

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

對流效應對雙成分合金固化之影響-固化速率、多重解與形態不穩定研究(2/2) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-180-
執行期間：95年08月01日至96年11月30日
執行單位：國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

計畫主持人：賴君亮

計畫參與人員：碩士班研究生：連俊光

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 12 月 14 日

目 錄

目錄	i
圖號及表號說明	iii
第一章 導論	1
1.1 基本相變化問題	1
1.2 固化現象	2
1.3 對流效應對固化的影響	3
1.4 動態固化效應	4
1.5 多重根現象	5
1.6 研究動機	5
第二章 基本假設、數學模式與相似解	7
2.1 基本假設	7
2.2 統御方程式	7
2.3 無限域固化現象	9
第三章 動態效應對合金固化偏析的影響	14
3.1 擾動方程式	14
3.2 定性分析	18
第四章 數值方法	20
4.1 差分式推導	21
4.2 計算流程	28
4.3 數值方法的結果與討論	30
第五章 數值模型計算結果與討論	33
5.1 動態效應的影響	33
5.2 有限域絕熱液相邊界條件的固化現象	36

5.2.1 有限域絕熱液相邊界條件的固化現象	36
5.2.2 有限域定溫邊界條件的固化現象	38
第六章 由密度引發之對流效應對合金固化的影響	41
6.1 數學模式的建立和解析解	41
6.2 結果與討論	46
第七章 多重根的性質與探討	48
7.1 固液相密度差對多重根的影響	48
7.2 合金物理性質和初始條件對多重根的影響	49
7.3 以數值方法檢測多重根區域	51
第八章 結論	52
參考文獻	53
附錄(A) 擾動邊界條件的推導	57
附錄(B) $\beta < 0$ 的差分式形式	62
符號說明	67
附圖	69



圖(一) 雙元合金的平衡相圖	69
圖(二) 過冷度 $\Delta T = (T_M - T_I)$ 與界面速度 V 的關係圖	69
圖(三) 無限域固化示意圖	70
圖(四) 格點和界面的示意圖	70
圖(五) 數值計算的流程圖	71
圖(六 a、b) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 圖 (a)為固化界面位置和時間的關係圖;圖(b)為界面濃度和時間的關係圖;曲線從下至上分別為。	72
圖(七) 初始條件為 $T_{L\infty} = 10$, $T_{S\infty} = -40$, $C_{L\infty} = 0wt\%$, $C_{S\infty} = 0wt\%$, $\mu = \infty$ 和 $\mu = 33$ 的界面位置和時間的關係圖。	73
圖(八) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $\mu = \infty$ 和 $\mu = 33$ 的界面位置和時間的關係圖。	74
圖(九) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $\mu = \infty$ 和 $\mu = 33$ 的界面濃度和時間的關係圖。	74
圖(十 a、b) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 圖 (a)為有限域絕熱邊界和無限域的界面位置和時間的關係圖;圖(b)	

為有限域和無限域的界面濃度和時間的關係圖。

75

圖(十一) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 固化時間分別為 100、250、500、1000、2000 秒時間的系統溫度和位置的關係圖。

76

圖(十二) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 有限域定溫邊界和無限域的界面位置和時間的關係圖。

77

圖(十三) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的界面濃度和時間的關係圖。

77

圖(十四) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 時間分別為 100、650、1900、15900 秒的系統溫度和位置的關係圖。

78

圖(十五) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 預測有限域定溫邊界固化界面位置式子所畫出來的曲線和有限域定溫邊界的界面位置和時間的曲線。

78

圖(十六) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, 系統長度分別為 10、20、30、40、50cm 的有限域定溫邊界的界面濃度和時間的關係圖。

79

圖(十七) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的有限域定溫邊界的最高界面濃度出現時間和系統長度的關係圖。

79

圖(十八) 固液密度差所引發的對流效應的無限域固化示意圖 80

圖(十九) 初始條件為 $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $\varepsilon = 0$ 和 $\varepsilon = 0.111$ 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。 80

圖(二十) 不同 m 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$; 由上到下 m 分別為 0 、 -0.7 、 -1.5 、 -2.33 、 3.0 。 81

圖(二十一) 初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, D_L 為 3.0×10^{-5} , D_S 分別為 1.0×10^{-9} 、 3.0×10^{-7} 、 3.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} 、 3.0×10^{-5} 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。 81

圖(二十二) 初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, D_S 為 1.0×10^{-9} , D_L 分別為 3.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 3.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 3.0×10^{-4} 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。 82

圖(二十三) 初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty}$ 分別為 0.0 、 0.5 、 1.5 、 2.2 、 $3.0wt\%$ 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。 82

圖(二十四) 初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty}$ 分別為 0.0 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 $2.2wt\%$ 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。 83

圖(二十五 a、b) 初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $T_{L\infty} = 29K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$
，圖(a)和圖(b)粗線的界面濃度分別為 2.1335wt%和 0.807371wt%
的數值計算界面位置和時間的關係曲線。

84



表(一) 鉛錫合金性質表[42,43,45]	30
表(二) 動態效應對界面凝固溫度下降的影響	33
表(三) 有限域定溫邊界的長度和最高界面濃度出現的時間關係	39
表(四) 加入對流效應的鉛錫合金有效熱質擴散係數表	46



第一章 導論

融熔合金的固化研究，不僅是個重要的物理現象，在科技應用也相當廣泛，例如：地球科學的研究、冶金鑄造、晶體成長的技術等等。此外，固化現象所牽涉到的領域也相當廣泛，包括材料科學、固體力學、熱力學、熱傳學、流體力學等等。相關研究的主要目的在於了解固化現象的物理機制，以及固化前後物質結構的改變，因為物質的組成和結構對材料的機械性質有很大的影響。所以在工業上，精準控制固化過程，才能達到改進材料的微結構及機械性質的目的。

1-1 基本相變化問題

處理相變化的問題，最早是由 Stefan 所提出的[1]，故所有有關相變化的問題，都統稱為” Stefan problem”。相變化的過程中，相界位置無法事先預知，只能由統御方程式、邊界條件、界面條件求出，故又稱為移動邊界問題(moving boundary problems)[2]。由於在界面上會牽涉到潛熱的釋放、溶質的偏析(segregation)、相界的移動，使得原本簡單的線性偏微分統御方程式，變成具有非線性邊界條件的複雜問題，故鮮少有解析解的存在。科學界最常處理的相變化主要有三類：(a) 固相的相變化、(b) 氣相凝結、(c) 固化現象。

(a) 固相的相變化：固體合金成份大多有兩種以上，成分間會形成不同的金屬構造，不同的構造即為不同的相，雖然組成相似，但機械性質卻不同；可藉由熱處理等加工方法，將原本的相轉換成另一個相[3]，廣泛應用在現今的冶煉技術。

(b) 氣相凝結：氣相物質釋放潛熱，轉換成液相，稱為凝結(condensation)。氣

體溫度降到液化溫度時，通常不會開始凝結，而形成過冷氣體，此時會開始液滴成核(nucleation)[4]，之後液滴才會成長，並凝結成液體；凝結現象在科學和工業界中應用相當廣泛，諸如大氣科學、冷凍空調、蒸汽渦輪機等。

(c) 固化現象：本研究為合金固化的研究，固化基本現象將在下一節介紹。

1-2 固化現象

固化問題基本上可分成兩種：純物質固化和合金固化。相較於合金，純物質固化在數學上處理比較簡單，但是解析解(analytical solution)仍只存在於簡單的一維固化問題[5,6,7]，複雜的一維或是二維以上的固化現象，往往只能藉助於數值方法。雖然藉由純物質的固化研究，可探討出許多固化的基本物理現象，如鑄模溫度變化對熔液固化界面成長的影響[6,7]、簡單預測 ERS 系統的固化現象[8]等，但金屬的機械性質主要取決於溶質成分，以純物質作為研究的介質，應用範圍較狹隘。

自然界或工業界中大部分要處理的問題都是混合物或合金，如海水凝固、熔岩固化、合金鑄造等。相對於純物質的固化是發生在固定的凝固溫度，合金固化則取決於界面濃度，由圖(一)看出；當熔液的界面濃度為 C_{Li} ，固化溫度為 T_i ，相對應的界面固相濃度為 C_{Si} ，若 C_{Si} 小於 C_{Li} ，固化時會使部分溶質從固相中析出，使液相界面濃度些微上升，形成一個溶質富有區(solute-rich layer)，後續的固化將發生在較低的溫度(小於 T_i)，於是導致合金的固化現象是發生在一個溫度範圍內，此即為合金的偏析固化現象。在溶質富有區內，溶質濃度偏高，若是液相界面溫度梯度低於液相界面溶質梯度，則會產生成份過冷(constitutional supercooling)現象，造成此區域的型態不穩定(morphological

instability)[9,10,11]，而使界面長出樹枝狀結構(dendrites)[11]，且在微觀上，成分過冷區域容易發生成核(nucleation)，進而在固化界面處產生泥狀區(mushy zone)。泥狀區為高濃度的溶質、晶核、微結構所組成，其性質有別於固液兩相，故許多文獻都會對此區域另做討論[12,13, 14,15]；泥狀區存在許多樹枝狀結構(dendrites)所造成的微流道與孔隙，微小的晶核和高濃度液體可在空隙或微流道內緩慢流動，故可視為多孔物質(porous material)；一般來說，金屬的熱擴散係數非常大，故泥狀區內的熱傳現象主要是以傳導(conduction)為主，對流(convection)傳熱較不顯著，但是因為溶質擴散係數非常小，所以溶質是以對流為主要傳輸機制[16]。

1-3 對流效應對固化的影響

固相區的熱質傳輸只有單純傳導作用，但液相區除了傳導，對流亦是熱質傳輸的主要效應。有許多實驗和理論顯示，自然對流除了改變界面形狀[17,18, 19]、系統的溫度和濃度場以外，還會影響微觀界面上的樹枝狀結構和微流道的特性[20,21,22,23,24]。若不考慮強制對流效應(攪拌熔液等)，導致固化的自然對流的主要原因為：溫度梯度、溶質梯度、固液相密度差。物質的密度會隨著溫度和溶質濃度的不同而改變，所以溫度和濃度梯度會在液相區內引發浮力效應而流動；固液密度差亦會在固化時，造成熔液流向或流離界面的趨勢，若是固相密度大於液相，則熔液會往界面方向移動(shrinkage induced solidification)；工業上，處理較多金屬固化的問題，大部分的金屬的 Prandtl number 非常小，使得以往的固化問題研究，大多簡化成熱傳導問題來處理，實際上，對流效應對於材料結構和成分，具有相當程度的影響，但若要深入探討對流效應對合金固化的影響，將使系統擴展到二維或三維，使得整個固化現象變的相當複雜而難以處理。本文主要是探討合金一維固化的偏析現象，故只分析固液密度差所造成的熔

液對流對固化的影響。由於物質固相和液相的密度通常差異不大，傳統上處理 Stefan Problem 都會忽略相變化所導致的對流效應，但有研究顯示固液密度差所導致的對流，使界面成長速率改變，且會導致氣泡在熔液的流動，影響金屬的機械性質[25]。藉由適度的空間和時間的變數轉換，可以將原本密度差所導致的對流效應，轉換成沒有對流項的統御方程式[26]，即傳統的一維固化問題。本文擬採取這種方法來討論對流效應的影響。

1-4 動態效應(kinetic effect)對固化的影響

固化速率尚取決於界面溫度的過冷度(degree of undercooling)。假設界面溫度為 T_I ，合金的凝固溫度為 $T_M + mC_{LI}$ ， m 為液化線斜率(liquidus slope)。當 $T_I = T_M + mC_{LI}$ 時，界面處於動力平衡(dynamic equilibrium)，換句話說，分子黏附於表面和脫離表面的速率相同；當 $T_I < T_M + mC_{LI}$ ，界面分子間的鍵結力變的更強，固化的速率隨之增加，增加量大致為 $\Delta T = (T_M + mC_{LI} - T_I)$ 的函數。然而當 ΔT 變得更大時，液相分子的運動又會變得遲滯，因而導致固化速率下降[27]，如圖(二)所示。

動態固化效應並非單純的由界面的過冷度就可以決定，要考慮的因素其實很多，是個相當複雜的關係式[28]。且液相會依照晶格排列凝結成固相，因此固化界面存在方向性，而動態效應對於不同方向的影響亦不同，由[29,30]的報告，動態效應越強的方向，越不容易發生型態不穩定。但本文為一維系統，不考慮界面的方向性。且為了簡化起見，採用如圖(二)的模型。當界面的過冷度不大時，可以採用以下的近似式：

$$V = \mu(T_M + mC_{LI} - T_I); \quad \mu > 0$$

其中 μ 為動態效應係數(kinetic coefficient)。受到動態效應的影響，界面溫度會低

於平衡溫度 T_M ，稱之為動態過冷效應(the effect of kinetic undercooling)，此時界面溫度為：

$$T_I = T_M + mC_L - \mu^{-1}V$$

本文以此界面溫度探討動態效應對溶質偏析效應的影響。

1-5 多重根現象

早在 1970 年，D. E. Coates 等人發現在等溫三元合金(isothermal ternary alloy)的相變化過程中[31]，雙相質傳偶(two-phase diffusion couple)存在著多重根(multiple roots)，而 P. Maugis [32]更進一步的描述多重根的現象，相變化也因為多重根的關係，而存在多種路徑。接著 S. R. Coriell 等人發現二元合金(binary alloy)[33]的相變化，亦存在多重根現象。而 S. R. Coriell 等人在[33]所做的結論：多重根發生的原因可能和 $t = 0$ 時，固液相的溫度、濃度場不連續的情形有關，也就是說 $t = 0$ 時，兩相處於不平衡狀態，當傳輸現象發生時($t > 0$)，為了要在瞬間使界面的溫度、濃度場平衡，所以才發展出 similarity solution，而這種解可能會包含不只一種情況滿足統御方程式，這就是多重解(multiple similarity solutions)的來源，為了釐清這種現象，在剛固化發生的瞬間，考慮界面動力效應(interface kinetics)，如此打破固液界面平衡[34]，使初始固化速率是有限的，結果發現只有一個根符合物理現象。本文則進一步加入對流效應，並輔以數值方法來驗證多重根發生的區域，是否如[33,34]所預測的結果。

