lambda_{\perp}}
\end{aligned}\right\} \qquad (4.40)$$



Rys.4.19. *Model izotropowego materiału symetrycznego*

Termiczna dyspersja jest efektem dwóch mechanizmów [31,32], tj.: mieszania lokalnych strumieni płynu, gdy przepływa on krętą drogą wokół dendrytów oraz zwiększeniem wzajemnego oddziaływania termicznego ciało stałe-ciecz na skutek wzrostu lokalnego gradientu temperatury wywołanego ruchem płynu. Efekt dyspersji termicznej uwzględnia się w modelu matematycznym przez wprowadzenie dodatkowego członu (patrz 4.35) w równaniu energii, zależnego od lokalnej

prędkości płynu. Ten człon jest tensorem, gdyż dyspersja jest zjawiskiem o charakterze kierunkowym [31]. Składowe dyspersyjnej części tensora przewodności definiuje się jako

$$\left.\begin{aligned}
\lambda^{d}_{xx} &= \lambda^{d}_{\perp} + \left(\lambda^{d}_{\parallel} - \lambda^{d}_{\perp}\right)\frac{v_x v_x}{|\mathbf{v}|^2} \\
\lambda^{d}_{xy} &= \lambda^{d}_{yx} = \left(\lambda^{d}_{\parallel} - \lambda^{d}_{\perp}\right)\frac{v_x v_y}{|\mathbf{v}|^2} \\
\lambda^{d}_{yy} &= \lambda^{d}_{\perp} + \left(\lambda^{d}_{\parallel} - \lambda^{d}_{\perp}\right)\frac{v_y v_y}{|\mathbf{v}|^2} \\
&\text{gdzie } |\mathbf{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}
\end{aligned}\right\} \tag{4.41}$$

Osie główne tensora λ^{d}_{ij} są określone przez kierunek wektora lokalnej prędkości płynu $\mathbf{v}\left(v_x, v_y\right)$. Gdy dominującym mechanizmem jest mieszanie strumieni płynu wówczas $\lambda^{d}_{\parallel}$ i $\lambda^{d}_{\perp}$ można wyznaczyć z

$$\left.\begin{aligned}
\lambda^{d}_{\parallel} &= (\rho_L c_L) c_{\parallel} |\mathbf{v}| d \\
\lambda^{d}_{\perp} &= (\rho_L c_L) c_{\perp} |\mathbf{v}| d
\end{aligned}\right\} \tag{4.42}$$

gdzie $c_{\parallel}$ i $c_{\perp}$ są funkcjami udziału objętościowego fazy ciekłej r_l i morfologii porowatego medium, zaś d jest średnim wymiarem porów (główną podziałką struktury dendrytów). Zgodnie z [33] oraz wzorem (4.33) parametry te można obliczyć jako

$$\left.\begin{aligned}
c_{\perp} &= 0.3718(1-f)^{2.4274} \\
c_{\parallel} &= 4c_{\perp} \\
d &= \sqrt{80m}\,\frac{f}{1-f}
\end{aligned}\right\} \tag{4.43}$$

Entalpia mieszaniny obu faz określona jest równaniem (4.6). By je wykorzystać konieczny jest jednak związek między udziałem fazy ciekłej, temperaturą i koncentracją. W analizowanym uproszczonym przypadku roztworów rozcieńczonych, gdzie zmiany koncentracji są pomijalne a wykres fazowy nie może być użyty, konieczne jest dodatkowe założenie charakteru temperaturowej zależności entalpii całkowitej (lub udziału objętościowego fazy ciekłej). Przyjęto więc stałość ciepła właściwego obu faz i liniową zmienność entalpii z temperaturą w wąskim zakresie temperatur między krzywymi *likwidusa* i *solidusa* rozcieńczonego roztworu (rys.4.20). Zatem całkowita entalpia (na m^3) dana jest wzorem(4.6) zaś entalpie właściwe (na kg) poszczególnych faz oblicza się [7,20]

$$\left.\begin{aligned}
H_S &= c_S T \\
H_L &= c_S T + L(T)
\end{aligned}\right\} \tag{4.44}$$

gdzie ciepło solidyfikacji jest funkcją temperatury

$$L(T) = L(T_S) + (c_L - c_S)(T - T_S) \tag{4.45}$$

Z (4.6) oraz (4.44) i (4.45)

$$H(T) = (1 - r_l)c_S T + r_l\left(c_S T + L(T_S) + (c_L - c_S)(T - T_S)\right) \tag{4.46}$$

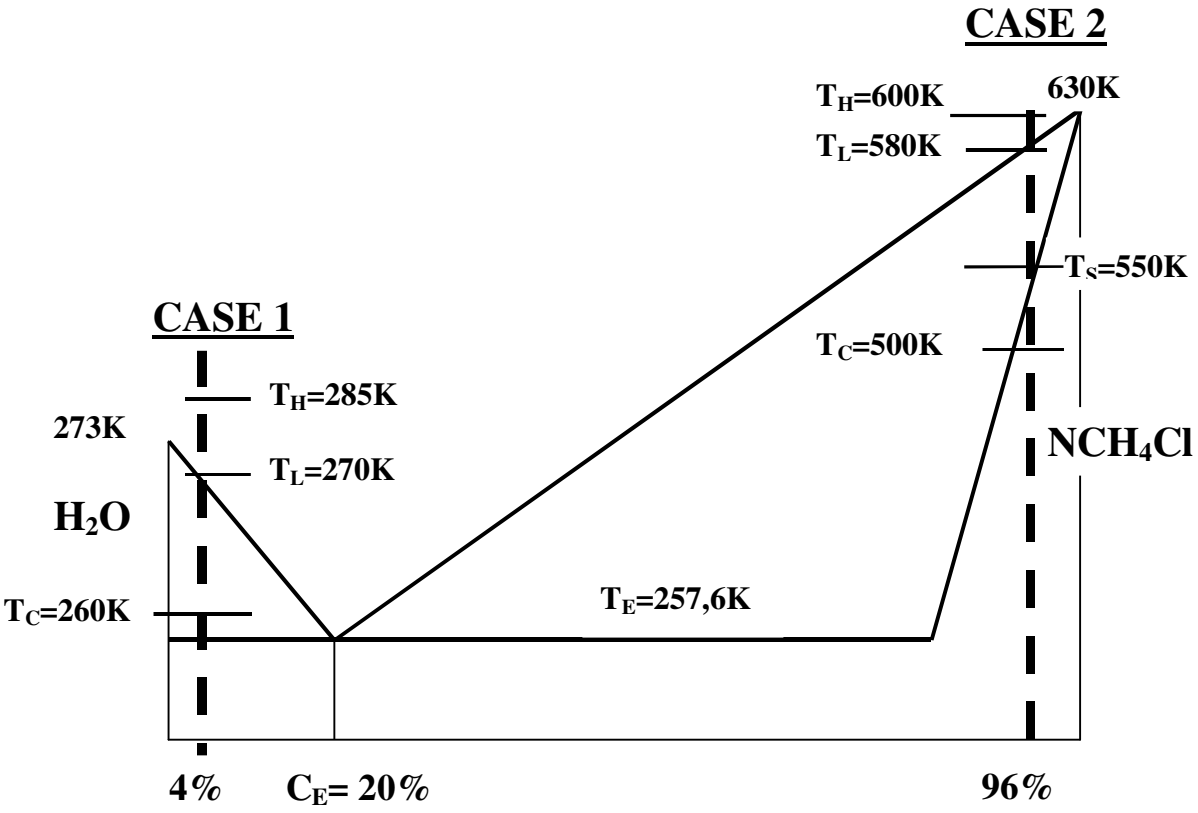
Wykorzystując założoną liniową zależność H od T po lewej stronie powyższego wzoru można obliczyć nieznany udział objętościowy fazy ciekłej r_l dla bieżącej temperatury T.

Wyniki obliczeń i dyskusja

Przedstawione powyżej modele oporów przepływu i współczynników wymiany ciepła w obszarze dwufazowym zostały wprowadzone do kodu symulacji komputerowej, który wykorzystano następnie by odpowiedzieć na pytanie jak anizotropia tego obszaru wpływa na pola prędkości i temperatury w procesie solidyfikacji.

Obliczenia przeprowadzono dla dwóch przykładowych układów dwuskładnikowych. Były to dwa różne ciekłe roztwory rozcieńczone chlorku amonu i wody krzepnące w kanale o przekroju kwadratowym. Założono adiabatyczność górnej i dolnej ścianki kanału oraz znane stałe temperatury na ściankach pionowych: T_H na prawej (gorącej) równe wartości początkowej T_i oraz T_C na lewej (zimnej). Gwałtowny spadek temperatury na tej powierzchni od początkowej wartości T_i do T_C powoduje, że w jej okolicy startuje proces solidyfikacji roztworu.

Najpierw rozważono roztwór wodny zawierający 4% chlorku amonu (znacznie mniej niż koncentracja eutektyki $C_E = 20\%$), dla którego temperatura *likwidusa* $T_L = 270\text{K}$, zaś temperatura *solidusa* równa jest eutektycznej (rys.4.20) i wynosi $T_S = T_E = 257{,}6\text{K}$. Gorąca ścianka utrzymywana była w $T_H = T_i = 285\text{K}$, zaś temperatura zimnej spadła gwałtownie od T_i do $T_C = 260\text{K}$, wartości nieco poniżej temperatury eutektyki.



Rys.4.20. Wykres fazowy NCH_4CL+H_2O z zaznaczonymi charakterystycznymi temperaturami dla dwóch analizowanych przypadków roztworów rozcieńczonych

W tym przypadku zatem, oznaczanym dalej CASE_1 (rys.4.20), nie występował obszar fazy stałej a jedynie obszary cieczy i dwufazowy.

W drugim przypadku przeprowadzono obliczenia dla roztworu zawierającego 96% chlorku amonu, dla którego $T_L = 580\text{K}$, zaś $T_S = 550\text{K}$. Gorąca ścianka była utrzymywana w temperaturze $T_H = T_i = 600\text{K}$, zaś $T_C = 500\text{K} < T_S$. W tej sytuacji, oznaczanej dalej CASE_2 (rys.4.20), można wyróżnić wszystkie trzy obszary, tj. cieczy, fazy stałej oraz obszar

współistnienia obu faz. Charakterystyczne temperatury dla obu tych przypadków pokazano na wykresie fazowym roztworu (rys.4.20), zaś odpowiednie własności termofizyczne zebrano w Tablicy 4.2 dla obu roztworów rozcieńczonych. Wartość parametru m, występującego we wzorach (4.33) i (4.43), przyjęto z pracy [33] równą $5{,}56\cdot 10^{-11}\,\mathrm{m}^2$.

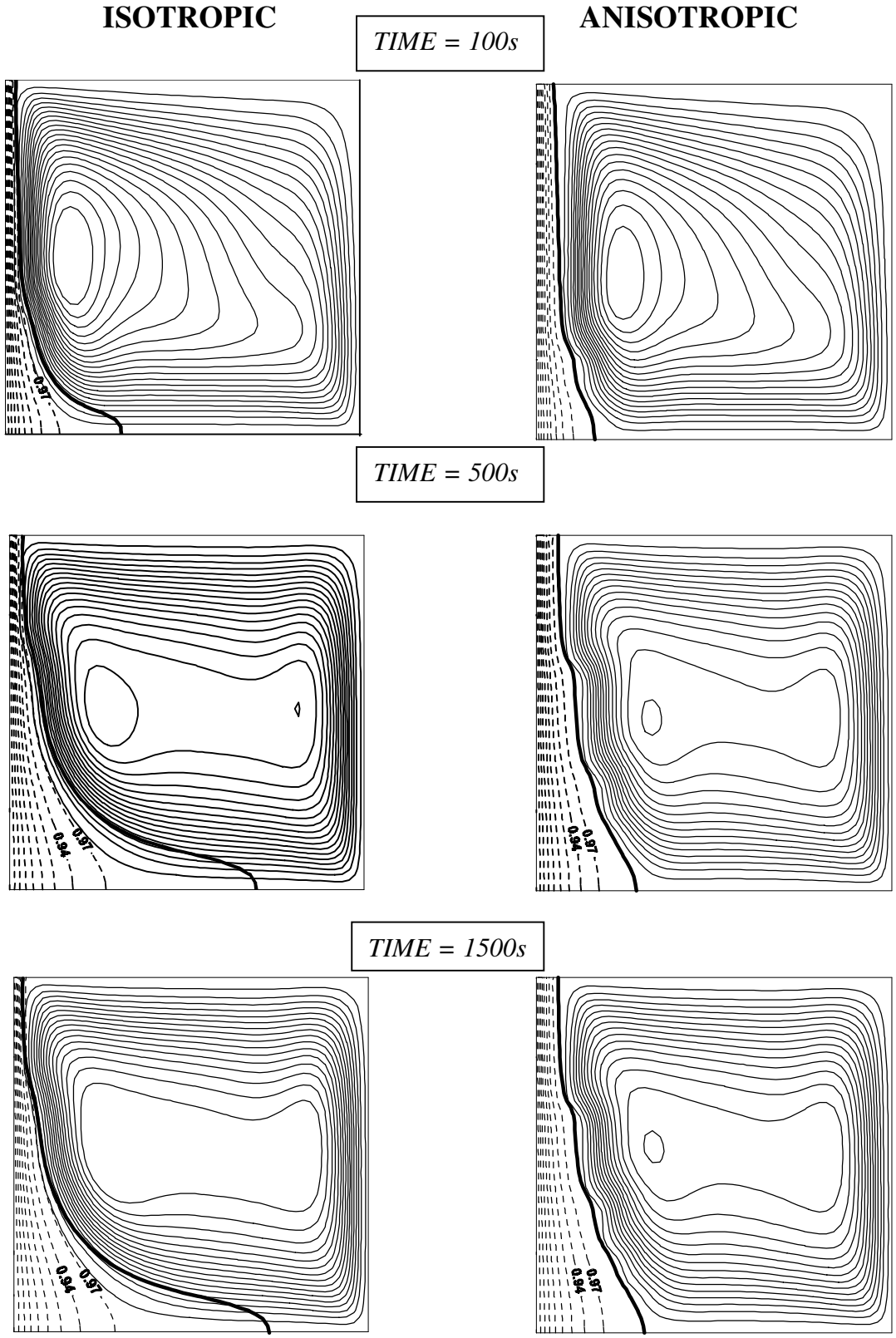
Tablica 4.2 Termofizyczne własności analizowanych roztworów