1-6 研究動機

合金固化現象不僅需要考慮熱傳方程式，尚需考慮溶質傳輸現象和適合偏析固化的條件，分析上比純物質的固化困難許多，且合金性質大多為溫度、濃度、

甚至界面成長速度[35]等的函數，使數學模式更加的非線性化。為了簡化數學模式，將物質性質設為常數，忽略泥狀區，以簡單的固液兩相來模擬雙合金的固化，並以數值方法輔助研究。本文著重在雙合金固化的偏析效應，以往固化問題大多沒有考慮到動態效應對於固化的影響，且存在解析解的雙元合金固化大多侷限於無限域、半無限域或質傳擴散係數為無限大的的特殊狀況[14,24,33]，鮮少對於有限區域的雙合金固化問題作理論研究。然而工業上的應用，大多為有限厚度的冶金鑄造，邊界效應必定對固化後的金屬成分影響甚鉅，進而改變材料的機械性質，故有必要研究討論。

此外，最常採用的簡化物理模式為無限域中，一維的平面固化現象，這在過去已經有充分的研究，相似解(similarity solution)的存在更確立了固化界面的成長和時間的關係($\propto \sqrt{t}$)，然而這麼一個簡化的問題，卻依然存在以下三個未能令人信服且未解決的疑點：

- (1) 無偏析現象的存在。
- (2) 固化界面的成長存在多重(三重)解。
- (3) 只存在動力不穩定(dynamic instability)而無型態不穩定(morphological instability)。

雖然上述問題看似純學術上的探討，然而若能確實解答以上疑點，才能夠真正的了解雙元合金的固化機制，也才能提供工業界更多資訊。此外，過去固化問題的研究，皆忽略了固液兩相所引發的對流效應，此效應雖然微小，但忽略它的存在有可能在數學上增加了解的自由度，也可能是導致多重根存在的原因，因此本文將進一步加以探討。

第二章 基本假設、數學模式與相似解

2-1 基本假設

固化本身是個相當複雜的物理現象，若是將所有的因素考慮進來，研究將會變得難以進行，主要的物理現象也不容易突顯出來，所以在研究之前，需先要做以下的基本假設，使之能合理的簡化數學模式，又能清晰的顯現物理意義。本文所做的基本假設如下：

1. 液相區為不可壓縮之流體。
2. 不考慮重力和伴隨的浮力效應。
3. 固化界面為一平面，僅考慮一維的質、熱傳輸現象。
4. 所有物理性質(如熱擴散係數或質傳係數等等)，皆為常數，不隨溫度或濃度而改變。

2-2 統御方程式

本文考慮的物理模式為：有一不可壓縮之二元合金熔液充滿在 $x > 0$ 空間中，熔液的初始溫度和初始濃度分別為 $T_L(x,0) = T_{L\infty}$ 和 $C_L(x,0) = C_{L\infty}$ 。固化發生時，固相和液相會被固化界面區分；假設固化界面為一個平面，往 $x > 0$ 方向成長，位置以 $S(t)$ 表示，移動速度為 $dS(t)/dt$ ，均為時間的函數。本文分別以下標 S 和 L 分別代表固相和液相的物理性質。所採用的座標系統與簡化物理模式如圖(三)所示。

不考慮由固液相密度差所引發的對流效應時，統御方程式為簡單的擴散方程式：

(I) 固相區：

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \quad (1a)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (1b)$$

(II) 液相區：

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \quad (1c)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (1d)$$

其中 T 為系統溫度，C 為系統濃度，t 為時間，x 為系統位置， α 為熱擴散係數，D 為溶質擴散係數。



固化界面為移動邊界，在邊界上會牽涉到潛熱 (latent heat L_v) 的釋放和溶質的分離 (segregation)。此外，固化界面的溫度不僅會受到溶質濃度的影響，也會受到到表面張力和動態固化效應的影響。茲將界面條件表示如下：

$$L_v \frac{dS(t)}{dt} = K_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} - K_L \left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} \quad (2a)$$

$$(1-k) C_{Ll}(t) \frac{dS(t)}{dt} = D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} - D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} \quad (2b)$$

$$T_s \Big|_{x=S(t)} = T_L \Big|_{x=S(t)} = T_M + m C_{Ll}(t) + \Gamma T_M \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \right) - \frac{V}{\mu} \quad (2c)$$

$$C_L \Big|_{x=S(t)} = C_{Ll}(t) \quad (2d)$$

$$C_s \Big|_{x=S(t)} = k C_{Ll}(t) \quad (2e)$$

其中 $V = dS(t)/dt$ 為界面移動速度； C_{LI} 為界面濃度； K 為熱傳導係數； k 為分離係數(segregation coefficient)； m 為液化線斜率(liquidus slope)； Γ 為表面張力； $\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)$ 為界面的曲率； μ 為動態效應係數(kinetic coefficient)。(2c)

為加入表面張力和動態效應(kinetic effect)的非平衡界面條件(dynamic nonequilibrium)。表面張力和動態效應通常都很小，因此(2c)可簡化成：

$$T_S|_{x=S(t)} = T_L|_{x=S(t)} = T_M + mC_{LI} \quad (2f)$$

本文在求得解析解的過程，就是利用(2f)的條件。

2-3 無限域的固化現象

圖(三)為無限域固化的示意圖，統御方程式和界面條件分別如 (1a) - (1d)、(2a) - (2f)，假設在 $t = 0$ 時， $x < 0$ 為半無限域的固態雙元合金， $x > 0$ 為半無限域的液態雙元合金，其初始及邊界條件如下所示：

初始條件：

$$t = 0 ; T_S(x, 0) = T_{S\infty} , C_S(x, 0) = C_{S\infty} \quad (3a)$$

$$t = 0 ; T_L(x, 0) = T_{L\infty} , C_L(x, 0) = C_{L\infty} \quad (3b)$$

邊界條件：

$$x \rightarrow -\infty ; T_S|_{x \rightarrow -\infty} = T_{S\infty} , C_S|_{x \rightarrow -\infty} = C_{S\infty} \quad (3c)$$

$$x \rightarrow \infty ; T_L|_{x \rightarrow \infty} = T_{L\infty} , C_L|_{x \rightarrow \infty} = C_{L\infty} \quad (3d)$$

在 $t > 0$ 的瞬間，固相區和液相區接觸，固化開始發生，假設固化界面為一平面，固化過程皆處於動力平衡(dynamic equilibrium) $\mu \rightarrow \infty$ ，同時忽略表面張力，此時可解得相似解(similarity solution)[4]： $T_s(x,t)$ 、 $C_s(x,t)$ 、 $T_L(x,t)$ 、 $C_L(x,t)$ ，但尚餘兩個未知數，即界面液相濃度 $C_{Ll}(t)$ 和界面速度 $S(t) = \lambda\sqrt{t}$ ，其中 λ 為固化界面成長係數(parabolic growth rate constant)；這兩個未知數可由界面條件(2a)和(2b)求得。

計算過程如下：

令一個相似變數(similarity variable)：

$$\eta = x/\sqrt{t}$$

利用此變數將統御方程式轉換成常微分方程式：

$$\frac{d^2T_s}{d\eta^2} + \frac{\eta}{2\alpha_s} \frac{dT_s}{d\eta} = 0$$



於是可求得相似解：

$$\text{Exp}\left(\int \frac{\eta}{2\alpha_s} d\eta\right) \frac{d^2T_s}{d\eta^2} + \frac{\eta}{2\alpha_s} \text{Exp}\left(\int \frac{\eta}{2\alpha_s} d\eta\right) \frac{dT_s}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left[\text{Exp}\left(\frac{\eta^2}{4\alpha_s}\right) \frac{dT_s}{d\eta} \right] = 0$$

$$\frac{dT_s}{d\eta} = A \text{Exp}\left(-\frac{\eta^2}{4\alpha_s}\right)$$

$$T_s = A \text{Erf}\left(\frac{\eta}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) + B$$

配合邊界條件：

$$\begin{cases} x \rightarrow -\infty : T_s|_{x \rightarrow -\infty} = T_{S\infty} \\ \eta = \lambda : T_s = T_M + mC_{Ll} \end{cases}$$

解得：

$$T_S = T_{S\infty} + (T_M + mC_{LI} - T_{S\infty}) \frac{\operatorname{Erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right)}{\operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right)} \quad (4a)$$

，同理：

$$C_S = C_{S\infty} + (kC_{LI} - C_{S\infty}) \frac{\operatorname{Erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right)}{\operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right)} \quad (4b)$$

$$T_L = T_{L\infty} + (T_M + mC_{LI} - T_{L\infty}) \frac{\operatorname{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_L t}}\right)}{\operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right)} \quad (4c)$$

$$C_L = C_{L\infty} + (C_{LI} - C_{L\infty}) \frac{\operatorname{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_L t}}\right)}{\operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right)} \quad (4d)$$

界面位置為 $S(t) = \lambda\sqrt{t}$ ，界面速度 $\frac{dS(t)}{dt} = \frac{\lambda}{2\sqrt{t}}$ ，將(4a)-(4d)在 $x=S(t)$ 處對 x

取微分可得：

$$\left. \frac{\partial T_S}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = \frac{(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_s t} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = -\frac{(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_L t} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_L}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = \frac{(kC_{LI} - C_{S\infty})}{\sqrt{\pi D_s t} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = -\frac{(C_{LI} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi D_L t} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_L}\right)}$$

將以上方程式代入(2a)和(2b)：

$$\frac{L_v \lambda}{2} = \frac{K_s (T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)} + \frac{K_L (T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_L}\right)} \quad (5a)$$

$$\frac{(1-k)C_{LI}\lambda}{2} = \frac{\sqrt{D_s} (kC_{LI} - C_{S\infty})}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)} + \frac{\sqrt{D_L} (C_{LI} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_L}\right)} \quad (5b)$$

由(5a)和(5b)可聯立解得 C_{LI} 和 λ 。

若為純物質的固化現象，只需除去所有的濃度項即可。解析解為：

$$T_S = T_{S\infty} + (T_M - T_{S\infty}) \frac{\operatorname{Erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right)}{\operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right)} \quad (6a)$$

$$T_L = T_{L\infty} + (T_M - T_{L\infty}) \frac{\text{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_L t}}\right)}{\text{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right)} \quad (6c)$$

固化界面成長係數 λ 則可由以下的關係式求得：

$$\frac{L_v \lambda}{2} = \frac{K_s (T_M - T_{S\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_s} \text{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \text{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)} + \frac{K_L (T_M - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_L} \text{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right) \text{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_L}\right)} \quad (7)$$

本文雖然旨在探討一維合金的固化現象，但是由於考慮到動態效應和有限域邊界的影響，導致簡化後的統御方程式仍然不存在解析解，此時需藉助於數值方法。本文所採用的數值方法將於第四章介紹，而本節所求得的相似解則做為數值計算的比較基準，探討動態效應及有限域的邊界效應對固化現象的影響。

第三章 動態效應對合金固化偏析的影響

本節以第二章所求得到的相似解為基礎，探討動態效應對二元合金固化現象的影響。

3-1 擾動方程式

相似解之所以會存在，其中原因之一是因為在一維的固化過程中，忽略了動態固化效應。但是當快速冷卻現象發生時，就要將動態效應(kinetic effect)考慮在其中：

$$T_{Li} = T_{Si} = T_M + mC_{Li} - V/\mu \quad (8)$$

由於動態效應只有在 $0 < t \ll 1$ 的起始時間內才非常顯著，隨著固化的進行，動態效應就越小，且遞減的非常快速。因此，將 V/μ 視為一微擾量，並將所有的變數，以下列的修正式來表示，以方便探討動態效應對固化速率和偏析的影響。

即令：

$$T_i(x,t) = T_i^0(x,t) + T_i^1(x,t) \quad (9a)$$

$$C_i(x,t) = C_i^0(x,t) + C_i^1(x,t) \quad ; i = S, L \quad (9b)$$

$$S(t) = S^0(t) + S^1(t) \quad (9c)$$

$$V(t) = \frac{dS(t)}{dt} = \frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt} \quad (9d)$$

其中右上標”⁰”為第零階(zeroth-order)，暫不考慮動態效應的解；右上標”

¹”為第一階(first-order)，受動態效應 V/μ 影響的微擾解。

而界面條件可改寫成如下所示：

$$L_v \left[\frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt} \right] = \left[K_s \frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial x} - K_L \frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x} + K_s \frac{\partial T_s^1(x,t)}{\partial x} - K_L \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x} \right]_{x=S(t)} \quad (10a)$$

$$\left(C_L|_{S(t)} - C_s|_{S(t)} \right) \left(\frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt} \right) = \left[D_s \frac{\partial C_s^0(x,t)}{\partial x} - D_L \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x} + D_s \frac{\partial C_s^1(x,t)}{\partial x} - D_L \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x} \right]_{x=S(t)} \quad (10b)$$

$$T_s = T_L = T_M + m C_L(x,t) \Big|_{x=S(t)} - \frac{dS(t)}{dt} / \mu \quad (10c)$$

$$C_s = k C_L(x,t) \Big|_{x=S(t)} \quad (10d)$$

$$C_L = C_L(x,t) \Big|_{x=S(t)} \quad (10e)$$

將式子(9)代入式子(1)(2)(3)，則可拆解成 zeroth-order 和 first-order 的統御方程式和邊界條件。zeroth-order 的方程式及邊界條件如下所表示：

固相區：

$$\frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s^0(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_s^0(x,t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s^0(x,t)}{\partial x^2}$$

液相區：

$$\frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L^0(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 C_L^0(x,t)}{\partial x^2}$$

邊界條件：

$$x \rightarrow -\infty \begin{cases} \lim_{x \rightarrow -\infty} T_S^0(x, t) = T_{S\infty} \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} C_S^0(x, t) = C_{S\infty} \end{cases}$$

$$x \rightarrow \infty \begin{cases} \lim_{x \rightarrow \infty} T_L^0(x, t) = T_{L\infty} \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_L^0(x, t) = C_{L\infty} \end{cases}$$

界面條件：

$$T_{Sl}^0 = T_{Ll}^0 = T_M + mC_{Ll}^0$$

$$C_L = C_{Ll}^0$$

$$C_S = kC_{Ll}^0$$

$$L_v \frac{dS^0}{dt} = K_s \frac{\partial T_s^0}{\partial x} - K_L \frac{\partial T_L^0}{\partial x}$$

$$(1-k)C_{Ll}^0 \frac{dS^0}{dt} = D_s \frac{\partial C_s^0}{\partial x} - D_L \frac{\partial C_L^0}{\partial x}$$

亦即為不考慮動態效應的方程式和邊界條件。其解正如上一章求得的相似解。

First-order 的方程式和邊界條件為：

固相區：

$$\frac{\partial T_s^1(x, t)}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s^1(x, t)}{\partial x^2} \quad (11a)$$

$$\frac{\partial C_s^1(x, t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s^1(x, t)}{\partial x^2} \quad (11b)$$

液相區：

$$\frac{\partial T_L^1(x, t)}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L^1(x, t)}{\partial x^2} \quad (11c)$$

$$\frac{\partial C_L^1(x, t)}{\partial t} = \alpha_L \frac{\partial^2 C_L^1(x, t)}{\partial x^2} \quad (11d)$$

邊界條件：

$$x \rightarrow -\infty \begin{cases} \lim_{x \rightarrow -\infty} T_s^1(x, t) = 0 \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} C_s^1(x, t) = 0 \end{cases} \quad (12e)$$

$$x \rightarrow \infty \begin{cases} \lim_{x \rightarrow \infty} T_L^1(x, t) = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_L^1(x, t) = 0 \end{cases} \quad (12f)$$

將 T_s^0 、 T_L^0 、 C_s^0 、 C_L^0 、 $S^0(t)$ 代入(10)，並將高階項忽略整理得 first-order 的界面條件(詳細推導過程請參照附錄(A))：

$$L_v \frac{dS^1(t)}{dt} = K_s \left. \frac{\partial T_s^1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} - K_L \left. \frac{\partial T_L^1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} - B_1 \frac{S^1(t)}{t} \quad (13a)$$

$$(1-k) \frac{\lambda}{2\sqrt{t}} C_L^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} + (1-k) C_{LI}^0 \frac{dS^1(t)}{dt} \\ = D_s \left. \frac{\partial C_s^1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} - D_L \left. \frac{\partial C_L^1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} - B_2 \frac{S^1(t)}{t} \quad (13b)$$

$$T_L^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} = m C_L^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} - \frac{\lambda}{2\mu\sqrt{t}} B_3 \frac{S^1(t)}{\sqrt{t}} \quad (13c)$$

$$T_s^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} = T_L^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} - B_4 \frac{S^1(t)}{\sqrt{t}} \quad (13d)$$

$$C_s^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} = k C_L^1(x, t) \Big|_{x=S^0(t)} - B_5 \frac{S^1(t)}{\sqrt{t}} \quad (13e)$$

其中 B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 均為常數：

$$B_1 = \frac{K_s \lambda (T_M + m C_{LI} - T_{S\infty})}{2\alpha_s \sqrt{\pi\alpha_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)} + \frac{K_L \lambda (T_M + m C_{LI} - T_{L\infty})}{2\alpha_L \sqrt{\pi\alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_L}\right)}$$

$$B_2 = \left[\frac{\lambda(kC_{LI} - C_{S\infty})}{2\sqrt{\pi D_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)} + \frac{\lambda k(C_{LI} - C_{L\infty})}{2\sqrt{\pi D_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_L}\right)} \right]$$

$$B_3 = \left[\frac{m(C_{LI} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi D_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_L}\right)} - \frac{(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_L}\right)} \right]$$

$$B_4 = \left[\frac{(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_L}\right)} + \frac{(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{\sqrt{\pi \alpha_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)} \right]$$

$$B_5 = \left[\frac{(kC_{LI} - C_{S\infty})}{\sqrt{\pi D_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)} + \frac{k(C_{LI} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi D_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_L}\right)} \right]$$

由(11)和(12)可解出動態效應對固化的擾動量，但由於數學式子過於複雜，求解不易，故本文對此只做定性分析。

3-2 定性分析

(A) 微小時間尺度效應(Short Time Solution)：

由(11)(12)(13)式可知，動態效應在固化起始的短時間內十分顯著，改變了

原本的平衡關係式，相似解因而不復存在，導致界面成長速率改變，界面溶質析出速率和溶質擴散速率也隨著改變，於是產生偏析效應；下一章，將以數值方法定量分析動態效應對界面成長和溶質偏析的影響。

(B) 長時間尺度效應(Long Time Solution)：

若是固化發生很長一段時間， $t \gg 0$ ，界面條件可簡化成：

$$L_v \frac{dS^1(t)}{dt} \approx K_s \left. \frac{\partial T_s^1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} - K_L \left. \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} \quad (14a)$$

$$(1-k)C_{Li}^0 \frac{dS^1(t)}{dt} \approx D_s \left. \frac{\partial C_s^1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} - D_L \left. \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=S^0(t)} \quad (14b)$$

$$T_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} \approx m C_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} \quad (14c)$$

$$T_s^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} \approx T_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} \quad (14d)$$

$$C_s^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} \approx k C_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} \quad (14e)$$

配合擾動項的統御方程式和式子(12)，可解出當 $t \gg 0$ 時：

$$S^1(t) \approx \delta \quad (15a)$$

$$T_s^1(x,t) \approx 0 \quad (15b)$$

$$T_L^1(x,t) \approx 0 \quad (15c)$$

$$C_s^1(x,t) \approx 0 \quad (15d)$$

$$C_L^1(x,t) \approx 0 \quad (15e)$$

也就是說，即使考慮動態效應，最後的解仍會收斂到相似解的結果。不過由於動態效應的影響，會導致界面位置和無動態效應的結果相差一個微小常數值 δ 。

第四章 數值方法

文獻上有許多介紹固化的數值方法[37]，但是常用的數值方法，有以下二種模式。

(a) 熱焓模式：

以熱焓或溫度作為獨立變數[38]，將物質的潛熱當作熱焓一部分，如此可將整個系統當作單一相處理，而不必考慮到固液界面能量守恆方程式。此模式的優點在於：不必追蹤固液界面的移動位置，因此在數學處理上較簡單。當相變化發生在格點間時，可根據熱焓模式計算格點內液體與固體的比例，求出固化界面的位置。此模式的缺點在於：將固化界面所在格點區間的溫度分佈設為線性，易造成誤差。

Voller 等人進一步提出 enthalpy porosity 的方法[39,40,41,42]，此法是根據熱焓模式所改良的方法：假設發生相變化的控制體積(control volume)，是由孔狀物質(porous material)構成，物質穿透性(porosity)為熱焓的函數，流體在孔狀物的流動可由 Darcy' s Law 求出，加上液相區的 Navier-Stokes' Equation，如此就可將系統的流動狀況連續起來；此法可模擬泥狀區的現象。

(b) 連續追蹤相界模式：

W. D. Murray 和 F. Landis[43]最早將固化系統分區計算，精確計算出界面位置在格點間的相對位置，Rao 和 Sastri [44]等人進一步提出連續追蹤相界方法。此法將系統分成三個區域：遠離相界區、鄰近相界區、界面；遠

離相界區為一般統御方程式的差分式；鄰近相界區為符合相界所改良統御方程式的差分式；界面則由界面條件的差分式連接固相區和液相區；如此可在每一個計算時間點，持續追蹤相界位置，且更精準計算界面溫度梯度的不連續和鄰近界面的溫度場變化。

本研究由於牽涉到固化界面的移動，界面上有能量的釋放和溶質的析出。為了更精準計算界面的物理量，且不考慮泥狀區，本文擬採用連續追蹤相界模式，將系統區域分成三部份：(a)遠離相界區域、(b)鄰近相界區域、(c)界面，同時加入溶質傳輸和動態效應，並結合 S. V. Patanka[45]的數值方法計算一維合金固化；由於計算系統中，熱擴散和溶質擴散係數差異極大，導致傳統數值格點取法會造成計算的誤差，故本文將計算熱傳和質傳的格點分開計算，提高合金的溶質傳輸計算精度，並以解析解的結果作為比較。



4-1 差分式推導

差分式是採用格點分率推算出來的。首先，選出離固化界面最近的格點，並令此格點編號為P，如圖(四)所示。以此格點為基準，決定格點分率 β ；若是固化界面大於P點，則格點分率 β 為正；反之則為負；格點分率的大小範圍為：

$$-0.5 < \beta \leq 0.5$$

由於每個格點大小並不相同，所以在 $\beta > 0$ 和 $\beta < 0$ 的情況，差分式會有所不同。以下推導 $\beta > 0$ 的差分式。

(a) 遠離相界區域為一般統御方程式的差分式[39]：

$$\begin{aligned}
& \frac{f}{\Delta x_i} T_{i-1}|_j - \left[\frac{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}}{2\alpha\Delta t_j} + f \frac{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}}{\Delta x_{i+1}\Delta x_i} \right] T_i|_j + \frac{f}{\Delta x_{i+1}} T_{i+1}|_j \\
& = -\frac{(1-f)}{\Delta x_i} T_{i-1}|_{j-1} + \left[(1-f) \frac{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}}{\Delta x_{i+1}\Delta x_i} - \frac{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}}{2\alpha\Delta t_j} \right] T_i|_{j-1} - \frac{(1-f)}{\Delta x_{i+1}} T_{i+1}|_{j-1}
\end{aligned} \tag{16}$$

其中， f 為權重係數(weighting factor)，大小為 $0 \leq f \leq 1$ ， Δx_i 為第 i 個格點間距大小值， $T_i|_j$ 為現在時間點 j 待求的第 i 個格點的溫度， $T_i|_{j-1}$ 為過去時間點 $j-1$ 已知的第 i 個格點的溫度。

(b) 鄰近界面的統御差分式則略有不同，推導如下：

由泰勒展開式，推導鄰近界面液相區的溫度變化差分式：

$$T_{p+2} = T_{p+1} + \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{p+1} \Delta x_{p+2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{p+1} \frac{\Delta x_{p+2}^2}{2} + O(\Delta x^3) \tag{17}$$

$$T_L(x, t)|_I = T_{p+1} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{p+1} (1-\beta)\Delta x_{p+1} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{p+1} \frac{[(1-\beta)\Delta x_{p+1}]^2}{2} + O(\Delta x^3) \tag{18}$$

將(17)× $[(1-\beta)\Delta x_{p+1}]^2$ - (18)× Δx_{p+2}^2 得：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{p+1} &= -\frac{\Delta x_{p+2}}{(1-\beta)\Delta x_{p+1} [\Delta x_{p+2} + (1-\beta)\Delta x_{p+1}]} T_L(x, t)|_I \\
&+ \frac{\Delta x_{p+2} - (1-\beta)\Delta x_{p+1}}{(1-\beta)\Delta x_{p+1}\Delta x_{p+2}} T_{p+1} + \frac{(1-\beta)\Delta x_{p+1}}{\Delta x_{p+2} [\Delta x_{p+2} + (1-\beta)\Delta x_{p+1}]} T_{p+2} + O(\Delta x^2)
\end{aligned} \tag{19}$$