CASE_1	CASE_2
$\rho_L = \rho_S = 1016\ \mathrm{kg/m^3}$	$\rho_L = \rho_S = 1078\ \mathrm{kg/m^3}$
$c_{pL} = 4.187\ \mathrm{kJ/(kgK)}$	$c_{pL} = 3.249\ \mathrm{kJ/(kgK)}$
$c_{pS} = 1.567\ \mathrm{kJ/(kgK)}$	$c_{pS} = 1.870\ \mathrm{kJ/(kgK)}$
$\lambda_L = 0.582\ \mathrm{W/(mK)}$	$\lambda_L = 0.486\ \mathrm{W/(mK)}$
$\lambda_S = 2.500\ \mathrm{W/(mK)}$	$\lambda_S = 0.393\ \mathrm{W/(mK)}$
$L = 318\ \mathrm{kJ/kg}$	$L = 307\ \mathrm{kJ/kg}$

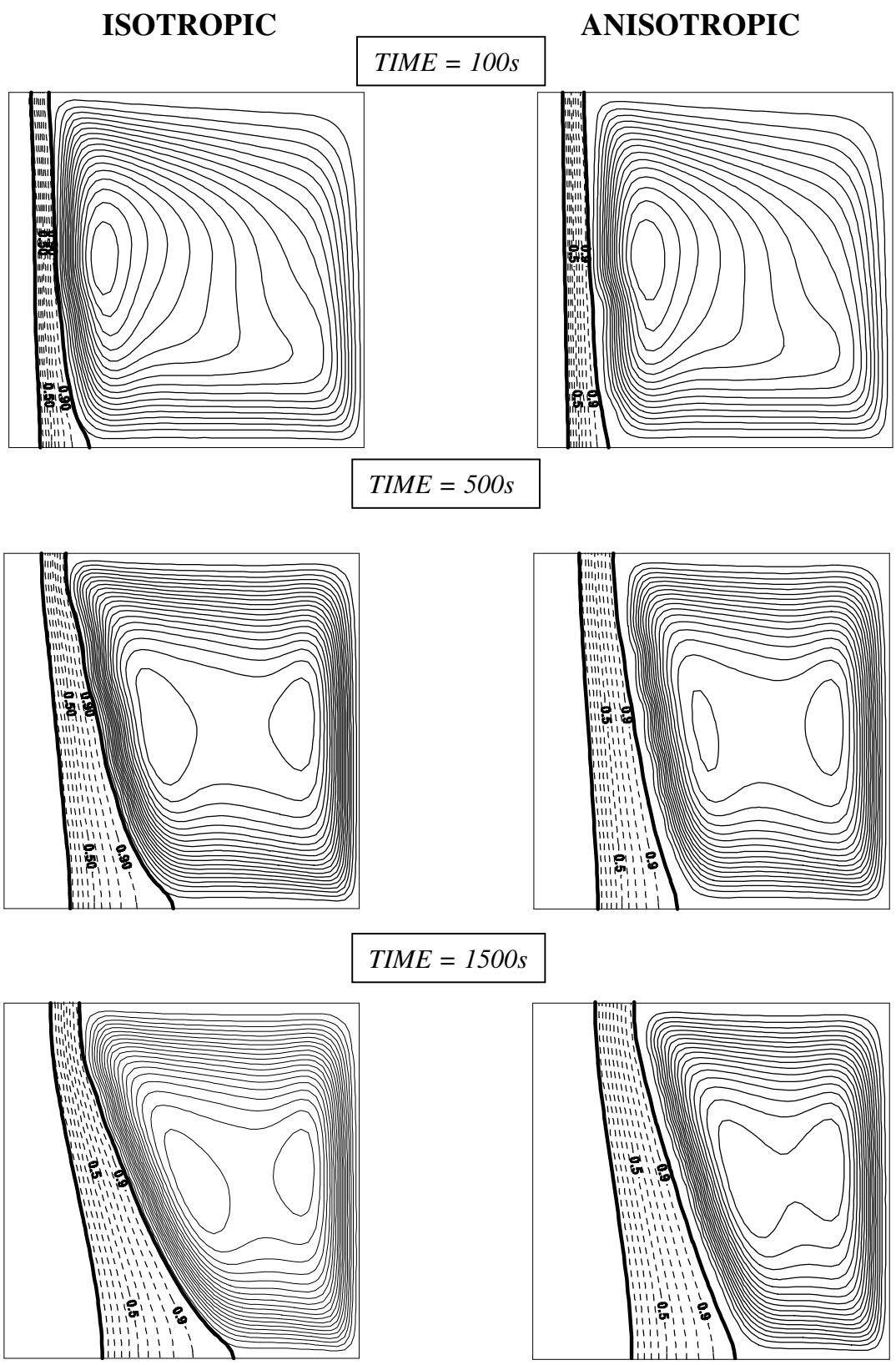
W celu oceny znaczenia anizotropowego charakteru oporów przepływu w obszarze dwufazowym porównano wyniki obliczeń procesu solidyfikacji rozcieńczonych roztworów chlorku amonu i wody dla anizotropowej przepuszczalności, opisanej związkami (4.33) i (4.34), z rezultatami uzyskanymi dla modelu izotropowego $K_{xx} = K_{yy} = K_{\parallel}$, $K_{xy} = K_{yx} = 0$, gdzie $K_{\parallel}$ dane jest wzorem (4.33). W obu przypadkach zastosowano izotropowy model uśrednionej efektywnej przewodności cieplnej (4.40) oraz pominięto dyspersję termiczną. Na rys.4.21 i rys.4.22 przedstawiono chwilowe struktury przepływu (w postaci pól linii prądu), kształty obszaru dwufazowego (ograniczonego przez izotermy *solidusa* i *likwidusa*) oraz linie stałych wartości udziału objętościowego fazy ciekłej, odpowiednio dla CASE_1 i CASE_2. Dodatkowo, na rys.4.23 porównano ewolucję układu dwufazowego w czasie dla obu modeli przepuszczalności obszaru dendrytycznego. Zestawienie uzyskanych wyników potwierdza istotną rolę efektu anizotropii oporów przepływu w ośrodku dwufazowym na jego chwilowe kształty, w szczególności na przebieg granicy między tym obszarem a rejonem cieczy. Anizotropia przepuszczalności powoduje mniejsze zakrzywienie tej granicy, zwłaszcza w dolnej części kanału (rys.4.21, rys.4.22, rys.4.23). Natomiast jej wpływ na kształt linii temperatury *solidusa* –granicy między obszarem dwufazowym i fazą stałą – jest niewielki (rys.4.22 i CASE_2 na rys.4.23). Na rys.4.24 i rys.4.25 pokazano rozkłady udziału objętościowego cieczy oraz pionowej składowej prędkości dla trzech wybranych przekrojów poziomych obszaru dendrytycznego, tj. w jednej czwartej, połowie i trzech czwartych wysokości kanału. Prędkość w tym obszarze jest znacznie mniejsza dla przypadku anizotropowego. Wynika to z faktu, że przepuszczalność ośrodka wzdłuż izoterm, tj. przybliżonych kierunków przepływu, jest znacznie mniejsza (patrz związki (4.33)) niż w przypadku izotropowym, gdzie na wszystkich kierunkach obowiązuje pierwszy ze związków (4.33)

Wnikliwa analiza rozwoju frontów solidyfikacji (rys.4.21÷4.23) pokazuje też rolę ruchów konwekcyjnych w przebiegu tego procesu w układach dwuskładnikowych. We wczesnych czasach solidyfikacji, gdy dominuje przewodzenie, krzywizna linii *likwidusa* jest niewielka. Jednakże w dalszych czasach procesu, gdy rozwija się konwekcja naturalna w obszarach fazy ciekłej i dwufazowym, linia rozdziału tych dwóch obszarów (linia temperatury *likwidusa*) silnie się zakrzywia. Natomiast granica między fazą stałą i obszarem dendrytycznym (linia temperatury *solidusa*) pozostaje płaska wobec niewielkich prędkości płynu w okolicach tej powierzchni. W

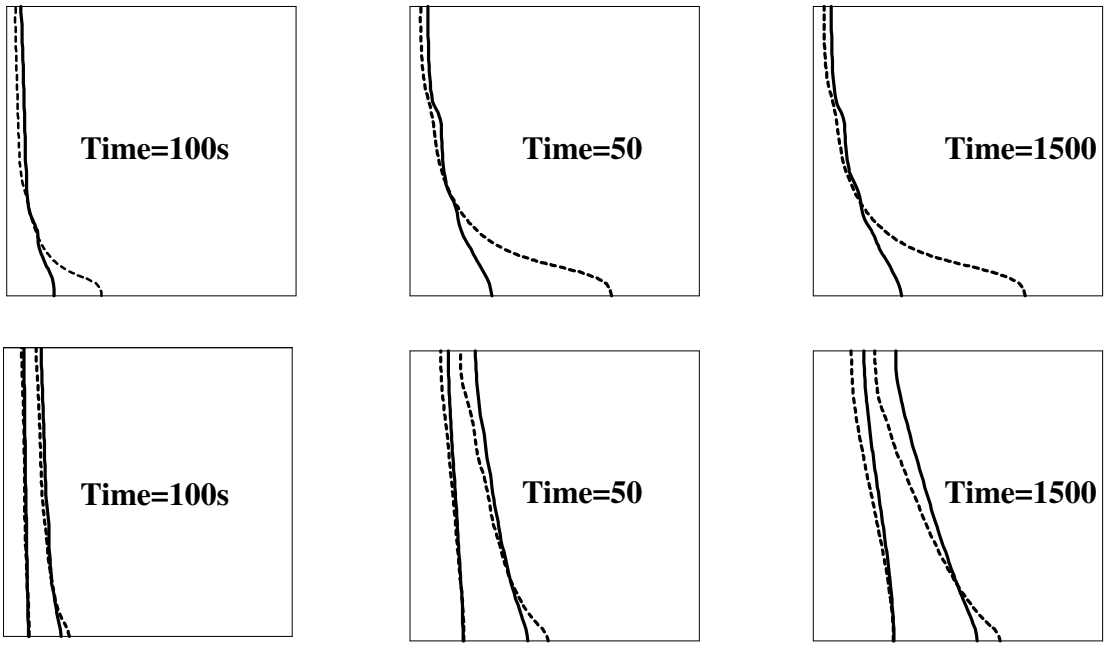
konsekwencji, konwekcja płynu, wywołująca szybszy ruch linii temperatury *likwidusa,* znacznie zwiększa wymiary obszaru dwufazowego.



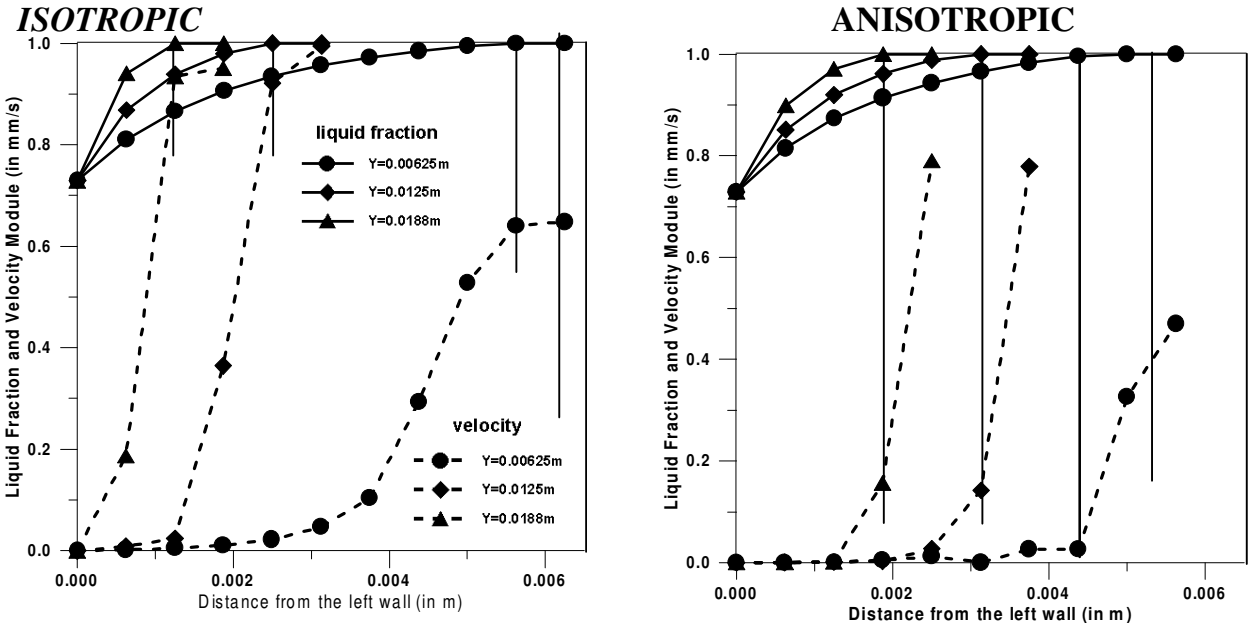
Rys. 4.21. Linie prądu (ciągłe)i linie stałych wartości udziału objętościowego cieczy (przerywane) w wybranych czasach solidyfikacji 5% wodnego roztworu chlorku amonu



Rys. 4.22. Linie prądu (ciągłe)i linie stałych wartości udziału objętościowego cieczy (przerywane) w wybranych czasach solidyfikacji 95% roztworu chlorku amonu i wody obowiązuje na wszystkich kierunkach). Tym też należy tłumaczyć mniejsze zakrzywienie granic anizotropowego obszaru dwufazowego.