將(17)× $(1-\beta)\Delta x_{p+1}$ + (18)× Δx_{p+2} 得：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{p+1} &= \frac{2}{(1-\beta)\Delta x_{p+1} [\Delta x_{p+2} + (1-\beta)\Delta x_{p+1}]} T_L(x, t)|_I \\
&- \frac{2}{(1-\beta)\Delta x_{p+1}\Delta x_{p+2}} T_{p+1} + \frac{2}{\Delta x_{p+2} [(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} T_{p+2} + O(\Delta x)
\end{aligned} \tag{20}$$

同理，推導鄰近界面固相區的溫度變化差分式：

$$T_{P-2} = T_{P-1} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P-1} \Delta x_{P-1} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P-1} \frac{\Delta x_{P-1}^2}{2} + O(\Delta x^3) \quad (21)$$

$$T_S(x,t) \Big|_I = T_{P-1} + \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P-1} (\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P-1} \frac{(\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)^2}{2} + O(\Delta x^3) \quad (22)$$

將(21)×(βΔx_{P+1} + Δx_P)² - (22)×Δx_{P-1}²得：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P-1} &= - \frac{(\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)}{\Delta x_{P-1} [\Delta x_{P-1} + (\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)]} T_{P-2} - \frac{[\Delta x_{P-1} - (\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)]}{\Delta x_{P-1} (\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)} T_{P-1} \\ &+ \frac{\Delta x_{P-1}}{(\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P) [\Delta x_{P-1} + (\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)]} T_S(x,t) \Big|_I + O(\Delta x^2) \end{aligned} \quad (23)$$

將(21)×(βΔx_{P+1} + Δx_P) + (22)×Δx_{P-1}得：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P-1} &= \frac{2}{\Delta x_{P-1} [(\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P) + \Delta x_{P-1}]} T_{P-2} - \frac{2}{\Delta x_{P-1} (\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P)} T_{P-1} \\ &+ \frac{2}{(\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P) [(\beta \Delta x_{P+1} + \Delta x_P) + \Delta x_{P-1}]} T_S(x,t) \Big|_I + O(\Delta x) \end{aligned} \quad (24)$$

將(20)代入(1c)，求得鄰近液相區的差分統御方程式為：

$$\begin{aligned} &\frac{2f\alpha}{(1-\beta_j)\Delta x_{P+1} [\Delta x_{P+2} + (1-\beta_j)\Delta x_{P+1}]} T_L(x,t_j) \Big|_I \\ &- \left[\frac{1}{\Delta t_j} + \frac{2f\alpha}{(1-\beta_j)\Delta x_{P+1}\Delta x_{P+2}} \right] T_{P+1} \Big|_j + \frac{2f\alpha}{\Delta x_{P+2} [(1-\beta_j)\Delta x_{P+1} + \Delta x_{P+2}]} T_{P+2} \Big|_j \\ &= \\ &- \frac{2(1-f)\alpha}{(1-\beta)\Delta x_{P+1} [\Delta x_{P+2} + (1-\beta)\Delta x_{P+1}]} T_L(x,t_{j-1}) \Big|_I \\ &+ \left[\frac{2(1-f)\alpha}{(1-\beta)\Delta x_{P+1}\Delta x_{P+2}} - \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{P+1} \Big|_{j-1} - \frac{2(1-f)\alpha}{\Delta x_{P+2} [(1-\beta)\Delta x_{P+1} + \Delta x_{P+2}]} T_{P+2} \Big|_{j-1} \end{aligned} \quad (25)$$

同理，鄰近固相區的差分統御方程式可藉由(24)求得：

$$\begin{aligned}
& \frac{2f\alpha}{\Delta x_{p-1} \left[(\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) + \Delta x_{p-1} \right]} T_{P-2}|_j - \left[\frac{2f\alpha}{\Delta x_{p-1} (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} + \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{P-1}|_j \\
& + \frac{2f\alpha}{(\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) \left[(\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) + \Delta x_{p-1} \right]} T_S(x, t_j)|_I \\
& = \\
& - \frac{2(1-f)\alpha}{\Delta x_{p-1} \left[(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) + \Delta x_{p-1} \right]} T_{P-2}|_{j-1} + \left[\frac{2(1-f)\alpha}{\Delta x_{p-1} (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} - \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{P-1}|_{j-1} \\
& - \frac{2(1-f)\alpha}{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) \left[(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) + \Delta x_{p-1} \right]} T_S(x, t_{j-1})|_I
\end{aligned} \tag{26}$$

(c) 以下標 I 表示界面上的物理量，推導液相區界面的溫度梯度差分式：

$$T_{P+1} = T_L(x, t)|_I + \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I (1-\beta)\Delta x_{p+1} + \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I \frac{[(1-\beta)\Delta x_{p+1}]^2}{2} + O(\Delta x^3) \tag{27}$$

$$T_{P+2} = T_L(x, t)|_I + \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I [(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}] + \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I \frac{[(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]^2}{2} + O(\Delta x^3) \tag{28}$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_{P+1} - T_L(x, t)|_I}{(1-\beta)\Delta x_{p+1}} - \frac{(1-\beta)\Delta x_{p+1}}{2} \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I + O(\Delta x^2) \tag{29}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_{P+2} - T_L(x, t)|_I}{(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}} - \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}}{2} + O(\Delta x^2) \tag{30}$$

將(29)×[(1-β)Δx_{p+1}+Δx_{p+2}]- (30)×[(1-β)Δx_{p+1}] 可得：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I &= - \frac{[2(1-\beta)\Delta x_{p+1}\Delta x_{p+2} + \Delta x_{p+2}^2]}{(1-\beta)\Delta x_{p+1}\Delta x_{p+2} [(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} T_L(x, t)|_I \\
& + \frac{[(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta)\Delta x_{p+1}\Delta x_{p+2}} T_{P+1} - \frac{[(1-\beta)\Delta x_{p+1}]}{\Delta x_{p+2} [(1-\beta)\Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} T_{P+2} + O(\Delta x^2)
\end{aligned} \tag{31}$$

同理，推導固相區界面的溫度梯度差分式為：

$$T_{p-1} = T_S(x, t)|_I - \frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)^2}{2} + O(\Delta x^3) \quad (32)$$

$$T_{p-2} = T_S(x, t)|_I - \frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1}) + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})^2}{2} + O(\Delta x^3) \quad (33)$$

$$\frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_S(x, t)|_I - T_{p-1}}{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)}{2} + O(\Delta x^2) \quad (34)$$

$$\frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_S(x, t)|_I - T_{p-2}}{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})}{2} + O(\Delta x^2) \quad (35)$$

將(34)×(βΔx_{p+1} + Δx_p + Δx_{p-1}) - (35)×(βΔx_{p+1} + Δx_p) 可得：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I &= \frac{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)}{\Delta x_{p-1} (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} T_{p-2} - \frac{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} T_{p-1} \\ &+ \frac{(\Delta x_{p-1}^2 + 2\Delta x_p \Delta x_{p-1} + 2\beta \Delta x_{p+1} \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1}^2 (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} T_S(x, t)|_I + O(\Delta x^2) \end{aligned} \quad (36)$$

各區域的濃度的差分式和溫度的差分式形式一致，只需將溫度改寫成濃度即可。

界面的溫度和濃度條件為：

$$C_L(x, t)|_I = C_{Ll}(t_j) \quad (37)$$

$$C_S(x, t)|_I = kC_{Ll}(t_j) \quad (38)$$

$$T_L(x, t)|_I = T_M + mC_{Ll}(t_j) - \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\mu \Delta t_j} \quad (39)$$

$$T_S(x, t)|_I = T_M + mC_{Ll}(t_j) - \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\mu \Delta t_j} \quad (40)$$

由(37)~(40)引進了兩個未知數：界面位置 S 和界面濃度 C_{Li} ，將 (37) ~ (40) 帶入(31)和(36)，再代入界面能量(2a)和質傳方程式(2b)，分別可得：

$$\begin{aligned}
L_v \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\Delta t_j} = f & \left\{ \frac{K_s (\Delta x_{p-1}^2 + 2\Delta x_p \Delta x_{p-1} + 2\beta_j \Delta x_{p+1} \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} \left[T_M + mC_{Li}(t_j) - \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\mu \Delta t_j} \right] \right. \\
& - \frac{K_s (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} T_{P-1}|_j + \frac{K_s (\beta' \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)}{\Delta x_{p-1} (\beta' \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} T_{P-2}|_j \\
& + \frac{K_L [2(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2} + \Delta x_{p+2}^2]}{(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2} [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} \left[T_M + mC_{Li}(t_j) - \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\mu \Delta t_j} \right] \\
& \left. - \frac{K_L [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2}} T_{P+1}|_j + \frac{K_L [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1}]}{\Delta x_{p+2} [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} T_{P+2}|_j \right\} + \\
(1-f) & \left\{ \frac{K_s (\Delta x_{p-1}^2 + 2\Delta x_p \Delta x_{p-1} + 2\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1}^2 (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} \left[T_M + mC_{Li}(t_{j-1}) - \frac{S(t_{j-1}) - S(t_{j-2})}{\mu \Delta t_{j-1}} \right] \right. \\
& - \frac{K_s (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} T_{P-1}|_{j-1} + \frac{K_s (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)}{\Delta x_{p-1} (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} T_{P-2}|_{j-1} \\
& + \frac{K_L [2(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2} + \Delta x_{p+2}^2]}{(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2} [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} \left[T_M + mC_{Li}(t_{j-1}) - \frac{S(t_{j-1}) - S(t_{j-2})}{\mu \Delta t_{j-1}} \right] \\
& \left. - \frac{K_L [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2}} T_{P+1}|_{j-1} + \frac{K_L [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1}]}{\Delta x_{p+2} [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} T_{P+2}|_{j-1} \right\}
\end{aligned} \tag{41}$$

$$\begin{aligned}
& (1-k) \left[f C_{Ll}(t_j) + (1-f) C_{Ll}(t_{j-1}) \right] \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\Delta t_j} \\
&= f \left\{ \frac{D_s (\Delta x_{p-1}^2 + 2\Delta x_p \Delta x_{p-1} + 2\beta_j \Delta x_{p+1} \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} k C_{Ll}(t_j) \right. \\
&\quad - \frac{D_s (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} C_{p-1} \Big|_j + \frac{D_s (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)}{\Delta x_{p-1} (\beta_j \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} C_{p-2} \Big|_j \\
&\quad + \frac{D_L [\Delta x_{p+2}^2 + 2(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2} [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} C_{Ll}(t_j) \\
&\quad \left. - \frac{D_L [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2}} C_{p+1} \Big|_j + \frac{D_L [(1-\beta_j) \Delta x_{p+1}]}{[(1-\beta_j) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}] \Delta x_{p+2}} C_{p+2} \Big|_j \right\} \\
&+ (1-f) \left\{ \frac{D_s (\Delta x_{p-1}^2 + 2\Delta x_p \Delta x_{p-1} + 2\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} k C_{Ll}(t_{j-1}) \right. \\
&\quad - \frac{D_s (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})}{\Delta x_{p-1} (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} C_{p-1} \Big|_{j-1} + \frac{D_s (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)}{\Delta x_{p-1} (\beta_{j-1} \Delta x_{p+1} + \Delta x_p + \Delta x_{p-1})} C_{p-2} \Big|_{j-1} \\
&\quad + \frac{D_L [\Delta x_{p+2}^2 + 2(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2} [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]} C_{Ll}(t_{j-1}) \\
&\quad \left. - \frac{D_L [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}]}{(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} \Delta x_{p+2}} C_{p+1} \Big|_{j-1} + \frac{D_L [(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1}]}{[(1-\beta_{j-1}) \Delta x_{p+1} + \Delta x_{p+2}] \Delta x_{p+2}} C_{p+2} \Big|_{j-1} \right\}
\end{aligned} \tag{42}$$

其中下標 j 表示在時間點 j 時的狀態，由(41)和(42)，可求出界面位置 S 和界面濃度 C_{Ll} 。

在界面位置和鄰近界面格點的溫度和濃度求得之後，利用內插方程式，可求得最接近界面位置的溫度和濃度，形式如下：

$$\begin{aligned}
T_p &= T_{p-1} + \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{p-1} \Delta x_p + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{p-1} \frac{\Delta x_p^2}{2} + O(\Delta x_p^3) \\
&= -\frac{\beta \Delta x_{p+1} \Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [\Delta x_{p-1} + (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)]} T_{p-2} + \frac{\beta \Delta x_{p+1} (\Delta x_{p-1} + \Delta x_p)}{\Delta x_{p-1} (\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p)} T_{p-1} \\
&\quad + \frac{\Delta x_p (\Delta x_{p-1} + \Delta x_p)}{(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) [(\beta \Delta x_{p+1} + \Delta x_p) + \Delta x_{p-1}]} T_S(x, t) \Big|_I + O(\Delta x_p^3)
\end{aligned} \tag{43}$$

當 $\beta < 0$ 時，差分式的推導如 $\beta > 0$ 的情形，差分式形式如附錄(B)所示。

4-2 計算流程

由相似解的特性可知，在剛開始固化的瞬間為奇異點(singular point)，物理上表示固化速率極大，界面上的溫度和濃度的梯度極為急劇，為了能準確捕捉這個效應，在時間間距的取法上，捨棄傳統等時距的方法，而採用剛開始固化的一小段時間內，時間間距最小，而後慢慢增加，亦可避免因奇異點造成的誤差，累積到後來計算上。由於數值無法處理奇異點無限大的固化速率，故本文處理的方法為：給予一個初始的界面位置 $S(0)$ ，以避開奇異點。此外，固化剛發生時，界面的熱傳量和溶質偏析效應非常大，因此，鄰近初始界面位置處需要較密的格點；本文採用以下的格點分割法。

當 $x > 0$ 時，第 i 個格點位置為：

$$x(i) = a \left(1 + \frac{x_n}{a} \right)^{i/n} - a$$

其中， a 為調整格點密度的參數， a 越小表示在 $x=0$ 附近的格點密度就越高； x_n 為 $x>0$ 的系統的長度； n 為 $x>0$ 的格點數目； i 為格點編號；則每個格點的間距為：

$$\Delta x_i = x(i) - x(i-1) = a \left[\left(1 + \frac{x_n}{a} \right)^{i/n} - \left(1 + \frac{x_n}{a} \right)^{(i-1)/n} \right]$$

當 $x < 0$ 時，第 i 個格點位置為：

$$x(i) = a - a \left(1 + \frac{x_n}{a} \right)^{i/n}$$

系統格點位置對稱於 $x = 0$ 。由相似解可得知：距離界面位置越遠，熱傳或質傳量是以 error function 遞減，這個分割方法可使距離界面越遠處，格點距離愈大，節省計算資源。

數值計算的變數有四個，分別為系統溫度 T 、濃度 C 、界面位置 S 、界面濃度 C_L 。以界面位置做為固液兩相的區分；小於 P 的格點以固相的性質計算，大於 P 的格點以液相的性質計算。在時間為 t_j 時，先將一組初猜的界面濃度和位置代入差分式中，做為第一次疊代所用的值；在本文中，所採用的初猜值為 t_{j-1} 的結果，即 $C_L(t_j) = C_L(t_{j-1})$ 和 $S(t_j) = S(t_{j-1})$ 。於是界面上的溫度和濃度在第一次疊代時為已知，代入統御方程式的插分式中，求出各個格點的溫度和濃度，再將濃度和溫度的值代入(41)(42)，求出一組新的界面濃度和位置，這組新的值又可做為第二次疊代的初猜值，如此反覆以上步驟，直到 $S(t_j)$ 收斂為止；收斂標準為：

$$\left| \frac{S(t_j)|_n - S(t_j)|_{n-1}}{S(t_j)|_n} \right| < 10^{-6},$$

$S(t_j)|_n$ 為第 n 次疊代所求出在時間 t_j 的界面位置。最後， P 點的溫度和濃度可由(43)求出；接著移至下一個時間點計算，步驟同上所述。圖(五)為數值計算流程圖。

4-3 數值計算驗證

鉛錫合金性質	數值(單位)
液相熱傳導係數 K_L	0.159(cal/cm°C)
固相熱傳導係數 K_S	0.297(cal/cm°C)
液相熱擴散係數 α_L	0.108(cm ² /s)
固相熱擴散係數 α_S	0.202(cm ² /s)
轉換後的液相熱擴散係數 α_e	0.0875(cm ² /s)
液相質傳係數 D_L	3.0×10 ⁻⁵ (cm ² /s)
固相質傳係數 D_S	1.0×10 ⁻⁹ (cm ² /s)
轉換後的液相質傳係數 D_e	2.43×10 ⁻⁵ (cm ² /s)
固相鉛的密度	11350(kg m ⁻³)
液相鉛的密度	10215(kg m ⁻³)
固液密度差 ε	0.111
單位體積潛熱值 L_v	256.0(cal/cm ³)
液相線斜率 m	-2.33(°C/wt%)
分離係數 k	0.3
動態效應係數 μ [36]	33(cm/(sK))

表(一) 鉛錫合金性質表[33,34,36]

本文以鉛錫合金為例，性質如表(一)所示，系統的溫度均以 $(T-T_M)$ 來表示，因此 $T=0$ 在計算上代表鉛的融化溫度 T_M 。以無限域純物質的固化做為數值計算的驗證，令 L 為數值計算時採用模擬無限域的系統總長度，藉由相似解的結果，來估計 L 的最佳長度。茲以液相溫度作為估計的標準：

$$T_L = T_{L\infty} + (T_M - T_{L\infty}) \frac{\text{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_L t}}\right)}{\text{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right)}$$

若設定初始條件 $T_{L\infty} = 10$, $T_{S\infty} = -40$, 當 $\eta = x/\sqrt{t} = 2$ 時, T_L 和 $T_{L\infty}$ 的溫差已小於 0.001 度。因此取 $\eta = 2.5$, 觀察一個小時的固化, 即 $\eta = x/\sqrt{3600} = 2.5$, 則 $x=150$, 故取 $L=300\text{cm}$ 。計算參數設定為: $f=0.525$, $dt=0.05$ 秒, 初始固液相區各取 150 個格點 ($n=150$), 且忽略動態固化效應。

由於熱擴散係數和溶質擴散係數的差異極大 ($\alpha \sim O(0.1)$, $D \sim O(10^{-5})$), 將造成熱傳和質傳計算收斂速度的不同, 故捨棄傳統熱傳和質傳共用計算格點的方法。本文將系統中, 溫度和濃度的格點個別計算, 計算濃度的格點比計算溫度的多且密。為了驗證本文採用的數值計算方法與格點配置的可信度, 以下列三組初始條件皆為: $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5\text{wt}\%$, $C_{S\infty} = 2.2\text{wt}\%$ 、但不同格點取法的計算結果和相似解做比較:

第一組為相似解的結果, 做為驗證數值計算的基準。

第二組的計算條件為:

計算熱傳的格點有 200 個, $x>0$ 的格點位置座標為

$$x(i) = 1.1 \left(1 + \frac{150}{1.1} \right)^{i/100} - 1.1$$

計算質傳的格點有 600 個, 位置座標為

$$x(i) = 0.1 \left(1 + \frac{150}{0.1} \right)^{i/300} - 0.1$$

第三組為將計算質傳的格點數目增加, 且在初始界面位置處, 格點密度亦增大, 而計算熱傳的格點位置和數目則和第二組相同。計算質傳的格點位置為:

$$x(i) = 0.05 \left(1 + \frac{150}{0.05} \right)^{i/400} - 0.05$$

第四組的計算熱傳格點和第二、第三組一樣，只是在初始界面位置處，計算質傳的格點密度更高，如下式所示：

$$x(i) = 0.01 \left(1 + \frac{150}{0.01} \right)^{i/400} - 0.01$$

圖(六 a)和圖(六 b)為固化發生的前 90 秒內，各組界面位置和濃度的變化。因為數值無法處理奇異點，導致界面濃度在 $t=0$ 處有個高起。由圖(六 b)可得知：若是質傳格點不夠密， $t=0$ 的界面濃度越高，收斂速度越慢，致使界面位置成長緩慢；若是取得夠密，如第四組， $t=0$ 的界面濃度就越低，收斂到相似解的速度也越快，使計算結果幾乎和相似解相同。由此不但可知，本文的數值計算精確可信，而且也可得到一個結論：計算合金固化時，由於溶質擴散係數(D)遠小於熱擴散係數(α)(以鉛錫合金為例，液相內，幾乎是 3600 倍以上的差距)，所以將計算質傳的格點數目相對加高、密度加大，不但可解決計算誤差的問題，且可避免為了提高質傳計算的精確度，導致溫度計算的發散。此外，由以上各組數值計算的結果可知，忽略動態固化效應的一維無線域合金固化，溶質析出速率和和擴散速率相等，致使界面濃度維持定值，不隨時間改變。

第五章 數值計算結果與討論

上一章驗證了數值模型的準確性，也由數值計算得知無限域合金固化並無偏析現象發生。此章主要以數值模擬無相似解的固化現象；先觀察動態效應對固化的影響，再討論有限域的邊界效應對合金偏析的影響。同時為了方便結果的表達，所有的數值計算均以 T_M 為基準，並令其等於零。

5-1 動態效應的影響

固化時間 t	以相似解為基準，動態效應對界面凝固溫度下降的影響(K)
10^{-10}	122.1473 K
10^{-9}	38.62637 K
10^{-8}	12.21473 K
10^{-7}	3.862637 K
10^{-6}	1.221473 K
10^{-5}	0.386264 K
10^{-4}	0.122147 K
10^{-3}	0.038626 K
10^{-2}	0.012215 K
10^{-1}	0.003863 K
1	0.001221 K

表(二) 初始條件為 $T_{L\infty} = 10K$ ， $T_{S\infty} = -40K$ ，動態效應

對界面固化溫度下降的影響。

利用數值計算之前，先分析界面溫度各項的數量級，界面溫度表示如下：

$$T_I = T_M + mC_{LI} - \frac{V}{\mu}$$

並以純物質相似解的界面成長速率，即 $V = \lambda/2\sqrt{t}$ ，作為動態效應的量化分析。

茲給定初始條件 $T_{L\infty} = 10K$ ， $T_{S\infty} = -40K$ ，結果如表(二)所示。

由表(二)可知，在時間小於 10^{-9} 秒，界面凝固溫度甚至比固相的初始溫度低，此為奇異點效應所導致，在數值計算上應該要避免。 10^{-7} 秒時，動態效應對凝固溫度的影響比固相初始溫度低一個級數； 10^{-6} 秒時，界面凝固溫度下降 1.22 度； 10^{-4} 秒時，界面凝固溫度只下降 0.122 度，相較於初始固液兩相溫差 $T_{L\infty} - T_{S\infty} = 50K$ ，可忽略，且影響時間極短；所以可預測動態效應對於固化影響不大。

由表(二)可知，奇異點會導致固化溫度低於初始固相溫度 $T_{S\infty}$ ，但在物理上，固化不可能發生；所以本文假設：在剛開始固化的瞬間，受到動態效應和界面溫度不連續的影響，合金熔液初始界面濃度為 $C_{L\infty}$ ，初始固化溫度最多降低至初始固相溫度 $T_{S\infty}$ ，即

$$T_M + mC_{L\infty} - V(0)/\mu = T_{S\infty}$$

配合相似解可估得計算所需的初始條件 $S(0)$ 、 t_0 、 $V(0)$ ：

$$\begin{cases} S(0) = \lambda^2 / [\mu(T_M + mC_{L\infty} - T_{S\infty})] \\ t_0 = (S(0)/\lambda)^2 \\ V(0) = S(0)/t_0 \end{cases}$$

其中， t_0 為 $x=0$ 成長到 $S(0)$ 的時間。

以初始條件為 $T_{L\infty} = 10K$ ， $T_{S\infty} = -40K$ 的純物質固化作為動態效應的基本物理現象觀察。圖(七)為 0~0.5 秒的的固化，圖中的兩條曲線分別為： $\mu = \infty$ ，代表

不受動態效應的影響；以及 $\mu=33$ ，代表存在動態效應。除了在 $t=0$ 附近以外，兩條曲線在 0.005 秒後幾乎成平行成長，顯示動態固化效應對界面的影響幾乎只在固化剛發生的 0.005 秒內，和級數分析預測的結果一致。在第 0.1 秒時， $\mu=\infty$ 和 $\mu=33$ 的界面位置分別為 0.054220cm 和 0.05161cm，差了 0.00261cm，第 5800 秒時，忽略和加入動態效應的界面位置分別為 6.1435cm 和 6.1409cm，相差亦為 0.0026cm。雖然 $\mu=\infty$ 和 $\mu=33$ 的界面最後幾乎平行成長，但是兩者的差值和界面成長長度相比，可忽略。由此得到一個結論：動態效應使界面的凝固溫度下降，固化更加困難，界面成長速率減緩，但影響時間極短，幾乎可忽略；因此，長時間固化時，動態效應可忽略。

合金固化的過程，主要觀察動態效應對於溶質偏析效應的影響。給予初始條件為 $T_{L\infty}=15$ ， $T_{S\infty}=-24$ ， $C_{L\infty}=0.5wt\%$ ， $C_{S\infty}=2.2wt\%$ ，觀察 $\mu=\infty$ 和 $\mu=33$ 的界面位置及濃度變化。圖(八)顯示 $\mu=\infty$ 和 $\mu=33$ 的界面位置，和圖(七)類似，影響幾乎只在 0.05 秒以內，在第 0.05 秒時， $\mu=\infty$ 和 $\mu=33$ 分別為 0.012550cm 和 0.012545cm，差了 0.00005cm，而後幾乎維持此平行差距，和純物質的趨勢一樣。圖(九)為 $\mu=\infty$ 和 $\mu=33$ 的界面濃度曲線比較，同樣在 0.05 秒內，偏析效應較為明顯，但影響最大不過 0.25wt%。由以上結果可得：動態效應使固化界面速率減緩，界面溶質析出量相對減少，故降低界面濃度，但是析出減少的量非常少，幾乎可以忽略，且影響時間非常短；長時間後，仍會收斂於相似解的結果。