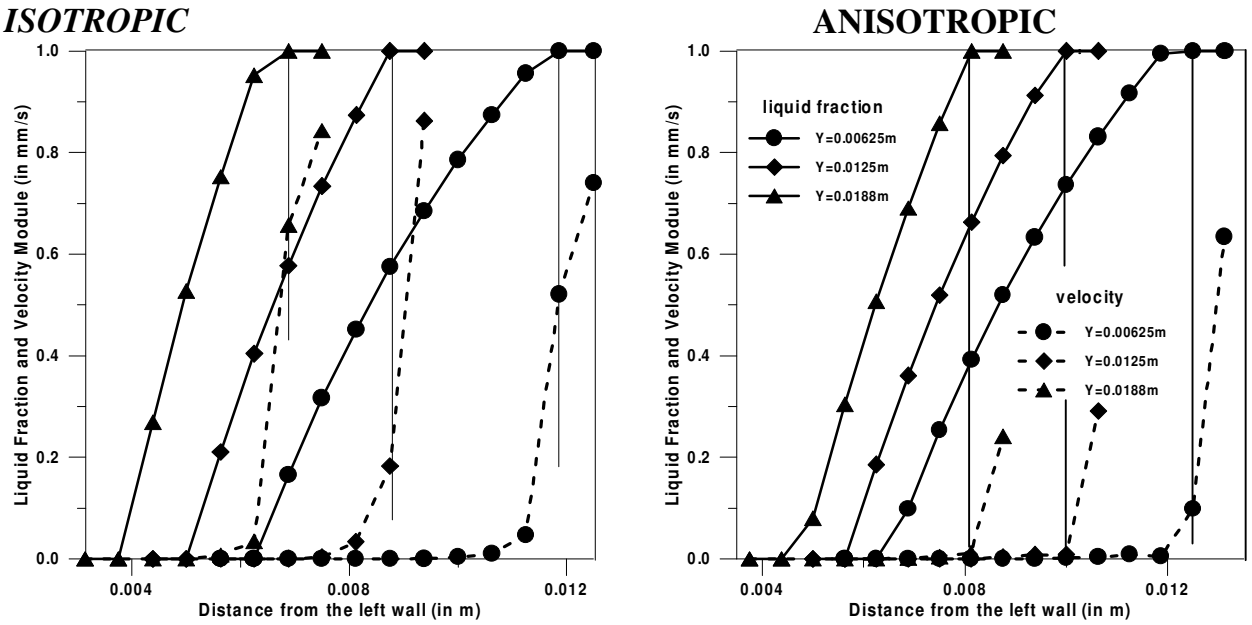


Rys.4.23. Chwilowe kształty obszaru dwufazowego – porównanie izotropowego i anizotropowego modelu przepuszczalności: CASE_1 – górny wiersz, CASE_2 – dolny wiersz



Rys.4.24. Ustalone rozkłady normalnej składowej prędkości i porowatości dla trzech wybranych przekrojów poziomych obszaru dendrytycznego w procesie solidyfikacji 5% wodnego roztworu chlorku amonu

Dalsze badania dotyczyły doboru statycznej przewodności cieplnej obszaru dwufazowego. Najpierw porównano wyniki obliczeń, dla obu rozważanych roztworów, otrzymane z izotropowego modelu mieszaniny (Model_1) i w pełni anizotropowego modelu przewodności (Model_2). Uzyskane pola temperatury były badzo podobne – graficznie nierozróżnialne.

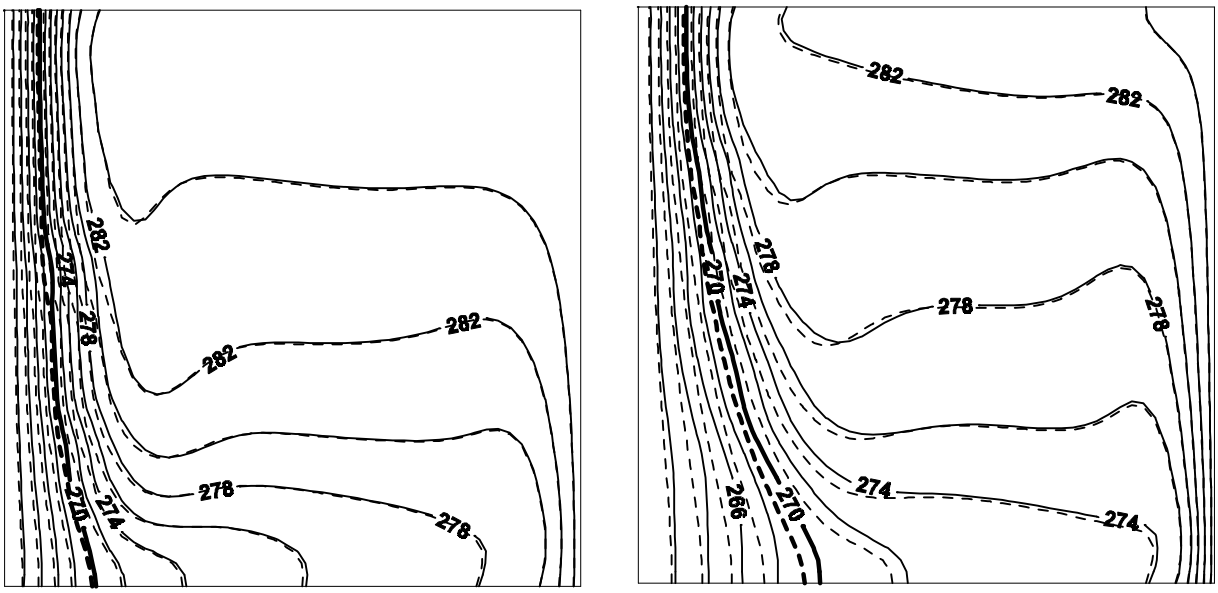


Rys.4.25. Ustalone rozkłady normalnej składowej prędkości i porowatości dla trzech wybranych przekrojów poziomych obszaru dendrytycznego w procesie solidyfikacji 95% roztworu chlorku amonu i wody

Dowodzi to, że w analizowanych roztworach dominowało przewodzenie wzdłuż głównych kierunków wzrostu dendrytów, że przewodzenie prostopadle do tego kierunku ma niewielki wpływ – nie jest więc istotny sposób jego modelowania. Następnie, by odpowiedzieć na pytanie jaki jest wpływ struktury obszaru dendrytycznego na pole temperatury, przeprowadzono podobne obliczenia z wykorzystaniem izotropowego modelu uśrednionej efektywnej przewodności termicznej (Model_3), który może być stosowany w sytuacjach, gdy obszar dwufazowy nie ma wyraźnie wyróżnionych kierunków (Model_3 – model symetrycznego obszaru, rys.4.19). Uzyskane wyniki porównano z obliczeniami dla anizotropowej przewodności (Model_2). W przypadku 95% roztworu chlorku amonu i wody (CASE_2), gdzie substancją rozpuszczoną jest woda a rozpuszczalnikiem NCH_4Cl, przewodności fazy stałej i ciekłej są porównywalne, bowiem $\lambda_s / \lambda_l = 0{,}84$ (prawa kolumna Tablicy 4.2). Uzyskane tu pola temperatury są graficznie prawie nierozróżnialne – oba modele, tj. Model_3 i Model_2 nie wykazują widocznych różnic. Jednakże w przypadku 5% roztworu chlorku amonu w wodzie, gdy przewodność fazy stałej jest ponad czterokrotnie wyższa niż fazy ciekłej (lewa kolumna Tablicy 4.2), przebiegi linii stałej temperatury zależą od wybranego modelu przewodności w obszarze dendrytycznym. Jest to widoczne na rys.4.26, gdzie porównano Model_2 i Model_3 dla izotropowej i anizotropowej przepuszczalności obszaru dwufazowego krzepnącego 5% roztworu chlorku amonu w wodzie (CASE_1).

W celu zbadania wpływu dyspersji termicznej na zachowanie się roztworu rozpuszczonego w procesie jego solidyfikacji, wykorzystano związki (4.35), (4.41) do (4.43). Obliczenia przeprowadzono dla obu rozważanych mieszanin wody i chlorku amonu. Okazało się, że we wszystkich analizowanych przypadkach zjawisko dyspersji termicznej nie miało widocznego wpływu na uzyskane pola prędkości i temperatury. Uzasadnić to można w następujący sposób.

Dyspersyjny człon przewodności cieplnej zależy od porowatości (udziału objętościowego fazy ciekłej, r_l) oraz modułu lokalnej prędkości (wzory (4.42) i (4.43)). Zależność ta może być zapisana w postaci $\lambda^d \sim F(r_l)|\mathbf{v}|$, gdzie $F(r_l) = r_l / (1 - r_l)^{1.4274}$. Funkcja $F(r_l)$ ma maksimum dla $r_l = 0{,}412$.



Rys.4.26. Porównanie ustalonych pól temperatury dla modeli: anizotropowej (linia ciągła) i uśrednionej izotropowej (linia przerywana) przewodności termicznej dendrytycznego obszaru o anizotropowej (lewy rysunek) i izotropowej (prawy rysunek) przepuszczalności w procesie solidyfikacji 5% roztworu NCH_4Cl w wodzie

Z drugiej strony, dla rozważanych roztworów NCH_4Cl+H_2O, gdzie parametr m jest bardzo mały, prędkość bardzo szybko zanika w miarę przyostu fazy stałej w obszarze dendrytycznym. Istotnie, w okolicach izotermy *likwidusa* (gdzie r_l jest bliskie jedności) prędkość jest rzędu 10^{-3}, ale spada o rząd dla r_l=0,9 i dalsze trzy rzędy dla mniejszych wartości r_l (rys.4.24). Spadek prędkości jest znacznie szybszy w przypadku anizotropii przepuszczalności (rys.4.24) i dla roztworu zawierajacego niewielką ilość wody (CASE_2, rys.4.25). Dlatego iloczyn $F(r_l)|\mathbf{v}|$ jest bardzo mały w całym obszarze dendrytycznym. W konsekwencji część dyspersyjna tensora przewodności cieplnej nie przekracza wartości $6\cdot10^{-4}\,W/(kgK)$, co odpowiada 0,14% przewodności fazy ciekłej.

4.6 Symulacja komputerowa procesów makro-segregacji i mikro-segregacji składników roztworu binarnego

W procesie solidyfikacji ciekłych stopów, nawet tych o jednorodnej kompozycji początkowej, pojawia się zjawisko segregacji składników w obu fazach [16]. Wywołane jest ono różnicami ich rozpuszczalności w fazie stałej i ciekłej. Prowadzi to do selektywnego usuwania jednego z komponentów na mikroskopowych powierzchniach kontaktu faz. W przypadku binarnego roztworu składnikiem tym jest substancja rozpuszczona. Ten nadmiar usuniętego składnika jest transportowany w płynie na drodze ruchów konwekcyjnych, wywołanych gradientami temperatury i stężeń, i w mniejszym stopniu przez dyfuzję w obu fazach. W konsekwencji w różnych częściach obszaru pojawiają się rejony bogatsze i uboższe w składnik rozpuszczony. Te różnice mogą być znaczne, sięgać 30% i więcej [16]. Proces segregacji obserwowany jest w dwóch skalach. W skali podziałki ramion dendrytów mówimy o *mikrosegregacji*, zjawisku istotnym szczególnie w fazie stałej, gdzie jedynym mechanizmem przenoszenia jest dyfuzja. W większej skali występuje *makrosegregacja* [16]. Rozpoznaną już dziś przyczyną tego zjawiska jest ruch płynu lub ciała stałego w obszarze dwufazowym. Fizyczne przemieszczanie się faz prowadzi do makrosegregacji.

Jedną z dróg tego przemieszczania może być ruch i osiadanie pojedynczych kryształów równoosiowych, powstających we wczesnych czasach procesu solidyfikacji. Innym mechanizmem jest ruch płynu między-dendrytycznego jako wynik oddziaływań cieplnych oraz skurczu solidyfikacyjnego. Jest to główna przyczyna segregacji [16]. W obszarze roztworu ciekłego siły wyporu, wywołane różnicami temperatur i stężeń odpowiedzialne są (obok znacznie mniejszego udziału dyfuzji) za przenoszenie składnika. Te przepływy recyrkulacyjne, wywołane ruchami konwekcyjnymi, charakteryzuje zatem tendencja do nierównomiernej dystrybucji wtrąceń. Powoduje to, że z upływem czasu jednorodny rozkład stężeń ulega ewolucji prowadząc do separacji jednej z faz i jej akumulacji w wybranych obszarach przepływu. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne w procesach technologicznych - uważa się je za główną przyczynę niejednorodności odlewów i ich defektów strukturalnych.

Wynika stąd konieczność głębszego zrozumienia i dokładniejszych analiz mechanizmów segregacji komponentów, roli tego zjawiska w kształtowaniu struktury odlewu i sposobów sterowania rozkładami koncentracji, poprzez właściwe warunki prowadzenia procesu odlewniczego. To praktyczne znaczenie problemu jest od kilku lat głównym bodźcem rozwoju modeli i algorytmów symulacji komputerowej tych zjawisk. Eksperymenty są tu bardzo drogie, trudne i czasochłonne, zaś ogólna dostępność komputerów i rozwój współczesnych metod numerycznych, gwarantujacych coraz większą dokładność obliczeń, uzasadnia poszukiwanie odpowiedzi jakościowych i ilościowych na drodze obliczeń numerycznych. Są one złożone ze względu na sprzężenia pól prędkości, ciśnienia, temperatury i koncentracji w równaniach zachowania (4.1), a także ze względu na powiązania koncentracji, temperatury i entalpii w dodatkowych związkach konstytutywnych.

W celu ilościowej analizy dwuwymiarowych procesów transportu masy, pędu, energii i koncentracji substancji rozpuszczonej podczas solidyfikacji dwuskładnikowego roztworu opracowano model symulacji komputerowej, oparty na metodzie MES, oraz jego efektywny algorytm obliczeniowy.

Przyjmując podstawowe założenia dotyczące charakteru przepływu, modelu płynu i opisu obszaru dwufazowego jako medium porowatego, zgodnie z tym co przedstawiono w rozdziale 4.2.1, oraz wykorzystując jednofazowy model Bennona i Incropery [6] otrzymuje się równania zachowania masy, pędu, energii i koncentracji składnika w postaci (4.1).

Założenie stałej gęstości płynu (4.2) oznacza, że nie rozpatruje się dalej efektów zmiany objętości faz (np. skurczu solidyfikacyjnego) i wynikających stąd ruchów cieczy. Głównym zatem mechanizmem konwekcji w obszarze dwufazowym oraz w obszarze cieczy są siły wyporu wywołane gradientami temperatury i stężenia. Zgodnie z przyjętym dalej modelem Boussinesqa są one liniową funkcją temperatury i koncentracji substancji rozpuszczonej (4.13).

Pomija się także przemieszczanie się dendrytów, przyjmując, że ich początkowy ruch jest drugorzędnym efektem w porównaniu do działania sił wyporu [16]. Obowiązuje zatem założenie o zerowej prędkości fazy stałej w obszarze dwufazowym oraz związek (4.3) dla pozornej prędkości w tym rejonie.

Koncentracja C, rozumiana jako uśredniony udział masowy substancji rozpuszczonej w roztworze, zależy od składu fazowego. Określa ją związek (4.7). Gdy dyfuzja składnika rozpuszczonego jest zerowa (model Scheila [16]) lub skończona w fazie stałej (mikrosegregacja) wykorzystuje się wzór (4.10) ze średnią lokalną koncentracją $\overline{C}_s$.

W układach binarnych entalpia roztworu jest funkcją temperatury i koncentracji, $H = H(T,C)$. Związek taki może być wyznaczony eksperymentalnie [15] lub na podstawie analiz teoretycznych, w których wykorzystuje się założenie lokalnej równowagi termodynamicznej na granicy fazowej [6,7,8]. Zgodnie ze wzorem (3.43) i wynikajacym z niego związkiem (4.6) (gdzie $\varepsilon_L \equiv r_l$)

$$\rho H = \rho\left(\left(1-f_l\right)H_s\left(T,C\right)+f_l H_l\left(T,C\right)\right) \tag{4.47}$$

Entalpie fazowe $H_s(T,C)$ i $H_l(T,C)$ wyznaczane są z (3.44) i (3.45), gdzie wykorzystano fakt, że przyrost entalpii (parametru stanu układu) nie zależy od drogi przemiany, omijając w ten sposób przejście przez obszar dwufazowy (rozdział 3).

W obszarze tym związek między temperaturą i koncentracją kontrolowany jest przez termodynamikę faz oraz lokalne, w skali mikroskopowej, procesy transportu. Numeryczne modelowanie tych związków składa się z dwóch etapów.

W pierwszym wyznacza się węzłowe wartości temperatury, prędkości i koncentracji spełniające makroskopowe równania transportu. Są to równania zachowania pędu (4.22), z członem źródłowym, w którym uwzględniono siły wyporu (4.13), wywołane zarówno gradientami temperatury jak i stężeń, oraz równanie koncentracji składnika rozpuszczonego w roztworze.

Zastosowanie modelu przestrzennej dyskretyzacji elementami skończonymi (4.17)÷(4.19) oraz jawno-niejawnego schematu Adamsa-Bashfortha-Eulera do równania energii (4.1) prowadzi do macierzowego układu nieliniowych równań algebraicznych o postaci

$$\mathbf{K}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{d}}\cdot\mathbf{T}^{n+1}=\mathbf{F}_{\mathbf{T}}-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{H}_{\mathbf{l}}^{n}-\frac{1}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{H}_{\mathbf{l}}^{n-1}\right)+\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\cdot\frac{\mathbf{H}^{n}-\mathbf{H}^{n+1}}{\Delta t} \tag{4.48}$$

Nieliniowość ta wynika z faktu, że występująca po prawej stronie entalpia roztworu w nowej chwili czasowej (n+1) jest niewiadomą zależną, zgodnie z (4.47), od dwóch poszukiwanych pól temperatury i koncentracji substancji rozpuszczonej w mieszaninie. Ponadto, H zawiera w sobie efekt ciepła utajonego (patrz wzór (3.45)), który ze względu na znaczne wartości, zwłaszcza dla ciekłych metali, może prowadzić do trudności obliczeniowych – kłopotów ze zbieżnością iteracyjnej procedury rozwiązania (4.48).

Sprawdzonym sposobem uniknięcia tych problemów jest przeniesienie części tego efektu na lewą stronę równania (4.48), a więc do macierzy $\mathbf{K}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{d}}$ w procesie jego linearyzacji [7,8,14,15, 34,35]. Osiąga się to przez rozwinięcie (m+1) iteracji węzłowej wartości entalpii w szereg Taylora względem poprzedniej iteracji (m). Zatem

$$\left(H_k^{n+1}\right)^{m+1}\equiv H^{m+1}=H^{m}+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_C\left(T^{m+1}-T^{m}\right)+\left(\frac{\partial H}{\partial C}\right)_T\left(C^{m+1}-C^{m}\right) \tag{4.49}$$

i wstawiając do (4.48) otrzymuje się

$$\begin{aligned}&\left(\mathbf{K}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{d}}+\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\cdot\left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{T}}\right)_{C_m}\right)\cdot\mathbf{T}^{m+1}=\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\cdot\left(\mathbf{H}^{n}-\mathbf{H}^{m}+\left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{T}}\right)_{C_m}\cdot\mathbf{T}^{m}\right)+\\&+\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{C}}\right)_{T_m}\left(\mathbf{C}^{m+1}-\mathbf{C}^{m}\right)+\mathbf{F}_{\mathbf{T}}-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{H}^{n}-\frac{1}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{H}^{n-1}\right)\end{aligned} \tag{4.50}$$

gdzie poszczególne macierze są funkcją własności termofizycznych, które w obszarze dwufazowym mogą zmieniać się z temperaturą i koncentracją. Dodatkowy człon w macierzy lewej strony równania (4.50) spowalnia zmianę temperatury w węzłach z przemianą fazową, stabilizując w ten sposób algorytm. Pochodne cząstkowe entalpii roztworu oblicza się wykorzystując zależność (4.47) oraz (3.44) i (3.45). Zakładając że stała jest gęstość roztworu $\rho_s=\rho_l=\rho$ otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_C=\left(H_l-H_s\right)\left(\frac{\partial f_l}{\partial T}\right)_C+f_l\left(\left(\frac{\partial H_l}{\partial T}\right)_C-\left(\frac{\partial H_s}{\partial T}\right)_C\right)+\left(\frac{\partial H_s}{\partial T}\right)_C \tag{4.51}$$

Występujący w tym wzorze udział masowy fazy ciekłej f_l jest funkcją temperatury i koncentracji i wynika z przyjętych założeń co do równowagi termodynamicznej oraz lokalnych efektów transportu substancji rozpuszczonej, o czym mowa w dalszej części rozdziału. Różniczkowanie (3.44) i (3.45) daje pochodne cząstkowe entalpii fazowych po temperaturze i koncentracji, przy założeniu natury roztworu – np. założenie roztworu idealnego znacznie upraszcza uzyskiwane zależności. To ścisłe podejście nie jest jednak konieczne na tym etapie algorytmu obliczeniowego. Wykorzystywana bowiem w (4.49) wartość entalpii roztworu H^{m+1} jest traktowana w procesie iteracyjnym jako wstępna. Głównym zadaniem tej procedury kolejnych przybliżeń jest dopasowanie do siebie pól temperatury, koncentracji i udziału substancji rozpuszczonej [34]. Po uzyskaniu takiej zbieżności można wyznaczyć entalpię ze wzoru (4.47). Mając to na uwadze, można podobnie jak w [34], zastosować przybliżenie

$$\left.\begin{aligned} H^{m+1} &\approx H^{m} + \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_r \left(T^{m+1} - T^{m}\right) \\ \text{gdzie: } \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_r &= \frac{H^{m} - H^{m-1}}{T^{m} - T^{m-1}} \end{aligned}\right\} \tag{4.52}$$

gdzie wartości entalpii w dwóch poprzednich iteracjach są wynikiem zmian zarówno temperatury jak i koncentracji. Akceptując (4.52) w równaniu energii (4.50), sprowadza się je do postaci

$$\begin{aligned} &\left(\mathbf{K}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{d}}\left(\mathbf{T}^{m},\mathbf{C}^{m}\right) + \frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{T}^{m},\mathbf{C}^{m}\right)\cdot\left(\frac{\Delta \mathbf{H}}{\Delta \mathbf{T}}\right)_r\right)\cdot \mathbf{T}^{m+1} = \\ &\frac{1}{\Delta t}\mathbf{C}_{\mathbf{H}}\left(\mathbf{T}^{m},\mathbf{C}^{m}\right)\cdot\left(\mathbf{H}^{n} - \mathbf{H}^{m} + \left(\frac{\Delta \mathbf{H}}{\Delta \mathbf{T}}\right)_r \cdot \mathbf{T}^{m}\right) + \\ &\mathbf{F}_{\mathbf{T}} - \left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{H}^{n} - \frac{1}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{H}^{n-1}\right) \end{aligned} \tag{4.53}$$

Koncentrację C składnika rozpuszczonego w roztworze oblicza się z równania jego konwekcyjno-dyfuzyjnego transportu (trzecie równanie układu (4.1))

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} + v_j \frac{\partial(\rho C_l)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho D \frac{\partial C_l}{\partial x_j}\right) \tag{4.54}$$

gdzie współczynnik dyfuzji dany jest przez (4.11). Często przyjmowanym założeniem jest pomijalna dyfuzja składnika w makroskopowej skali procesu solidyfikacji [34], co prowadzi do zerowej prawej strony tego równania.

Ze względu na powolne zmiany C w czasie, całkowanie równania (4.54) można przeprowadzić w sposób jawny [34,36], co znacznie przyśpiesza obliczenia. W proponowanym kodzie symulacji komputerowej zastosowano jawną metodą Adamsa-Bashfortha dla członu konwekcyjnego w połączeniu z jawną metodą Eulera dla członu dyfuzyjnego. Zastąpiono więc trzecie z równań zbioru (4.21) przez

$$\mathbf{C}_{\mathbf{C}}\cdot\frac{\mathbf{C}^{n+1} - \mathbf{C}^{n}}{\Delta t} = \mathbf{F}_{\mathbf{C}} + \mathbf{K}_{\mathbf{C}}^{\mathbf{d}}\cdot\mathbf{C}_{\mathbf{l}}^{n} - \left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{C}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n}\right)\cdot\mathbf{C}_{\mathbf{l}}^{n} - \frac{1}{2}\mathbf{K}_{\mathbf{C}}^{\mathbf{c}}\left(\mathbf{v}^{n-1}\right)\cdot\mathbf{C}_{\mathbf{l}}^{n-1}\right) \tag{4.55}$$

Diagonalizacja macierzy $\mathbf{C}_{\mathbf{C}}$, przez sumowanie jej wyrazów w wierszach [22], rozprzęga poszczególne równania w (4.55), eliminując konieczność stosowania czasochłonnego „solvera" dla układu równań algebraicznych.