綜合以上對於純物質與合金固化現象的計算結果，其變化趨勢均與上一章透過微擾分析的預測相符合；由於動態效應影響非常小，故以下章節的討論皆忽略不計。

5-2 有限域邊界效應對固化的影響

本文將邊界效應主要分成兩種簡化的狀況來討論：5-2-1 主要討論有限域絕熱液相邊界條件的對固化的影響；5-2-2 則探討定溫邊界條件對固化的影響。

5-2-1 有限域絕熱液相邊界條件的固化現象

工業上，固化物件的尺度不一定很大，利用無限域來模擬固化的過程，並不適當。此時界面濃度必定隨著時間而改變，進而影響合金的機械性質，故有限域合金固化現象的探討，在工程應用上相當重要。茲取系統長度為 18cm，並令初始固相和液相的長度分別為 9cm。初始和邊界條件如下：

$$\begin{aligned} t=0; & \begin{cases} T_S(x,0) = T_{S\infty}; T_L(x,0) = T_{L\infty} \\ C_S(x,0) = C_{S\infty}; C_L(x,0) = C_{L\infty} \end{cases} \\ x=-0.5L; & \begin{cases} T_S(-0.5L,t) = T_{S\infty} \\ C_S(-0.5L,t) = C_{S\infty} \end{cases} \\ x=0.5L; & \begin{cases} K_L \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_{x=0.5L} = h(T_L \Big|_{x=0.5L} - T_{L\infty}) \\ \frac{\partial C_L}{\partial x} \Big|_{x=0.5L} = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (44)$$

其中， h 為熱對流係數。由以上邊界條件可知：初始固相區乃模擬厚度為 9cm 的鑄模， $x = -0.5L$ 的鑄模溫度和濃度維持常數。由於無溶質進入系統內部，故液相區 $x=0.5L$ 的邊界質傳量為 0。假設外界的溫度維持在 $T_{L\infty}$ ，液相邊界存在熱傳量： $h(T_L \Big|_{x=0.5L} - T_{L\infty})$ ；當欲討論絕熱邊界條件時，則令 $h=0$ 。將(44)的液相邊界條件化成差分式：

$$x = 0.5L; \begin{cases} K_L \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_{x=0.5L} \cong K_L \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta x_n} = h(T_n - T_{L\infty}) \\ \frac{\partial C_L}{\partial x} \Big|_{x=0.5L} \cong \frac{C_n - C_{n-1}}{2\Delta x_n} = 0 \end{cases} \quad (45)$$

邊界熱傳差分式化成：

$$T_n = \left(T_{n-1} - \frac{h\Delta x_n}{K_L} T_{L\infty} \right) / \left(1 - \frac{h\Delta x_n}{K_L} \right) \quad (46)$$

代入統御方程式的差分式得：

$$\begin{aligned} & \frac{f}{\Delta x_{n-1}} T_{n-2}' - \left[\frac{\Delta x_{n-1} + \Delta x_n}{2\alpha\Delta t_j} + f \frac{\Delta x_{n-1} + \Delta x_n}{\Delta x_n \Delta x_{n-1}} - \frac{fK_L}{\Delta x_n (K_L - h\Delta x_n)} \right] T_{n-1}' \\ & = -(1-f) \frac{T_{n-2}}{\Delta x_n} + \left[(1-f) \frac{\Delta x_{n-1} + \Delta x_n}{\Delta x_n \Delta x_{n-1}} - \frac{\Delta x_{n-1} + \Delta x_n}{2\alpha\Delta t_j} - \frac{(1-f)K_L}{\Delta x_n (K_L - h\Delta x_n)} \right] T_{n-1} + \frac{h}{(K_L - h\Delta x_n)} T_{L\infty} \end{aligned} \quad (47)$$

計算質傳的方法一樣，只是 $h=0$ 。

令合金的初始條件為： $T_{L\infty} = 15K$, $T_{S\infty} = -24K$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ，結果討論如下：圖(十 a)為界面成長和時間的關係圖，固液兩相剛接觸時，未受邊界效應影響，故剛開始固化的 100 秒內，和無限域固化的結果類似；100 秒後，絕熱邊界條件越來越明顯，液相區溫度漸漸趨近於固化溫度，使界面成長變得較線性化。圖(十 b)為界面濃度和時間的關係圖，剛開始固化期間，界面濃度也符合相似解的計算結果；約 100 秒後，邊界效應開始加速界面成長速率，界面溶質的析出速率比擴散至液相區的速率快，界面濃度因此升高，造成已固化的合金成分分佈不均勻，機械性質也不同。圖(十一)為不同時間的液相區溫度，可看出：

隨著固化進行，漸漸趨於固化界面的溫度。

5-2-2 有限域定溫邊界條件的固化現象

如上一節的模擬，取系統長度為 18cm，並令初始固相和液相的長度分別為 9cm。有限域定溫邊界固化的初始和邊界條件則為：

$$\begin{aligned}
 t=0; & \begin{cases} T_S(x,0) = T_{S\infty}; T_L(x,0) = T_{L\infty} \\ C_S(x,0) = C_{S\infty}; C_L(x,0) = C_{L\infty} \end{cases} \\
 x=-0.5L; & \begin{cases} T_S(-0.5L,t) = T_{S\infty} \\ C_S(-0.5L,t) = C_{S\infty} \end{cases} \\
 x=0.5L; & \begin{cases} T_L(0.5L,t) = T_{L\infty} \\ C_L(0.5L,t) = C_{L\infty} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{48}$$

合金的初始條件亦為 $T_{L\infty} = 15K$, $T_{S\infty} = -24K$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ，茲以數值計算結果做進一步的討論。界面位置隨時間的變化如圖(十二)所示，剛固化 120 秒內的情形和相似解一致，之後，定溫邊界效應會加速固化速率，經過長時間後，系統逐漸趨向於穩態，固化速率漸漸減緩；界面濃度隨時間的變化則如圖(十三)所示，大約只有 120 秒維持常數，之後溶質析出速率比擴散速率快，使得界面濃度逐漸升高，達到 2.29wt% 的最高值；之後，界面成長漸漸趨緩，此時擴散速率比析出速率快，界面濃度緩緩降低，合金成分亦會隨著位置而改變。圖(十四)顯示不同時間的系統溫度分布圖，大約在固化發生 600 秒後，液相和固相的溫度分佈就趨近於線性，因而減緩界面成長速率。

由於利用在最終界面位置固液兩相的熱傳量相等的概念，可估算出純物質固化的最終界面位置，同理，亦可推導出，在長時間的定溫邊界固化，合金界面位置和界面濃度的近似關係式：

$$S(t) \cong \frac{[K_S(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty}) - K_L(T_{L\infty} - T_M - mC_{LI})]L}{2[K_S(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty}) + K_L(T_{L\infty} - T_M - mC_{LI})]} \quad (49)$$

第 15900 秒時的數值計算界面位置和濃度分別為 3.414cm 和 1.1207wt%，將 1.1207wt% 代入(49)得界面位置的近似值：3.493cm，和 3.414cm 比較，誤差為 2.3%，由此證實：當 $t \gg 1$ 時，式子(49)的誤差非常小，原因為：經過長時間固化，系統變化逐漸緩慢，此時界面位置取決於凝固溫度，而界面濃度則決定凝固溫度，故可利用界面位置或濃度任何一個物理量，推測另一個物理量，在工程應用上，有很大的幫助。圖(十五)為式子(49)和數值解的比較圖，當固化時間越大，式子(49)的誤差越小。

比較有限域邊界長度對合金固化的影響，選定系統長度各為：10、20、30、40、50cm，且初始條件皆為 $T_{L\infty} = 15K$, $T_{S\infty} = -24K$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 。計算結果發現：界面位置變化趨勢大致相同，只是達到穩態的時間會因系統長度而改變；但是界面濃度的變化卻含有如圖(十六)所示的現象，即在相同的邊界條件和初始條件之下，無論系統長度為何，界面的最高濃度皆為 2.29wt%。將最高界面濃度出現的時間和系統長度的關係，歸納成表(三)和圖(十七)：

有限域定溫邊界的長度(L)	最高界面濃度出現的時間(sec)	最高界面濃度出現的時間除以長度(L)的平方值
10	550.5375	5.505375
20	2080.5375	5.2263437
30	4910.5375	5.456153
40	8480.5375	5.30033
50	13200.53755	5.280215

表(三) 有限域定溫邊界的長度和最高界面濃度出現的時間關係

表(三)和圖(十七)同時顯示界面最高濃度隨時間的變化趨勢和系統的長度平方成正比，符合擴散方程式的擴散關係。由此得到一個結論：一維有限域定溫邊界的合金固化，在相等初始條件之下，界面最高濃度隨時間的變化趨勢和系統長度的平方成正比；且無論系統長度為何，其固化過程都會達到一個相同的最高濃度。



第六章 由密度差引發之對流效應對合金固化的影響

通常處理固化問題，都會忽略因固液相密度差所引發的對流效應。若是考慮此效應，則液相區的統御方程式需要加以修正。本章即是針對此對流效應加以探討。

6-1 數學模式的建立和解析解

考慮到固化前後的密度差異，熔液會產生對流速度 w ，如圖(十八)所示， w 可由界面質量守恆求得：

$$\rho_s \frac{dS(t)}{dt} = \rho_L \left(\frac{dS(t)}{dt} - w \right)$$
$$\Rightarrow w = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_L} \right) \frac{dS(t)}{dt} = -\varepsilon \frac{dS(t)}{dt} \quad (50)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_s}{\rho_L} - 1 = -\frac{\rho_L - \rho_s}{\rho_L} \quad (51)$$

ε 為固液相密度差相對於液相密度的比。當 $\varepsilon > 0$ 時，固相的密度比液相的密度大，則液相區的流體會因固化作用產生向固化界面的對流；當 $\varepsilon = 0$ 時，無對流效應產生；當 $\varepsilon < 0$ 時，液相的密度比固相的密度大，則液相區的流體會向遠離固化界面的方向流動。

固相溫度場的統御方程式仍為簡單的擴散方程式，液相溫度場的統御方程式則包含了對流項；質傳方面類似熱傳，僅需將溫度改成濃度，熱擴散係數 α 改成溶質擴散係數 D 。統御方程式如下所示：

固相區：

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \quad (52a)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (52b)$$

液相區：

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} + w \frac{\partial T_L}{\partial x} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \quad (52c)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + w \frac{\partial C_L}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (52d)$$

界面條件修正為：

$$(1 + \varepsilon) L_v \frac{dS(t)}{dt} = K_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} - K_L \left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} \quad (53a)$$

$$(1 + \varepsilon - k) C_{Ll}(t) \frac{dS(t)}{dt} = D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} - D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} \quad (53b)$$

$$T_s \Big|_{x=S(t)} = T_L \Big|_{x=S(t)} = T_M + m C_{Ll}(t) \quad (53c)$$

$$C_s = k C_{Ll}(t) \quad (53d)$$

$$C_L = C_{Ll}(t) \quad (53e)$$

本文採用單位體積的潛熱值，同時在界面的能量及溶質守恆式會有對流效應存在。

液相統御方程式的對流項，可利用變數變換： $\xi = \frac{x + \varepsilon S(t)}{1 + \varepsilon}$ ，使對流項消失：

$$T_L(x, t) = T_L(\xi, t)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_L}{\partial t} &= \frac{\partial T_L(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial T_L}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} + \frac{\partial T_L}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial T_L}{\partial t} + \frac{\partial T_L}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{x + \varepsilon S(t)}{1 + \varepsilon} \right) = \frac{\partial T_L}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{dS(t)}{dt} \frac{\partial T_L}{\partial \xi} \\ \frac{\partial T_L}{\partial x} &= \frac{\partial T_L(\xi, t)}{\partial x} = \frac{\partial T_L}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial x} + \frac{\partial T_L}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{1}{1 + \varepsilon} \frac{\partial T_L}{\partial \xi} \\ \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} = \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \frac{\partial^2 T_L}{\partial \xi^2}\end{aligned}$$

代入統御方程式

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} + w \frac{\partial T_L}{\partial x} = \frac{\partial T_L}{\partial t} - \varepsilon \frac{dS(t)}{dt} \frac{\partial T_L}{\partial x} = \alpha_L \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2}$$

可得

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_L}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{dS(t)}{dt} \frac{\partial T_L}{\partial \xi} - \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{dS(t)}{dt} \frac{\partial T_L}{\partial \xi} &= \frac{\alpha_L}{(1 + \varepsilon)^2} \frac{\partial^2 T_L}{\partial \xi^2} \\ \text{即 } \frac{\partial T_L}{\partial t} &= \frac{\alpha_L}{(1 + \varepsilon)^2} \frac{\partial^2 T_L}{\partial \xi^2} = \alpha_e \frac{\partial^2 T_L}{\partial \xi^2}\end{aligned}$$

上式可再簡化成：

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = \alpha_e \frac{\partial^2 T_L}{\partial \xi^2} \quad (54a)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_L}{\partial \xi^2} \quad (54b)$$

其中 $\alpha_e = \frac{\alpha_L}{(1 + \varepsilon)^2}$ 和 $D_e = \frac{D_L}{(1 + \varepsilon)^2}$ 分別為轉換後的有效(effective)液相熱擴散係

數與溶質擴散係數。界面能量守恆式和溶質守恆式則轉換為：

$$(1 + \varepsilon) L_v \frac{dS(t)}{dt} = K_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} - \frac{K_L}{1 + \varepsilon} \left. \frac{\partial T_L}{\partial \xi} \right|_{x=S(t)} \quad (55a)$$

$$(1+\varepsilon-k)C_{Li}(t)\frac{dS(t)}{dt} = D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|_{x=S(t)} - \frac{D_L}{1+\varepsilon} \left. \frac{\partial C_L}{\partial \xi} \right|_{x=S(t)} \quad (55b)$$