Pomijając dyfuzję składnika w fazie stałej równanie (4.54) można przedstawić w alternatywnej formie [6,7,12]

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t}+v_j\frac{\partial(\rho C)}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho f_l D_l\frac{\partial C}{\partial x_j}\right)+S_C$$

gdzie: $$S_C=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho f_l D_l\frac{\partial(C_l-C)}{\partial x_j}-\rho v_j(C_l-C)\right) \qquad (4.56)$$

Stosując metodę Galerkina, model przestrzennej dyskretyzacji elementami skończonymi oraz jawno-niejawną procedurę Adamsa-Bashfortha-Eulera, otrzymuje się układ nieliniowych równań algebraicznych dla węzłowych wartości koncentracji C w mieszaninie

$$\mathbf{C}_C\cdot\frac{\mathbf{C}^{n+1}-\mathbf{C}^n}{\Delta t}+\mathbf{K}_C^d\cdot\mathbf{C}^{n+1}=\tilde{\mathbf{F}}_C^{\,n+1}-\left(\frac{3}{2}\mathbf{K}_C^c(\mathbf{v}^n)\cdot\mathbf{C}^n-\frac{1}{2}\mathbf{K}_C^c(\mathbf{v}^{n-1})\cdot\mathbf{C}^{n-1}\right)$$

gdzie: $\tilde{\mathbf{F}}_C^{\,n+1}=\mathbf{F}_C+\mathbf{S}_C(f_l^{n+1},C^{n+1},C_l^{n+1})$ (4.57)

Rozwiązuje się go w procesie kolejnych przybliżeń dla zlinearyzowanej wersji (4.57), w której człon źródłowy $\mathbf{S}_C$ wyznacza się z poprzedniej (znanej) iteracji (f_l^m,C^m,C_l^m).

Po obliczeniu bieżących przybliżeń temperatury T i koncentracji C składnika w mieszaninie (z równań 4.53 i 4.55 lub 4.57) realizuje się drugi etap modelowania numerycznego, w którym, w procesie iteracyjnym, dopasowuje się wzajemnie pola temperatury, koncentracji i udziału faz, tak by spełnione były lokalne więzy narzucone przez termodynamikę faz oraz lokalne, w skali mikroskopowej, procesy transportu. Związki te zapisać można w ogólnej postaci jako [34]

$$\left.\begin{aligned}H&=F_1(T^*,f_l^*)\\C_l^*&=F_2(\rho C,f_l^*)\\T^*&=F_3(C_l^*)\end{aligned}\right\} \qquad (4.58)$$

gdzie wielkości oznaczone przez * podlegają zmianom w procesie ich iteracyjnego dopasowywania. Funkcja F_1 wyraża związek między entalpią, temperaturą i udziałem fazy ciekłej (równanie 4.47), zaś F_2 zależność C_l od procesów transportu składnika zachodzących w skali REV (reprezentatywnej objętości elementarnej [34]).

Poprawne modelowanie dyfuzji masy substancji rozpuszczonej w fazie stałej (w dendrytach) odgrywa tu zasadniczą rolę, bowiem wartość koncentracji w cieczy międzydendrytycznej zależy od tego efektu. W najprostszym przypadku, gdy zakłada się nieskończoną (całkowitą) dyfuzję w ciele stałym (jednorodny rozkład koncentracji) występuje lokalna równowaga termodynamiczna [6,7,8,34,36], obowiązuje *reguła dźwigni* oraz równanie (4.8), które można zapisać w postaci:

$$C_l=\frac{(\rho C)}{\rho(\kappa_P+f_l(1-\kappa_P))}=\frac{C}{f_l+(1-f_l)\kappa_P} \qquad (4.59)$$

Reguła dźwigni i równanie (4.59) pozostają w mocy dla obszaru dendrytów kolumnowych z rozproszoną mikrostrukturą [15] oraz mikrostrukturą, w której fazy są rozróżnialne a dyfuzja w tej skali jest nieskończona w obu fazach [15]. Wówczas też:

$$C_S=\frac{C\kappa_P}{f_l+(1-f_l)\kappa_P} \qquad (4.60)$$

oraz

$$f_l=\frac{C-C_S}{C_l-C_S}=\frac{C-\kappa_P C_l}{C_l(1-\kappa_P)} \qquad (4.61)$$

Znając zależność temperatury od koncentracji C na linii *likwidusa* $T_L = f_{LL}(C)$ powyższy wzór przekształca się do

$$f_l = \frac{C - \kappa_P f_{LL}^{-1}(T)}{(1-\kappa_P) f_{LL}^{-1}(T)} \qquad (4.62)$$

Natomiast w modelu Scheila [16], gdzie zakłada się nieskończoną dyfuzję w płynie międzydendrytycznym oraz zerową dyfuzję składnika w dendrytach, koncentracja w dowolnym punkcie fazy stałej pozostaje równa wartości jaka była, gdy w tym miejscu formowała się faza stała. W tym mikro-modelu koncentracja substancji rozpuszczonej w ciele stałym nie jest jednorodna lecz ma swój profil, a równanie (4.8) jest zastępowane przez (4.9) [15].

Ponadto, przy założeniu lokalnej równowagi termodynamicznej na mikrogeometrii granicy ciecz-ciało stałe [6,7,8,34,36], linia *likwidusa* na wykresie fazowym (rys.3.1, rys.4.27) określa związek między koncentracją w cieczy i temperaturą, tzn: $F_3(C_l) = f_{LL}(C_l)$.

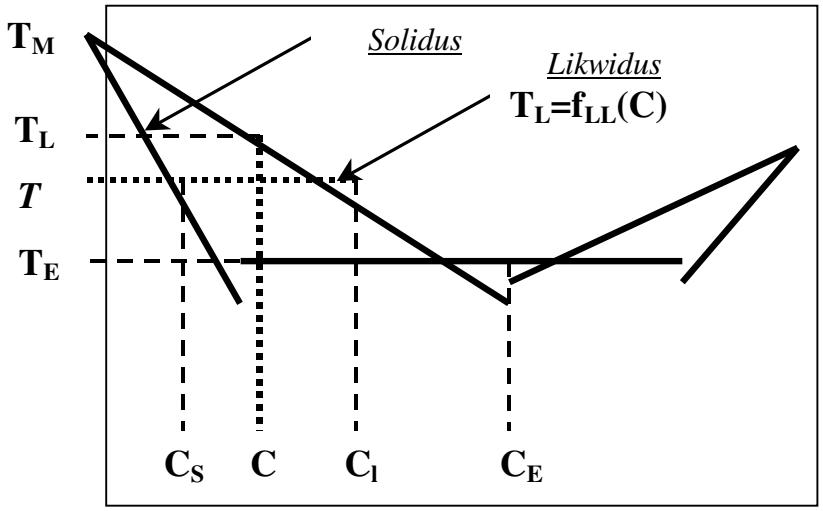
Przybliżając krzywe *solidusa* i *likwidusa* liniami prostymi (rys.4.27) powyższe związki przyjmują postacie

$$T_L = f_{LL}(C) = T_M + \frac{T_E - T_M}{C_E} C = T_M + \frac{T - T_M}{C_l} C \qquad (4.63)$$

$$C_l = \frac{T_M - T}{T_M - T_E} C_E = \frac{T_M - T}{T_M - T_L} C \quad (4.64)$$

$$f_l = \frac{C - \kappa_P C_l}{(1-\kappa_P) C_l} = 1 - \frac{1}{1-\kappa_P}\left(\frac{T - T_L}{T - T_M}\right) \quad (4.65)$$

T_L jest temperaturą na linii *likwidusa* dla koncentracji C w roztworze (rys.4.27). Zatem, jeśli $\kappa_P = \text{const.}$ to f_l sprowadza się do jawnej zależności tylko od temperatury, zależność od koncentracji pozostaje niejawna poprzez fakt, że $T_L = f_{LL}(C)$



Rys.4.27. Poglądowy wykres fazowy o prostych liniach *solidusa* i *likwidusa*

W ogólnym przypadku dyfuzja składnika w ramionach dendrytów jest skończona. Rzeczywistość jest, zatem, gdzieś między dwoma granicznymi przypadkami równowagowego modelu z regułą dźwigni i modelu Scheila. Konieczna jest tu dokładniejsza analiza procesów transportu w mikroskali komórki REV. Przyjmując idealne wymieszanie w fazie ciekłej

(nieskończona dyfuzja) koncentracja (ρC) w roztworze może być, zgodnie z (4.10), zapisana jako [34]

$$(\rho C) = \rho f_l C_l + \rho_S \int_0^{1-r_l} C_S dr \qquad (4.66)$$

Różniczkując powyższy związek po czasie (z wykorzystaniem reguły Leibnitza) przy założeniu, że na mikro-granicy faz obowiązuje $\kappa_P = C_S / C_l$, otrzymuje się,

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho f_l C_l) + \rho_S \kappa_P C_l \frac{\partial(1-r_l)}{\partial t} + \rho_S \int_0^{1-r_l} \frac{\partial C_S}{\partial t} dr \quad (4.67)$$

Ostatni człon (4.67) wyraża intensywność dyfuzji substancji rozpuszczonej w fazie stałej (określanej często mianem „back diffusion") – kluczową wielkość modelowania procesów transportu w skali lokalnej. Najczęściej stosuje się tu jeden z dwóch następujących opisów intensywności przenoszenia dyfuzyjnego w ciele stałym [34]. W pierwszym zakłada się, że

$$\rho_S \int_0^{1-r_l} \frac{\partial C_S}{\partial t} dr = \beta \rho_S (1-r_l) \frac{\partial(\kappa_P C_l)}{\partial t} = \beta \rho (1-f_l) \frac{\partial(\kappa_P C_l)}{\partial t} \qquad (4.68)$$

gdzie parametr $0 \le \beta \le 1$. Dla $\beta = 0$ otrzymuje się model Scheila (brak dyfuzji), zaś dla $\beta = 1$ dyfuzja masy przebiega nieskończenie szybko (jednorodny rozkład koncentracji w fazie stałej). Podstawienie (4.68) do (4.67) prowadzi do

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l r_l C_l + \beta \rho_S (1-r_l) \kappa_P C_l) - (1-\beta) \rho_S \kappa_P C_l \frac{\partial r_l}{\partial t} \qquad (4.69)$$

Stosując różnicowe przybliżenie pochodnych czasowych (4.69) sprowadza się do

$$\frac{(\rho C) - (\rho C)^n}{\Delta t} = \frac{\rho_l \left(r_l C_l - (r_l C_l)^n\right)}{\Delta t} + \beta \rho_S \frac{(1-r_l)\kappa_P C_l - (1-r_l)^n \kappa_P (C_l)^n}{\Delta t} - (1-\beta) \rho_S \kappa_P C_l \frac{r_l - (r_l)^n}{\Delta t}$$

skąd wyznacza się

$$C_l = \frac{(\rho C) - (\rho C)^n + \left[\rho_l (r_l)^n + \beta \rho_S \kappa_P \left(1 - (r_l)^n\right)\right](C_l)^n}{\rho_l r_l + \beta \rho_S (1-r_l) \kappa_P + (1-\beta) \rho_S \kappa_P \left(r_l - (r_l)^n\right)} \quad (4.70)$$

gdzie $(\ )^n$ oznacza znane wartości w poprzedniej chwili czasu. Uwzględniając związki (4.4) i (4.5) równanie (4.70) można też zapisać jako

$$C_l = \frac{(C) - (C)^n + \left[(f_l)^n + \beta \kappa_P \left(1 - (f_l)^n\right)\right](C_l)^n}{f_l + \beta (1-f_l) \kappa_P + (1-\beta) \kappa_P \left(f_l - (f_l)^n\right)} \qquad (4.71)$$

Jeśli $\beta = 2\alpha\left(1 - e^{-1/\alpha}\right) - e^{-1/2\alpha}$, gdzie α dyfuzyjna liczba Fouriera dla REV [36], otrzymuje się ulepszony model dyfuzji Brody'ego i Flemingsa [34,36].

Inny opis całki we wzorze (4.67) zaproponowali Wang i Beckermann [34] przyjmując

$$\rho_S \int_0^{1-r_l} \frac{\partial C_S}{\partial t} dr = \rho_S \gamma \left(\kappa_P C_l - \tilde{C}_S\right) \qquad (4.72)$$

gdzie parametr γ zależny jest od morfologii REV i współczynnika dyfuzji masy w fazie stałej, zaś $\tilde{C}_S$ jest objętościowo uśrednioną koncentracją w fazie stałej [34]. Wstawiając tę zależność do (4.67) i przybliżając różnicowo pochodne czasowe otrzymuje się

$$C_l = \frac{\left(1+\frac{\gamma\Delta t}{1-r_l}\right)(\rho C)-(\rho C)^n+\rho_l (r_l)^n (C_l)^n}{\rho_l r_l+\rho_S(1-r_l)\kappa_P+\frac{\gamma\Delta t}{1-r_l}\left(\rho_S\kappa_P(1-r_l)+\rho_l r_l\right)} \qquad (4.73)$$

Wzory (4.70) lub (4.73), którym można nadać wspólną ogólniejszą formę ([34])

$$C_l = F\left((\rho C), r_l, (\rho C)^n, (r_l)^n\right) \qquad (4.74)$$

zastępują (4.59) lub (4.64) w przypadkach, gdy dyfuzja masy w fazie stałej ma skończoną prędkość.

Algorytmy obliczeniowe

Sprzężony układ równań (4.1), wraz z dodatkowymi zależnościami pomiędzy polami entalpii, temperatury i koncentracji (zapisanymi ogólnie w formie (4.58), a szczegółowo przez (4.47), (4.59),(4.62) lub (4.63)÷(4.65), (4.70) lub (4.73)) rozwiązano sekwencyjnie z zastosowaniem metody rzutu, jawno-niejawnej metody całkowania w czasie oraz procedury iteracyjnego dopasowywania wspomnianych wielkości polowych w każdym kolejnym kroku czasowym. W poszukiwaniu najlepszych rozwiązań w sensie efektywności obliczeniowej (mierzonej czasem pracy i wielkością wymaganego pola pamięci maszyny cyfrowej) zaproponowano i poddano testowaniu dwa różne, wybierane opcjonalnie, algorytmy. W pierwszym wykorzystuje się równania MES dla makroskopowego bilansu koncentracji składnika w formie (4.57), w drugim zaś ich jawną postać (4.55).

<u>*Algorytm A*</u>.

Dla znanych w poprzedniej chwili czasowej t_n węzłowych wartości pól składowych prędkości v_i^n, temperatury T^n i koncentracji substancji rozpuszczonej w roztworze C^n oraz, wynikających ze związków (4.58), wartości entalpii mieszaniny $(\rho H)^n$, koncentracji w fazie ciekłej C_l^n i udziału masowego f_l^n przeprowadza się obliczenia dla czasu $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ w następującej kolejności:

1. Oblicza się nowe pole prędkości v_i^{n+1} z równań ciągłości i zachowania pędu. Wykorzystuje się tu procedurę rozłączenia pól prędkości i ciśnienia przez zastosowanie metody rzutu (4.22), linearyzację równań Navier-Stokesa przez całkowanie ich członów konwekcyjnych jawną techniką Adamsa Bashfortha (drugie z równań (4.21)) oraz niezależne, sekwencyjne rozwiązywanie równań dla każdej składowej pędu (tj. najpierw dla i=1, potem dla i=2).
2. Przyjmuje się wartości z poprzedniej chwili czasowej jako pierwsze przybliżenie m=0 dla nowego czasu, tj.:
$$\left(T^{n+1}\right)^0 = T^n;\ \left(C^{n+1}\right)^0 = C^n;\ \left(C_l^{n+1}\right)^0 = C_l^n;\ \left(f_l^{n+1}\right)^0 = f_l^n;\ \left(H^{n+1}\right)^0 = H^n$$
3. Pole prędkości v_i^{n+1} oraz znane H^n i $\left(H^{n+1}\right)^m$ wstawia się do równania energii, które całkowane jawno-niejawnym schematem Adamsa-Bashfortha-Eulera (4.53) daje nowe przybliżenie pola temperatury $\left(T^{n+1}\right)^*$.
4. Rozwiązuje się następnie równanie (4.57), ze zlinearyzowanym członem źródłowym o postaci: $\mathbf{S_C}\left(\left(f_l^{n+1}\right)^m, \left(C^{n+1}\right)^m, \left(C_l^{n+1}\right)^m\right)$, otrzymując nowe przybliżenie koncentracji $\left(C^{n+1}\right)^{m+1}$ składnika w roztworze.

5. Ze wzoru (4.49) oraz związków (3.44) i (3.45) oblicza się kolejną iterację entalpii $\left(H^{n+1}\right)^{m+1}$ dla $\left(T^{n+1}\right)^{*}$ i $\left(C^{n+1}\right)^{m+1}$

$$\left(H^{n+1}\right)^{m+1} = F\left(\left(H^{n+1}\right)^{m},\left(T^{n+1}\right)^{m+1},\left(T^{n+1}\right)^{m},\left(C^{n+1}\right)^{m+1},\left(C^{n+1}\right)^{m}\right)$$

a następnie z (4.47) nowe przybliżenie $\left(f_l^{n+1}\right)^{m+1}$. Korzystając z (4.5) znajduje się $\left(r_l^{n+1}\right)^{m+1}$.

6. Z (4.59) lub (4.70) lub (4.73) oblicza się koncentrację składnika w cieczy $\left(C_l^{n+1}\right)^{m+1}$.

7. Następnie poprawia się przybliżenie temperatury $\left(T^{n+1}\right)^{*}$, zgodnie z (4.58), tzn.:

$$\left(T^{n+1}\right)^{m+1} = \begin{cases} f_{LL}\left(\left(C_l^{n+1}\right)^{m+1}\right) & \text{gdy} \quad 0 < \left(f_l^{n+1}\right)^{m} < 1 \\ \left(T^{n+1}\right)^{*} & \text{gdy} \quad \left(f_l^{n+1}\right)^{m} = 0 \ \text{ lub } \ \left(f_l^{n+1}\right)^{m} = 1 \end{cases}$$

8. Dla tak obliczonych nowych przybliżeń pól temperatury, koncentracji i udziału składnika w fazie ciekłej aktualizuje się dane termofizyczne i współczynniki równań. Następnie powtarza się kroki od 3 do 7 (zwiększając licznik iteracji m) tak długo aż $\left\|\left(f_l^{n+1}\right)^{m+1} - \left(f_l^{n+1}\right)^{m}\right\| < \varepsilon$, gdzie ε - zadana dokładność.

Algorytm B

W tej procedurze obliczeniowej równanie zachowania masy składnika rozpuszczonego ma jawną formę (4.55), której prawa strona określona jest przez znane wielkości dla poprzedniej chwili czasowej. Dlatego równanie to jest rozwiązywane tylko raz w kroku czasowym. Koncentracja składnika rozpuszczonego w roztworze C^{n+1} nie podlega więc iteracyjnemu poprawianiu w cyklu kolejnych przybliżeń. Zatem:

1. Pierwszy krok taki jak w algorytmie A.
2. Rozwiązuje się równanie (4.55) obliczając C^{n+1}
3. Krok jak w algorytmie A
4. Ze wzoru (4.49) (przy zerowym trzecim członie jego prawej strony)oraz związków (3.44) i (3.45) oblicza się kolejną iterację entalpii $\left(H^{n+1}\right)^{m+1}$ dla $\left(T^{n+1}\right)^{*}$ i C^{n+1}

$$\left(H^{n+1}\right)^{m+1} = F\left(\left(H^{n+1}\right)^{m},\left(T^{n+1}\right)^{m+1},\left(T^{n+1}\right)^{m},C^{n+1}\right)$$

a następnie z (4.47) nowe przybliżenie $\left(f_l^{n+1}\right)^{m+1}$. Korzystając z (4.5) znajduje się $\left(r_l^{n+1}\right)^{m+1}$.

5. Pozostałe etapy cyklu jak w algorytmie A.

Obie procedury obliczeniowe i przyjęte modele są obecnie przedmiotem intensywnych badań. Szczególne kłopoty związane są ze stabilnością iteracyjnego dopasowania pól temperatury, koncentracji i udziału składnika w fazie ciekłej. Jednoznaczne zależności analityczne, gdy zastosowane bezpośrednio w algorytmie obliczniowym, prowadzą do rozbieżności, zwłaszcza dla stopów metali o dużych wartościach ciepła przemiany fazowej [7,8,34].

5. Wnioski końcowe, kierunki dalszych prac

Przedmiotem zaprezentowanych badań doświadczalnych i analiz teoretycznych były złożone mechanizmy wymiany ciepła w procesie solidyfikacji wybranych substancji jedno- i dwuskładnikowych. Celem tych studiów było poszerzenie wiedzy o fizyce zjawisk oraz rozwój metod eksperymentalnych, modeli teoretycznych i symulacji komputerowej, pozwalających na precyzyjne oceny ilościowe analizowanych procesów, istotne w praktycznym wykorzystaniu tych zjawisk (odlewanie stopów metali, jednostki magazynowania energii, etc.).

Wynikiem prac nad rozwojem technik eksperymentalnych jest opracowanie i adaptacja metody jednoczesnego pomiaru pól prędkości i temperatury (Particle Image Velocimetry & Thermometry) oraz pomiaru koncentracji soli, poprzez korelacje optycznej metody Schlierena z pomiarami punktowymi przewodnictwa elektrycznego. Ich wykorzystanie w badaniach konwekcji swobodnej zamarzającej wody i wodnego roztworu chlorku sodu (jako przykładu substancji binarnej), w różnych konfiguracjach termicznych warunków brzegowych, pozwoliły na głębsze poznanie fizyki zjawiska, ocenę dokładności metod eksperymentalnych i technik przetwarzania obrazu oraz określenie warunków poprawnej realizacji eksperymentu.

Opracowane tu metody badawcze mogą być stosowane do analizy zjawisk cieplnych i przepływowych w skali laboratoryjnej jak również w skali przemysłowej, jeśli możliwy jest dostęp optyczny do badanego ośrodka.

Ponadto, zastosowane techniki rejestracji lokalnych pól temperatury i prędkości przy wykorzystaniu zawiesiny ciekłych kryształów dostarczają precyzyjnych danych, które, przez porównanie z wynikami obliczeń, mogą być wykorzystane do weryfikacji kodów symulacji komputerowej zjawisk transportu ciepła z przemianą fazową ciecz-ciało stałe. Dotyczy to w szczególności modeli obliczeniowych procesów solidyfikacji metali (odlewnictwo), wyciągania kryształów półprzewodnikowych (metody Bridgmana i Czochralskiego) czy modelowania zjawisk powstawania i topienia lodu w zbiornikach wodnych (elementy modeli prognozowania pogody).

Wynikiem prac nad rozwojem modeli teoretycznych i modeli symulacji komputerowej procesów solidyfikacji układów jedno- i dwuskładnikowych z konwekcją jest opracowanie nowej metody opisu złożonych procesów transportu ciepła i masy w obszarze dwufazowym („mushy zone") oraz stworzenie kodów obliczeniowych, opartych na metodzie elementów skończonych, do ilościowej analizy tych zjawisk. Zaproponowano więc wykorzystanie statystycznych uśrednień wielkości polowych po zbiorze dopuszczalnych konfiguracji (ensemble averaging) do opisu niejednorodnego (poziom mikroskopowy) obszaru dwufazowego zastępczym ośrodkiem ciągłym o efektywnych właściwościach (poziom makroskopowy). W przeprowadzonych rozważaniach wykazano, że forma związków konstytutywnych wiążących wielkości makroskopowe nie musi być postulowana, ale może być wyprowadzona z odpowiednich związków dla wielkości mikroskopowych, niezależnie od założenia dotyczącego skal długości wpływających na rozpatrywane procesy. Ten nowy opis zjawisk transportu w obszarze dwufazowym wprowadzono do opracowanych programów MES, które zbudowano wykorzystując algorytmy sekwencyjnego i iteracyjnego rozwiązywania układu nieliniowych sprzężonych równań ruchu, energii i koncentracji składnika.

Tak utworzone narzędzie obliczeniowe może być wykorzystane w komputerowej symulacji procesów sprzężonej wymiany ciepła (przewodzenia i konwekcji połączonych z solidyfikacją lub topnieniem) w geometrycznie złożonych dwuwymiarowych obszarach.

Przeprowadzone badania konwekcji naturalnej wody z przemianą fazową w kanale prostopadłościennym wskazały na istnienie złożonych struktur przepływu. Spowodowane to jest

istnieniem anomalii gęstości wody w pobliżu temperatury przemiany fazowej. Skomplikowany charakter przepływu stanowi interesujące wyzwanie dla metod numerycznych, pozwalając na przetestowanie zachowania się algorytmów modelujących przemianę fazową w obecności silnych gradientów prędkości i temperatury. Z drugiej strony zaobserwowana eksperymentalnie „wrażliwość" struktur przepływu na zmiany termicznych warunków brzegowych stawia wysokie wymagania eksperymentowi. Dokładne określenie własności fizycznych materiałów, precyzyjny pomiar warunków termicznych, zarówno w obszarze badanej konwekcji jak i w otaczającym badaną domenę ośrodku, jest istotnym warunkiem dla zdefiniowania wzorców eksperymentalnych (benchmarks).

Osobnym zagadnieniem jest problem przechłodzenia wody, obserwowany w większości eksperymentów. Zjawisko przechłodzenia występuje w większości przemian fazowych, i jego uwzględnienie w obliczeniach numerycznych byłoby z pewnością pożądane. Jednak obecny stan wiedzy i metody diagnostyczne nie pozwalają na precyzyjne określenie charakterystyki początkowej substancji (koncentracji i wielkości zarodków przemiany). Bez takiej wiedzy modele termofizyczne charakteryzują się, w zależności od przyjętych założeń, rozwiązaniami różniącymi się o kilka rzędów wielkości. Wydaje się, że w takiej sytuacji konieczne jest opracowanie metody eksperymentalnej pozwalającej na minimalizację stopnia przechłodzenia (np. przy pomocy pola akustycznego czy elektrycznego inicjującego generację dużej liczby zarodków przemiany fazowej).