若將 $x = S(t)$ 代入 $\xi = \frac{x + \varepsilon S(t)}{1 + \varepsilon}$ ，可得：

$$\xi = \frac{x + \varepsilon S(t)}{1 + \varepsilon} = \frac{S(t) + \varepsilon S(t)}{1 + \varepsilon} = S(t) = x$$

由此可知在界面處 $x = S(t) = \xi$ ，代表液相座標經過轉換後，和固相在界面上依舊是連續的。若是 $\varepsilon = 0$ ，就變成傳統的固化問題。

統御方程式和界面條件分別如 (52a) - (52b)、(54a) - (54b)、(53c) - (53e)、(55a) - (55b)，結合初始和邊界條件(3a)-(3d)可解得：

$$T_S = T_{S\infty} + (T_M + mC_{Li} - T_{S\infty}) \frac{\text{Erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right)}{\text{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right)} \quad (56a)$$

$$C_S = C_{S\infty} + (kC_{Li} - C_{S\infty}) \frac{\text{Erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right)}{\text{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right)} \quad (56b)$$

$$T_L = T_{L\infty} + (T_M + mC_{Li} - T_{L\infty}) \frac{\text{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_L t}} + \frac{\varepsilon\lambda}{2\sqrt{\alpha_L}}\right)}{\text{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right)} \quad (56c)$$

$$C_L = C_{L\infty} + (C_{LI} - C_{L\infty}) \frac{\operatorname{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_L t}} + \frac{\varepsilon\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right)}{\operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_e}}\right)} \quad (56d)$$

(56a)-(56d)在 $x=S(t)$ 處對 x 取微分為：

$$\left. \frac{\partial T_S}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = \frac{(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_s t} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = -\frac{(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_L t} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_e}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial C_S}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = \frac{(kC_{LI} - C_W)}{\sqrt{\pi D_S t} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_S}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_S}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=S(t)} = -\frac{(C_{LI} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi D_L t} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_e}\right)}$$

將以上方程式代入(55a)和(55b)可得：

$$\frac{(1+\varepsilon)L_v\lambda}{2} = \frac{K_s(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)} + \frac{K_L(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_e}\right)} \quad (57a)$$

$$\frac{(1+\varepsilon-k)C_{LI}\lambda}{2} = \frac{\sqrt{D_s}(kC_{LI} - C_W)}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_S}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_S}\right)} + \frac{\sqrt{D_L}(C_{LI} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_e}\right)} \quad (57b)$$

由(57a)和(57b)可聯立解得 C_L 和 λ 。

6-2 結果與討論

當考慮因固液相密度差引發的對流效應時，若經變數轉化， $\xi = \frac{x + \varepsilon S(t)}{1 + \varepsilon}$ ，可將統御方程式轉換為單純的熱擴散及溶質擴散方程式，唯一修正的是液相區的热擴散係數及溶質擴散係數，分別由原來的 α_L 轉換為 $\alpha_e = \frac{\alpha_L}{(1 + \varepsilon)^2}$ ，以及原來的

D_L 轉換為 $D_e = \frac{D_L}{(1 + \varepsilon)^2}$ 。因此所得的溫度及濃度的分佈函數，即(58)式，和式子

(4)相似；界面的能量守恆和溶質守恆方程式，即(57)式，亦和式子(5)類似。此分析結果說明：即使考慮對流效應，一維無限域合金固化仍然維持相似解的形式，且不存在偏析現象。

為了進一步說明因固液相密度差引發的對流效應對固化現象的影響，仍以鉛錫合金為例，分析如下：

鉛錫合金性質	數值(單位)
固相鉛的密度	11350(kg m ⁻³)
液相鉛的密度	10215(kg m ⁻³)
固液相密度差相對於液相密度的比 ε	0.111
轉換後的液相熱擴散係數 α_e	0.0875(cm ² / s)
轉換後的液相質傳係數 D_e	2.43×10 ⁻⁵ (cm ² / s)

表(四) 加入對流效應的鉛錫合金有效熱、質擴散係數表

初始條件仍為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5\text{wt}\%$, $C_{S\infty} = 2.2\text{wt}\%$ 。以表(四)的性質代入式子(59), 可得界面成長係數 λ 為 $0.0169945 \text{ cm}/\sqrt{s}$, 界面濃度 C_{LI} 為 $1.40189\text{wt}\%$, 而 $\varepsilon = 0$ 計算的結果為: 界面成長係數 λ 為 $0.01959547 \text{ cm}/\sqrt{s}$, 界面濃度 C_{LI} 為 $1.32056\text{wt}\%$; 由表(四)的性質可知: 當 $\varepsilon > 0$, 即固相的密度大於液相的密度, 對應液相區的有效熱擴散係數和有效溶質擴散係數均下降, 且導致液相區的流體往界面方向流動, 將熱和溶質帶入界面, 因此界面濃度升高, 固化速率減緩。為了說明此對流效應, 茲令 $\varepsilon = -0.111$, 即固相密度小於液相密度, 此時界面成長係數 λ 上升為 $0.0229425 \text{ cm}/\sqrt{s}$, 界面濃度 C_{LI} 降低為 $1.22643\text{wt}\%$, 這是因為液相區的有效熱擴散係數和溶質擴散係數均變大, 且熔液向遠離界面的方向流動, 帶走界面上的溶質, 固化速率因而增加。

此外, 由於統御方程式經轉換後, 仍然維持單純的熱擴散與溶質擴散方程式, 且相似解依舊存在, 數學模式無根本上的改變; 因而可推知: 即使考慮了因固液相密度所引發的對流效應, 一維的合金固化現象依舊存在動力不穩定, 而無型態不穩定。

第七章 多重根的性質與探討

Coriell 等人[33][34]發現一維無限域固化時，在某個初始溫度和濃度範圍內，存在多重根現象，即在此區域內，可能發生二種融化和一種固化現象，而經由 Coriell 等人分析：平衡界面條件之下，一個融化現象為不穩定，再經由不平衡界面條件計算，只有穩定的固化現象會發生。然而本文認為多重根現象可能是數學模式過於簡化的結果，且認為界面動態效應仍然不足以解釋為何只有固化現象會發生，所以分成以下章節討論：(1)考慮對流效應對多重根的影響，(2)以解析解的基礎，探討多重根的成因，(3)利用數值方法計算多重根區域，檢驗是否符合 Coriell 等人的結果。

7-1 固液相密度差對多重根的影響

藉由(57b)，將界面濃度化成：

$$C_{Li}(\lambda) = \frac{\frac{\sqrt{D_s} C_{s\infty}}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)} + \frac{\sqrt{D_L} C_{L\infty}}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_e}\right)}}{\frac{k\sqrt{D_s}}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)} + \frac{\sqrt{D_L}}{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_e}\right)} - \frac{(1+\varepsilon-k)\lambda}{2}} \quad (58)$$

將(58)帶入(57a)，整理得：

$$T_{L\infty}(\lambda) = (T_M + mC_{Ll}(\lambda)) + \frac{K_S \sqrt{\alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_e}\right)}{K_L \sqrt{\alpha_S} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_S}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_S}\right)} (T_M + mC_{Ll}(\lambda) - T_{S\infty})$$

$$- \frac{(1+\varepsilon)L_v \sqrt{\pi\alpha_L} \lambda \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_e}\right)}{2K_L}$$

(59)

假設初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, 利用(59)畫出 $\varepsilon = 0.111$ 和 $\varepsilon = 0$ 的 $T_{L\infty}$ 和 λ 關係圖, 得圖(十九)。當 $\varepsilon = 0$, 多重根的初始液相溫度區域為 $26.76K < T_{L\infty} < 30.11K$, 溫度範圍為 $3.35K$; 而當 $\varepsilon = 0.111$, 溫度區域則為 $27.58K < T_{L\infty} < 30.11K$, 範圍為 $2.53K$ 。對流效應使發生多重根的最低溫度上升, 溫度範圍相對之下變的更小; 且 $\varepsilon > 0$, 不利於固化的進行, 故正根比忽略對流效應的小, 也使融化時的液相區流體流離固化界面, 不利於融化的進行, 最小負根的絕對值也減小, 使根的分布範圍變窄, 但多重根現象仍會發生。故以下討論皆令 $\varepsilon = 0$ 。

7-2 合金物理性質和初始條件對多重根的影響

純物質的相變化並無多重根現象, 所以溶質擴散係數 D 和濃度 C 當為引發此現象的因素。以表(一)作為計算的基本性質, 令初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $T_{L\infty} = 29K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, 多重根為 $\lambda = -0.0142595$ 、 -0.001198 、 0.0011706 , 界面濃度 C_{Ll} 分別為 2.1335 、 0.807371 、 $0.566807wt\%$; 為了更深入了解其中物理機制, 茲探討合金性質和初始條件對多重根的影響。

(1) 分離係數 k 、熱擴散係數 α 、初始固相溫度 $T_{S\infty}$ 的效應:

$K=1$ 時，多重根為 $\lambda = -0.014251, -0.001199, 0.001828$ ，界面濃度 C_{Li} 分別為 2.13264、0.807473、0.5wt%； $k=3.33$ 時，多重根為 $\lambda = -0.01425, -0.0012025, 0.0044254$ ，界面濃度 C_{Li} 分別為 2.13254、0.807828、0.236212wt%；以上得知：改變 k 對融化影響不大，只改變固化速率，但多重根現象依然存在，故以下的討論， k 依然維持 0.3。本文亦發現 α 和 $T_{S\infty}$ 的改變只是改變多重根發生的區域，故 $k, \alpha, T_{S\infty}$ 等並非此物理現象的主要機制。

(2) 液相線斜率 m 的效應：

初始條件仍為 $T_{S\infty} = -24K, C_{S\infty} = 2.2wt\%, C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ， m 分別為 0、-0.7、-1.5、-2.33、-3.0，可得圖(二十)； $|m|$ 越大，多重根區域越大。 $|m|$ 越大，表示熱傳和質傳的耦合就越強，所以多重根為熱傳和質傳耦合的結果。

(3) 溶質擴散係數 D 的效應：

初始條件仍為 $T_{S\infty} = -24K, C_{S\infty} = 2.2wt\%, C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ， D_L 維持 3.0×10^{-5} ， D_S 分別為 $1.0 \times 10^{-9}, 3.0 \times 10^{-7}, 3.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}, 3.0 \times 10^{-5}$ ，可得圖(二十一)； D_S 越大，多重根區域越小，甚至消失，且 D_S 變大甚至會使原本應為固化的現象轉變成融化。若 D_S 維持 1.0×10^{-9} ， D_L 分別為 $3.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}, 3.0 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-4}, 3.0 \times 10^{-4}$ 的圖畫出，得圖(二十二)； D_L 越大，多重根區域越小。

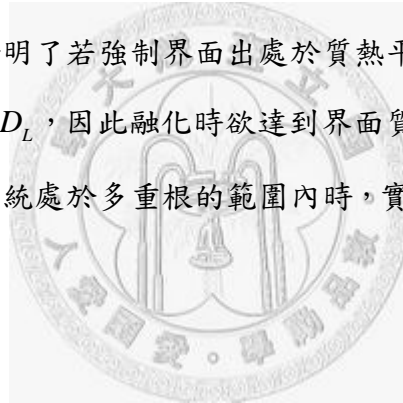
(4) 初始濃度 C 的效應：

令 $T_{S\infty} = -24K$ ，以表(一)的性質計算。當 $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ 時，分別令 $C_{S\infty} = 0.0、$

0.5、1.5、2.2、3.0wt%，可得圖(二十三)，由此圖發現當 $C_{S\infty}$ 越大時，發生多重根趨勢越大；當 $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 時，分別令 $C_{L\infty} = 0.0、0.5、1.0、1.5、2.2wt\%$ ，得圖(二十四)，可觀察出 $C_{L\infty}$ 越大，多重根區域越小，甚至消失。

7-3 以數值方法檢測多重根區域

以鉛錫合金的性質(表(一))計算，初始條件 $T_{L\infty} = 29K, T_{S\infty} = -24K$ ， $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ， $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 為多重根發生的範圍；數值計算的結果仍然只有固化現象。但若是強迫界面濃度分別等於其他兩個融化現象的值：即強迫界面濃度分別為2.1335和0.807371wt%，則得圖(二十五 a)和(二十五 b)，數值計算的界面位置和相似解的一致，證明了若強制界面出處於質熱平衡的條件下，融化現象確實存在。但是由於 $D_s \ll D_L$ ，因此融化時欲達到界面質熱平衡條件，遠比固化時的困難許多，也因此當系統處於多重根的範圍內時，實際的計算結果都只有固化現象會發生。



第八章 結論

本文探討的一維合金固化現象，分析的因素包含了動態效應、有限域的固化、因固液相密度差所引發的對流效應、以及多重根現象。研究的結果可歸納成以下的結論：

- (1) 一維無限域的合金固化現象存在著相似解，且無偏析現象發生，系統亦只存在動力不穩定，而無型態不穩定。
- (2) 當考慮動態效應後，一維無限域的合金固化不復存在相似解，且會導致溶質的偏析現象，但偏析的量非常微小，且只存在固化剛發生的微小時間尺度之內。
- (3) 有限域的固化亦不存在相似解，溶質的偏析現象變得明顯。
- (4) 考慮因固液相密度差引發的對流效應時，對固化現象並無根本的改變，溫度場及濃度場依舊存在著相似解，也無偏析現象發生，系統應亦只存在動力不穩定，而無型態不穩定。
- (5) 若固化是發生在多重根區域內，只有最大固化正根會發生，其餘兩個根是因為溶質擴散係數遠小於熱擴散係數、假設界面處於質熱平衡的理想狀態下、溫度場和濃度場耦合的可能數學解，實際上並不會發生。