Przeprowadzone w ramach projektu badania potwierdziły też słuszność wyboru metod pomiarowych i materiałów użytych do badań wzorcowych. Mimo komplikacji spowodowanych anomalią gęstości, wydaje się, że woda, jako jedna z najlepiej przebadanych substancji, stanowi dobry materiał dla weryfikacji kodów numerycznych. Zastosowana metoda rejestracji całych pól temperatury i prędkości przy wykorzystaniu zawiesiny ciekłych kryształów nie ma zasadniczo alternatywy dla przepływów o tak skomplikowanej strukturze. Jednak ograniczona dokładność tych metod, w szczególności metody pomiaru temperatury, wymaga dodatkowej weryfikacji wyników metodami klasycznymi. Zastosowana w pracy technika termografii podczerwonej do monitorowania zewnętrznych warunków termicznych wydaje się być bardzo obiecującym uzupełnieniem pozostałych metod pomiarowych. Jak pokazały obecne badania precyzyjne określenie rozkładów temperatur dla zewnętrznych płaszczyzn ścian ograniczających przepływ pozwala w prosty sposób zweryfikować słuszność założonych w modelu numerycznym termicznych warunków brzegowych.

Osobnym zagadnieniem jest problem weryfikacji modeli opisujących zjawiska przemiany fazowej dla konwekcji naturalnej w układach binarnych. Opracowane metody eksperymentalne pozwalają w chwili obecnej na pomiar pól prędkości i temperatury. Rozkład koncentracji mógł być jedynie określony jakościowo przy zastosowaniu metody Schlierena. Punktowe pomiary przewodnictwa elektrycznego roztworu dostarczają stosunkowo dokładnych danych ilościowych o lokalnej koncentracji soli. Jednak kilka punktów pomiarowych to ilość niewystarczająca dla pełnego zrozumienia obserwowanych rozkładów. Zwiększenie gęstości pomiarów przy pomocy dodatkowych sond nie jest możliwe bez zakłócenia całego przepływu. Konieczne wydaje się, rozszerzenie metodyki pomiarów przewodności elektrolitu na analizę tomograficzną. W takim wypadku, pomiary przeprowadzone przy pomocy kilkunastu elektrod rozmieszczonych w ściankach naczynia pozwolą na przestrzenną rekonstrukcję rozkładów koncentracji w całej komorze pomiarowej, nie zakłócając przepływu.

Badania te służyć mają nie tylko głębszemu poznaniu fizyki procesów przemian fazowych w układach wieloskładnikowych, ale także zgromadzeniu precyzyjnych danych o lokalnych polach temperatur, prędkości i stężeń w celu stworzenia wzorca eksperymentalnego do oceny kodów symulacji komputerowej tych zjawisk. Proponowany, jako efekt dotychczas zrealizowanych

badań, eksperymentalny „benchmark” oparty na wynikach pomiarów procesu krzepnięcia wody może być wzorcem jedynie dla symulacji zjawiska konwekcji naturalnej z przemianą fazową ciecz-ciało stałe w układach jednoskładnikowych. Dla substancji binarnych, gdzie przebieg procesu solidyfikacji silnie zależy od różnicy stężeń składników w cieczy i fazie stałej, od zjawisk makro- i mikro-segregacji, konieczne jest stworzenie nowego „benchmarku”. Konieczność kontynuowania prac nad znalezieniem takiego wzorca wynika przede wszystkim z praktycznej potrzeby. Szybka i tania symulacja komputerowa procesów krzepnięcia stopów metali stopniowo wypiera drogie, czasochłonne i trudne badania techniką „trial and error” od lat przeprowadzane w laboratoriach odlewniczych. Obliczenia numeryczne wymagają jednak najpierw uwiarygodnienia, pokazania jak dokładnie przybliżają rzeczywistość. Nie jest możliwe opracowanie tu wzorca dla stopu dwóch metali, zarówno ze względu na warunki w jakich przebiega proces ich solidyfikacji (wysokie temperatury) jak i wykorzystywane techniki pomiarowe (ciekłe kryształy). Można jednakże przeprowadzić precyzyjne badania doświadczalne dla wodnego roztworu chlorku sodu, a jeszcze lepiej dla wodnych roztworów chlorku amonu, które krzepną podobnie jak stopy metali tworząc obszar dendrytów rozdzielający fazę stałą i ciekłą. Taki wzorzec jest bardzo potrzebny i w tym kierunku powinny być kontynuowane prace eksperymentalne.

W dalszych badaniach dotyczących formułowania równań opisujących makroskopowe procesy transportu w obszarze dwufazowym należy dążyć do oszacowania wpływu takich zjawisk, jak dyspersja, wzajemne oddziaływanie akumulacji energii i źródeł ciepła związanych z przemianą fazową, na procesy makroskopowego transportu energii i składników w obszarze dwufazowym. Inne człony równań makroskopowych dotyczące wpływu źródeł ciepła na intensywność transportu energii czy efektu Dufoura powinny być również dokładniej przebadane. Model makroskopowego opisu procesów transportu w obszarze dwufazowym może być także wykorzystany do analizy wpływu lokalnej nierównowagi termodynamicznej faz na proces krzepnięcia poprzez rozważenie dalszych członów w rozwinięciach, omówionych w rozdziałach poświęcionych równowadze fazowej i termicznej.

Znaczna część przedstawionych badań dotyczyła modelowania dyskretnego złożonych problemów ruchu płynu nieściśliwego i wymiany ciepła w procesach krzepnięcia i topnienia. Ich zasadniczym celem naukowym był rozwój współczesnych technik numerycznych i algorytmów obliczeniowych, głównie metody elementów skończonych, która w rozważanych problemach teorii pola wciąż pozostaje techniką o nie do końca poznanych możliwościach. Po raz pierwszy zaproponowano użycie efektywnych algorytmów obliczeniowych MES, opartych na technikach rozdziału w czasie, do analizy konwekcji ze zmianą fazy w układach jednoskładnikowych i binarnych. Opracowane algorytmy i programy mogą być wykorzystane w analizie ilościowej, wspomagając badania eksperymentalne służące poznaniu złożonych procesów transportu i zmiany fazy. Mogą też być użyte jako najtańsze i najszybsze źródło informacji o tych procesach w przypadkach, gdy badania doświadczalne są czasochłonne, żmudne lub wręcz niemożliwe (np. w solidyfikacji stopów metali w wysokich temperaturach) lub w praktycznych problemach inżynierskich, w krzywoliniowych dwuwymiarowych geometriach.

Przedstawione modele symulacji komputerowej i ich algorytmy obliczeniowe wymagają dalszych prac. Dotyczy to szczególnie poszukiwania efektywnych, łatwo zbieżnych, iteracyjnych technik dopasowania pól temperatury, koncentracji i udziału składnika w fazie ciekłej, zgodnie z termodynamiką lokalnych zjawisk na granicy fazowej oraz makroskopowych równań zachowania, a także rozszerzenia modeli płynu i jego ruchu (ściśliwość, turbulencja). Ważne jest też, głównie z praktycznego punktu widzenia, rozbudowanie opracowanego oprogramowania na trójwymiarowe geometrie, co wymaga weryfikacji algorytmów obliczeniowych pod kątem ich efektywności (dobór procedur rozprzęgnięcia, linearyzacji, rozwiązania układu równań algebraicznych).

6. Literatura

6.1 Literatura do rozdziału 2

1. Banaszek J., Jaluria Y., Kowalewski T.A., Rebow M.; *Semi-implicit FEM analysis of natural convection in freezing water*, Num. Heat Transfer Part A, vol.**36**, pp.449-472, 1999.
2. Banaszek J., Kowalewski T.A., Rebow M., Blogowska K., *Analysis of validation of the semi-implicit FEM algorithm for natural convection and freezing water,* ASME PVP-Vol. **377**-1, pp.119-126, 1998.
3. Banaszek J., Rebow M., Kowalewski T.A., *Fixed grid finite element analysis of solidification,* in Advances in Computational Heat Transfer, G. de Vahl Davis, E. Leonardi (eds), Begel House Inc., pp. 471-478, New York 1998
4. Błogowska K. Cybulski A., Kowalewski T.A.; *Pomiar stężenia soli dla konwekcji swobodnej zamarzającego roztworu NaCl,* XVII Zjazd Termodynamików, Zakopane 1999, Tom **1**, p.1-6
5. Carlomagno GM. Infrared thermography and convective heat transfer. *Experimental Heat Transfer, Fluid Mech. & Termodyn. Brussel, Vol. **1**, pp.29-41, 1997.*
6. Furmański P., *Non-local Modelling of Solid-Fluid Coupling During Laminar Fluid Flow,* Proceedings of ESF –AMIF International Conference, Barcelona, 1998.
7. Giangi G., Kowalewski T.A., Stella F., Leonardi E.; Natural Convection During Ice Formation: Numerical Simulation vs. Experimental Results, CAMES vol. **7**, pp.321-342, 2000.
8. Giangi M., Stella F., Kowalewski T.A.; *Phase-change problems with free convection: fixed grid simulation;* Comp. & Visual. in Scs. **2**, pp. 123-130, 1999.
9. Hamai, Bull. Chem. Soc. Japan. **8** 297-300, 1933
10. Kell G.S., Volume properties of ordinary water, Journal of Chemical and Engineering Data, **12**, 67-68, 1967
11. Kohlrausch F., u. Heidweiler A., Wied. Ann. **53** (1894) und Z. phys. Chem. **14** , 1894
12. Kowalewski T.A.; *Particle Image Velocimetry and Thermometry Using Liquid Crystals*, invited paper, FLUVISU 99, 8me colloque nationale de visualisation et de traitment d'images en mecanique des fluides, Toulose, June 1-4, 1999, ENSICA, pp. 33-48, Image Service, 1999.
13. Kowalewski T.A.; *Measurement of Temperature and Velocity of Freezing Water using Liquid Crystal Tracers* in Advances in Cold-Region Thermal Engineering and Sciences, eds. K. Hutter, Y. Wang and H. Beer, Lecture Notes in Physics vol. **533**, pp. 83-90, Springer Verlag, Berlin 1999.
14. Kowalewski T.A., *Image processing in quantitative evaluation of two-phase flow problems*, in Euromech 406, Prace IPPT **4**/1999, pp.115-118, 1999.
15. Kowalewski T.A., Banaszek J., Rebow M., Furmański P., Wiśniewski T.S., *Study of free convection in binary systems with phase change,* Heat Transfer 1998, Kyongju, Korea, ed. by. J.S. Lee, vol.**7**, pp. 211-216, Taylor and Francis Inc., 1998.
16. Kowalewski T.A., Błogowska K., Rebow M., Banaszek J., *Badanie przepływów z konwekcją swobodną w ośrodkach jednorodnych i binarnych.* Symposium Wymiany Ciepła i Masy, Świeradów 1998, Prace Polit. Wrocław. 53/9, vol. **1**, pp.425-432, Wrocław 1998.
17. Kowalewski, T.A., Cybulski A., Konwekcja naturalna z przemianą fazowa, *Prace IPPT* **8**/1997, IPPT PAN Warszawa 1997
18. Kowalewski T.A., Cybulski A.; *Particle Image Velocimetry and Thermometry in Freezing Water*, frontispiece (colour page) in J. of Visualization, vol. **1**, pp.335 , 1999.

19. Kowalewski T.A., Cybulski A, Rebow M., *Experimental Validation of Temperature and Velocity Fields for the Freezing Water*, ESF-AMIF PCC99 Workshop, Prace IPPT **5**/1999, pp. 109-114, 1999.
20. Kowalewski T.A., Cybulski A., Rebow M., *Particle Image Velocimetry and Thermometry in Freezing Water,* w 8th Int. Symposium on Flow Visualization, Sorrento, eds. G.M. Carlomagno and I. Grant, CD ROM Proceedings ISBN 0953399109 , pp. 24.1-24.8, Edinburgh, 1998
21. Kowalewski T.A., de Vahl Davis G., Leonardi E., *Free surface natural convection in a differentially heated rectangular cavity*, in Advanced Computational Methods in Heat Transfer V, A.J. Nowak, C.A. Brebbia, R. Bialecki, M. Zerroukat (eds.), pp. 145-154, CMP 1998.
22. Kowalewski T.A., Rebow M., *An experimental benchmark for freezing water in the cubic cavity*, Advances in Computational Heat Transfer, G. de Vahl Davis, E. Leonardi (eds), Begel House Inc., pp.149-156, New York 1998.
23. Kowalewski T.A., Rebow M.; *Freezing of water in the differentially heated cubic cavity*; Int. J. of Comp. Fluid Dynamics; vol. **11**; no. 3-4, 1999.
24. Kowalewski T.A., Stasiek J., *Thermochromic liquid crystals in heat transfer research*, invited paper Heat Mass Transfer Conference, Swieradów, Sept. 1998, Prace Polit. Wroclaw. 53/9, vol. **1**, pp. 401-424, Wroclaw 1998.
25. Leonardi E., Kowalewski T.A., Timchenko V., de Vahl Davis G; *Effect of finite wall conductivity on flow structures in natural convection paper* at CHMT99, Proceedings of the International Conference on Computational Heat and Mass Transfer, Cyprus 26-29 April, 1999, eds. A.A. Mohamad & I. Sezai, pp. 182-188, Eastern Mediterranean University Printinghouse 1999.
26. Marton L.,. Marton C., Methods of Experimental Physics: Editors-in-Chief vol. 18 Fluids Dynamics Edited by R.J.Emrich , Part A, Academic Press 1981
27. Quénot G. , Pakleza J., Kowalewski T. A., Particle Image Velocimetry with Optical Flow, Experiments in Fluids **25,** 177-189, 1998
28. Stella F., Giangi M., Kowalewski T.A.; *Natural Convection During Ice Formation: Numerical Simulation vs. Experimental Results*, ESF-AMIF PCC99 Workshop, Prace IPPT **5**/1999, pp.141-146, 1999.
29. Wettlaufer J.S., M. Grae Worster, H.E. Huppert , Natural convection during soldification of an alloy from above with application to the evolution of sea ice, J. Fluid Mechanics, vol. **344**, pp.291-316, 1997.
30. Wisniewski T., T.A. Kowalewski, M. Rebow, *Infrared and Liquid Crystal Thermography in Natural Convection*, w 8th Int. Symposium on Flow Visualization, Sorrento, eds. G.M. Carlomagno and I. Grant, CD ROM Proceedings ISBN 0953399109, pp. 212.1-212.8, Edinburgh, 1998.
31. Wiśniewski T.S., Kowalewski T.A., Rebow M., Application of Infrared Thermography in Natural Convection study. Accepted for oral presentation at QIRT"2000-Quantitative Infrared Thermography V, Eurotherm Seminar, No 64, July 18-21, 2000, Universite de Reims, Champagne-Ardenne, France.
32. Wright K.A., Abbott A.D., Livertz V., Tartar H.V., J. Amer. Chem. Soc. **61,** 549, 1939.

6.2 Literatura do rozdziału 3

1. Beckermann C., Viskanta R.. Mathematical modeling of transport phenomena during alloy solidification. *Appl. Mech. Rev.*, **46**:1-27, 1993.

2. Bennon W.D., Incropera F.P.. A Continuum Model for Momentum, Heat and Species Transport in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems - I and - II. *Int. J Heat & Mass Transfer*, **30**, 2161-2187, 1987.
3. Batchelor G.K.. Transport Properties of Two-Phase Materials with Random Structure. *Ann. Rev. Fluid Mech.,* **6**, 227-255, 1974.
4. Beran M.J., McCoy J.J.. Mean Field Variation in Random Media. *Quaterly of Applied Mathematics*, 245-258, 1970.
5. Buyevich Yu. A.. Heat and Mass Transfer in Disperse Media. I. Averaged Field Equations. *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **35**, 2445-2452, 1992.
6. Furmański P., A Mixture Theory for Heat Conduction in Heterogeneous Media. *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **37**, 2993-3002, 1994.
7. Furmański P., Influence of Laminar Convection of Fluid on Effective Thermal Conductivity of Some Porous Media. Advances in Engineering Heat Transfer. *Computational Mechanics Publications*, 513-524, Southampton, 1995.
8. Furmański P., Heat conduction in composites. Homogenization and macroscopic behavior. *Appl. Mech. Rev.*, **50**, 327-356, 1997.
9. Furmański P., Thermal Properties and Local Heat Sources in Composite Materials. *Thermal Conductivity,* **24**, 581-594, 1999.
10. Ganesan S., Chan C.L., Poirier D.R.. Permeability for Flow Parallel to Primary Dendrite Arms. *Mater. Sci. and Eng*., **A151**, 97-105,1992.
11. Herczynski R., Pienkowska I.. Toward a Statistical Theory of Suspensions. *Ann. Rev. Fluid Mech.,* **12**, 237-269, 1980.
12. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H.. On Continuum Models for Momentum, Heat and Species Transport in Solid-Liquid Phase Change Systems. *Int. Comm. Heat & Mass Transfer*, **19**, 585-594, 1992.
13. Hinch E.J.. An Averaged-Equation Approach to Particle Interactions in a Fluid Suspension. *J. Fluid Mech*., **83**, 695-720, 1977.
14. Koch D.L., Brady J.F.. A Non-local Description of Advection-Diffusion with Application to Dispersion in Porous Media. *J. Fluid Mech*., 1980, 387-403, 1987.
15. Kunin I.A.. On Foundations of the Theory of Elastic Media with Microstructure. *Int. J.Engng Sci.,* Vol.22, 969-978,1984.
16. Naterer G.F., Schneider G.E.. Phases model for binary-constituent solid-liquid phase transition. Part 1: Numerical method. *Numerical Heat Transfer, Part B*, **28**, 111-126, 1995.
17. Poirier D.R., Nandapurkar P.J., Ganesan S.. The Energy and Solute Conservation Equations for Dendritic Solidification. *Metall. Trans*., **22B**, 889-900, 1991.
18. Quintard M., Whitaker S.. One and Two Equations Models for Transient Diffusion Processes in Two Phase Systems. *Advances in Heat Transfer*, **23**, 369-464, 1993.
19. Rappaz M., Voller V.R.. Modeling of Micro-Macrosegregation in Solidification Processes. *Metall. Trans.,* **21A**, 749-753, 1990.
20. Somoroff A.. Avariational Approach to Statistically Nonhomogeneous Fields. *Quaterly of Applied Mathematics*, 219-236, 1970.
21. Swaminathan C.R., Voller V.R.. General Enthalpy Method for Modeling Solidification Processes. *Metall. Trans.,* 23B, 651-65, 1992.
22. Tozeren A., Skalak R.. Stress in a Suspension Near Rigid Boundaries. *J. Fluid Mech*., **82**, 289-307, 1977.
23. Voller V.R., Brent A.D.. The modeling of heat, mass and solute transport in solidification systems. *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **32**, 1719-1731, 1989.
24. Timchenko V., Chen P.Y.P., de Vahl Davies G., E. Leonardi. Directional solidification in microgravity. *Proceedings of 11th IHTC*, **7**, 241-246, August 23-28, Kyongju, Korea, 1998.

25. Furmański P., Non-local Modelling of Solid-Fluid Coupling During Laminar Fluid Flow, *Proceedings of ESF –AMIF International Conference,* Barcelona, 1998.
26. Furmański P., Nonlocal Modeling of Thermal Dispersion for Forced Fluid Flow Through a Porous Medium. *J. of Comp. and Visualization Science*, **3**, 13-17, 2000.
27. Furmański P., Modeling of Transport Phenomena During Solidification of Binary Systems. *Computer Assisted Mech. and Eng*. Sciences, **7**, 391-402, 2000.

6.3 Literatura do rozdziału 4

1. Chorin J. Numerical Solution of Navier-Stokes Equations. *Math. Comp*., **22**: 745-762, 1968.
2. Gresho P.M. On the Theory of Semi-Implicit Projection Methods for Viscous Incompressible Flow and Its Implementation via a Finite Element Method That Also Introduces a Nearly Consistent Mass Matrix. Part 1: Theory. *Numerical Heat Transfer*, *Part A*, **29**: 49-63, 1996.
3. Marchuk G.I., *Methods of Numerical Mathematics*. Springer Verlag, Berlin, 1975.
4. Ramaswamy B., Jue T.C., Akin J.E. Semi-Implicit and Explicit Finite Element Schemes for Coupled Fluid/Thermal Problems. *Int. J. Num. Meth. Eng.*, **34**: 675-692, 1992.
5. Banaszek J., Projection FEM for Liquid-Solid Phase Change Controlled by Convection and Conduction. *Scientific Papers of Kielce University of Technology, Mechanics*, vol.**67**, pp.23-34, 1999.
6. Bennon W.D., F.P. Incropera F.P., A Continuum Model for Momentum, Heat and Spieces Transoprt in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems – I. Model Formulation. *Int.J. Heat Mass Transfer*, **30**: 2161-2170, 1987.
7. Prakash C., Voller V.R., On the Numerical Solution of Continuum Mixture Model Equations Describing Binary Solid-Liquid Phase Change. *Numerical Heat Transfer*, *Part B*, **15**: 171-189, 1989.
8. Felicelli S.D., Heinrich J.C., Poirier D.R., Numerical Model for Dendritic Solidification of Binary Alloys. *Numerical Heat Transfer*, *Part B*, **23**: 461-481, 1993.
9. Voller V.R., Brent A.D., Prakash C., The Modeling of Heat, Mass and Solute Transport in Solidification Systems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **32**: 1719-1731, 1989.
10. Banaszek J. , Furmański P., FEM Analysis of Binary Dilute System Solidification Using the Anisotropy Porous Medium Model of a Mushy Zone. *Computer assisted Mechanics and Engineering Sciences*, vol.**7**, pp.343-362, 2000.
11. Banaszek J., Jaluria Y., Kowalewski T.A., Rebow M., Semi-Implicit FEM Analysis of Natural Convection in Freezing Water. *Numerical Heat Transfer - Part A*, vol.**36**, pp.449-472, 1999.
12. Bennon W.D., Incropera F.P., Numerical Analysis of Binary Solid-Liquid Phase Change Using a Continuum Model. *Numerical Heat Transfer*, vol.**13**, pp.277-296, 1988.
13. Voller V.R., Swaminathan C.R., General Source-Based Method for Solidification Phase Change, *Numerical Heat Transfer - Part B*, vol.**19**, pp.175-189, 1991.
14. Swaminathan C.R., Voller V.R., General Enthalpy Method for Modeling Solidification Processes. *Metallurgical Transactions B*, vol.**23B**, pp.651-664, 1992
15. Voller V.R., Brent A.D., Prakash C., The Modeling of Heat, Mass and Solute Transport in Solidification Systems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol.**32**, No.9, pp1719-1731, 1989.
16. Flemings M.C., *Solidification Processing, Material Science and Engineering Series*, McGraw -Hill Book Company, 1974.
17. NatererG.F., Schneider G.E., Phases Model for Binary-Constituent Solid-Liquid Hhase Transition. Part 1: Numerical method. *Numerical Heat Transfer, Part B*, vol.**28:** 111-126, 1995.
18. Gebhart B., Jaluria Y., Mahajan R.L., Sammakia B., *Buoyancy Induced Flows and Transport.* Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1988.

19. Brent A.D., Voller V.R., Reid K.J., Enthalpy-Porosity Technique for Modeling Convection Diffusion Phase Change: Application to the Melting of Pure Metal. *Numerical Heat Transfer*, vol.**13**, pp.297-318, 1988.
20. Sinha S.K., Sundarajan T., A Variable Property Analysis of Alloy Solidification Using the Anisotropic Porous Medium Approach. *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol.**35**, pp.2865-2877, 1992.
21. Poirier D.R.. Permeability for Flow of Interdendritic Liquid in Columnar-Dendritic Alloys. *Metallurgical Transactions B,* **18B**, pp.245-255, 1987
22. Zienkiewicz O.C. and Taylor R.L., *Finite Element Method. Fourth Edition*, McGraw-Hill Company, London, 1989.
23. Banaszek J., Analiza fizykalnej poprawności modeli elementów skończonych dla zagadnień wymiany ciepła. *Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej*, Warszawa, 1991.
24. Donea J., Giuliani S., Laval H., Time Accurate Solution of Advection Diffusion Problems by Finite Elements. *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng*., vol..**45**, pp.123-145, 1984.
25. Donea J., A Taylor-Galerkin Method for Convective Transport Problems. *Int. J. Num. Meth. Eng.,* vol. **20**, pp.101-119, 1984.
26. Axelsson O., Baker V.A., *Finite Element Solution of Boundary Value Problems*, Academic Press, Orlando, Florida, 1984.
27. Guermond J.L., Quartapelle L., On Stability and Convergence of Projection Methods Based on Pressure Poisson Equation. *Int. J. Num. Meth. Fluids*, vol. **26**, pp1039-1053, 1998.
28. Ramaswamy B., Kawahara M., An Efficient Finite Element Scheme for Incompressible Viscous Fluid Flow. *Indian J. Technology*, vol.**126**, pp.1-13, 1988.
29. Ghia U., Ghia K., Shin C., High-Re Solutions for Incompressible Flow Using the Navier Stokes Equations and Multi-Grid Method. *J. Comput. Phys*., vol.**48**, pp.387-401, 1982.
30. Kohlrausch F., *Praktische Physik, Band 3, 22 Auflage, Table 22203*, p.1692-1693, B.G. Teubner, Stuttgart, 1968.
31. Amhalhel G.A., Furmanski P., Problems of Modeling of Flow and Heat Transfer in Porous Media. *Bulletin of Institute of Heat Engineering*, vol.**85**, pp.55-88, 1997.
32. Furmański P., Heat Conduction in Composites: Homogenization and Macroscopic Behavior. *Applied Mechanics Reviews*, vol.**50**, pp.327-356, 1997.
33. Kamiuto K., Saitoh S., Combined Forced-Convection and Correlated-Radiation Heat Transfer in Cylindrical Patches Beds. *J. Thermophysics and Heat Transfer*, vol.8, pp.119-124, 1994.
34. Swaminathan C.R., Voller V.R., Towards a General Numerical Scheme for Solidification Systems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol.**40**, No 2, pp.2859-2868, 1997.
35. Zeng X., Faghri A., Temperature-Transforming Model for Binary Solid-Liquid Phase-Change Problems. Part I: Mathematical Modeling and Numerical Methodology. *Numerical Heat Transfer , Part B*, vol.**25**, pp.467-480,1994.
36. Voller V.R., A Numerical Scheme for Solidification of an Alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol.**37**, No.3-4, pp. 169-177, 1998