展望：

若要更深入探討合金的固化現象，且符合工業上的應用需求，未來的研究應擴展至二維及三維的固化現象，並應著重於型態不穩定的研究，探討其成因及物理機制。

參考文獻

- [1] J. Stefan, Ann Phys. U. Chem. (Wiedemann) N. F. Vol.42, pp269
- [2] John Crank, Free and Moving Boundary Problems, Clarendon Press, 1984
- [3] 呂璞石,黃振賢,金屬材料, 1978, 文京書局
- [4] B.Mutaftschiev, "Nucleation Theory," in Handbook of Crystal Growth,
ed. D. T. J. Hurle, Vol.2 Fundamentals, Part A: Thermodynamics and Kinetics,
North-Holland, 1993, pp.187-247
- [5] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2nd ed.(Oxford
University Press, London, 1975)
- [6] L. N. Tao, The Stefan Problem with Arbitrary Initial and Boundary Conditions,
Quarterly of Applied Mathematics, October 1978, 223-233
- [7] L. N. Tao, The Analyticity and Genral Solution of the Cauchy-Stefan Problem,
Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, 1983, Vol. 36: 487-504
- [8] 黃忠賢, 持續移動的邊界條件對固化現象之影響—模擬 ESR 系統中金屬熔液
固化之簡化模式, 國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文 1995
- [9] W. W. Mullins, and R. F. Sekerka, Stability of a Planar Interface during
Solidification of a Dilute Binary Alloy, Journal of Applied Physics, 1964, Vol. 35,
444-451
- [10] Morphological Stability, Crystal Growth: an Introduction (ed. P. Hartman), 1973,
403-442
- [11] J. S. Langer, Instability and Pattern Formation in Crystal Growth, Reviews of
Modern Physics, 1980, Vol. 52, 1-28
- [12] R. N. Hills, D. E. Loper, and P. H. Roberts, a Thermodynamically Consistent
Model of a Mushy Zone, Quarterly Journal of Mechanics and Applied

- Mathematics, 1983 , Vol. 36: 505-540
- [13] H. E. Huppert, and M.G. Worster, Dynamic Solidification of a Binary Melt, Nature, 1985, Vol. 314, 703-707
- [14] M.G. Worster, Solidification of an Alloy from a Cooled Boundary, J. Fluid Mech., 1986, Vol. 167, 481-501
- [15] D. L. Feltham and M.G. Worster, Similarity Solution Describing the Melting of a Mushy Layer, Journal of Crystal Growth 208, 2000, 746-756
- [16] M.Kaviany, Principle of Heat Transfer in Porous Media, Springer-Verlag, 1973, London.
- [17] Szekely and Chhabra, The Effect of Natural Convection on the Shape and Movement of the Melt-Solid Interface in the Controlled Solidification, Metallurgical Transactions B, Vol.1, 1970, pp 1195-1203
- [18] F. M. Chiesa and R. I. L. Guthrie, Natural Convection Heat Transfer Rate during the Solidification and Melting of Metals and Alloy Systems, Journal of Heat Transfer, Vol.96, 1974, pp377-384
- [19] M. Ben Amar, P. H. Bouissou, and P. Pelce, An Exact Solution for the Shape of a Crystal Growing in a forced flow, Journal of Crystal Growth 92, 1988, 97-100
- [20] S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and hydromagnetic stability, Oxford : Clarendon Press, 1961
- [21] R. Ananth and W. N. Gill, The effect of convection on axisymmetric parabolic dendrites, Chem. Eng. Comm. 68, 1988a,1-14
- [22] T. P. Schulze, and M. G. Worster, A Numerical Investigation of Steady Convection in Mushy Layers during the Directional Solidification of Binary Alloys, J. Fluid Mech. 356, 199-202
- [23] S. Tait, K. Jahrling, and C. Jaupart, The Planform of Composition Convection and Chimney Formation in a Mushy Zone, Nature 359, 1992, 406-408

- [24] Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, 1964.
- [25] 王富明，固化介面的成長與熱張力氣泡的遷移，國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文 1995
- [26] L. N. Tao, on Solidification Problems Including the Density Jump at the Moving Boundary, Quarterly of Applied Mathematics, 1978, 175-185
- [27] S. H. Davis, Theory of Solidification, Cambridge University Press
- [28] P. W. Bates, P. C. Fife, R. A. Gardner, and C. K. R. T. Jones, Phase Field Models for Hypercooled Solidification, Physica D 104, 1997, 1-31
- [29] K. Nagashima, Y. Furukawa, Nonequilibrium effect of anisotropic interface kinetics on the directional growth of ice crystals, Journal of Crystal Growth 171, 1997, 577-585
- [30] S. R. Coriell, B. T. Murray, A. A. Chernov, Kinetic self-stabilization of a stepped interface: Growth into a supercooled melt, Journal of Crystal Growth 149, 1995, 120-130
- [31] D. E. Coates, J. S. Kirkaldy, Met. Trans. 2(1971) 3467
- [32] P. Maugis, W. D. Hopfe, J. E. Morral, J.S. Kirkaldy, Degeneracy of Diffusion Paths in Ternary, Two-Phase Diffusion Couple, J. Appl. Phys. 79(1996)7592
- [33] S. R. Coriell, G. B. McFadden, R. F. Sekerka, Multiple Similarity Solutions for Solidification and Melting, Journal of Crystal Growth 191(1998) 573-585
- [34] S. R. Coriell, G. B. McFadden, R. F. Sekerka, Selection Mechanisms for Multiple Similarity Solutions for Solidification and Melting, Journal of Crystal Growth 200(1999) 276-286
- [35] S. R. Coriell, and R. f. Sekerka, Oscillatory Morphological Instabilities Due To Non-equilibrium Segregation, Journal of Crystal Growth, 1983, Vol. 61, 499-508
- [36] G. H. Rodway, J. D. Hunt, J. Crystal Growth 112, 1991, 554
- [37] A. A. Samarskii, P. N. Vabishchevich, O. P. Iliev, and A. G. Churbanov, Numerical

- Simulation of Convection/Diffusion Phase Change Problems-a Review, *Int. J. Heat Mass Transfer* 36, 1993, 4095-4106.
- [38] N. Shamsundar, and E. M. Sparrow, Analysis of Multidimensional Conduction Phase Change via the Enthalpy Model, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 97, 1975, 333-340
- [39] V. R. Voller, N. C. Markatos, and M. Cross, Numerical Simulations of Fluid Flow and Heat/Mass Transfer Processes, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [40] V. R. Voller, M. Cross, and N. C. Markatos, An Enthalpy Method for Convection/Diffusion Phase Change, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, Vol. 24, 1987, 271-284
- [41] V. R. Voller, and C. Prakash, A Fixed Grid Numerical Modelling Methodology for Convection/Diffusion Mushy Region Phase Change Problems, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 30, 1987, 1709-1719.
- [42] A. D. Brent, V. R. Voller, and K. J. Reid, Enthalpy-Porosity Technique for Modelling Convection-Diffusion Phase-Change: Application to the Melting of a Pure Metal, *Numerical Heat Transfer*, Vol. 13, 1988, 297-318.
- [43] W. D. Murray and F. Landis, Numerical and Machine Solution of Transient Heat-Conduction Problem Involving Melting or Freezing, *Trans. ASME, J. Heat Transfer* 81, 1959, 106-112
- [44] P. R. Rao, and V. M. K. Sastri, Efficient Numerical Method for Two-Dimension Phase Change Problem, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, Vol. 27, No. 11, 1984, 2077-2084.
- [45] S. V. Patanka, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, 1980

附錄(A) 擾動邊界條件的推導

界面熱傳關係式：

$$\begin{aligned}
 L_v V(t) &= K_s \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} - K_L \frac{\partial T_L(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} \\
 \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} &= \frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} + \frac{\partial T_s^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} \\
 \frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)=S^0(t)+S^1(t)} &= \frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 T_s^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + \text{higher order terms} \\
 \Rightarrow L_v \left[\frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt} \right] &= K_s \left[\frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 T_s^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] \\
 &\quad - K_L \left[\frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 T_L^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] + K_s \left[\frac{\partial T_s^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 T_s^1(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] \\
 &\quad - K_L \left[\frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 T_L^1(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right]
 \end{aligned}$$

將 higher order terms 略去

$$K_s \frac{\partial^2 T_s^1(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \ll O(1), \quad K_L \frac{\partial^2 T_L^1(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \ll O(1)$$

得：

$$\begin{aligned}
 L_v \frac{dS^0(t)}{dt} + L_v \frac{dS^1(t)}{dt} &= K_s \frac{\partial T_s^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - K_L \frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \left[K_s \frac{\partial^2 T_s^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] \\
 &\quad - \left[K_L \frac{\partial^2 T_L^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] + K_s \frac{\partial T_s^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - K_L \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)}
 \end{aligned}$$

將 0 階項消去，得：

$$L_v \frac{dS^1(t)}{dt} = K_s \frac{\partial T_s^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - K_L \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} + \left[K_s \frac{\partial^2 T_s^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} - K_L \frac{\partial^2 T_L^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t)$$

同理，界面質傳關係式：

$$(1-k)V(t)C_L(x,t) \Big|_{x=S(t)} = D_s \frac{\partial C_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} - D_L \frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S(t)}$$

$$\begin{aligned}
C_L(x,t)\Big|_{x=S(t)} &= [C_L^0(x,t) + C_L^1(x,t)]_{x=S^0(t)+S^1(t)} = C_L^0(x,t)\Big|_{x=S^0(t)+S^1(t)} + C_L^1(x,t)\Big|_{x=S^0(t)+S^1(t)} \\
&= \left[C_L^0(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} S^1(t) + \text{higher order terms} \right] \\
&\quad + \left[C_L^1(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} S^1(t) + \text{higher order terms} \right] \\
&= C_L^0(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} S^1(t) + C_L^1(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + \text{higher order terms} \\
&= C_{Li}^0 - \frac{(C_{Li} - C_{L\infty})}{\sqrt{\pi D_L t} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_L}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_L}\right)} S^1(t) + C_L^1(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + \text{higher order terms}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow (1-k) &\left[\frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt} \right] \left[C_{Li}^0 + \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_L^1(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} \right] \\
&= (1-k) \left[\frac{dS^0(t)}{dt} C_{Li}^0 + \frac{dS^0(t)}{dt} \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + \frac{dS^0(t)}{dt} C_L^1(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + C_{Li}^0 \frac{dS^1(t)}{dt} \right] \\
&= D_s \left[\frac{\partial C_s^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 C_s^0(x,t)}{\partial x^2}\Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] - D_L \left[\frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 C_L^0(x,t)}{\partial x^2}\Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] \\
&\quad + D_s \left[\frac{\partial C_s^1(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 C_s^1(x,t)}{\partial x^2}\Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] - D_L \left[\frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial^2 C_L^1(x,t)}{\partial x^2}\Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right]
\end{aligned}$$

將 higher order terms 和 0 階項略去：

$$\begin{aligned}
(1-k) &\frac{dS^0(t)}{dt} C_L^1(x,t)\Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} + (1-k) C_{Li}^0 \frac{dS^1(t)}{dt} \\
&= D_s \frac{\partial C_s^1(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} - D_L \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} \\
&\quad + \left[D_s \frac{\partial^2 C_s^0(x,t)}{\partial x^2}\Big|_{x=S^0(t)} - D_L \frac{\partial^2 C_L^0(x,t)}{\partial x^2}\Big|_{x=S^0(t)} - (1-k) \frac{dS^0(t)}{dt} \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t)
\end{aligned}$$

界面溫度關係式：

$$\begin{aligned}
T_S|_{x=S(t)} &= T_L|_{x=S(t)} \\
T_S^0|_{x=S(t)} + T_S^1|_{x=S(t)} &= T_L^0|_{x=S(t)} + T_L^1|_{x=S(t)} \\
T_S^0(x,t)|_{x=S(t)=S^0(t)+S^1(t)} &= T_S^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_S^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) + \text{higher order terms} \\
\Rightarrow T_S^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_S^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) &+ T_S^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_S^1(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
&= T_L^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) + T_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
\because T_S^0(x,t)|_{x=S^0(t)} &= T_L^0(x,t)|_{x=S^0(t)} \\
\therefore \frac{\partial T_S^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) &+ T_S^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_S^1(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
&= \frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) + T_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
T_L(x,t)|_{x=S(t)} &= T_M + mC_L(x,t)|_{x=S(t)} - \frac{V(t)}{\mu} \\
T_L^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) &+ T_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
&= T_M + m \left[C_L^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} \right] - \frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt} \\
&\quad - \frac{\frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) + T_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t)}{\mu} \\
&= m \left[\frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} \right] - \frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt}
\end{aligned}$$

界面濃度關係式：

$$\begin{aligned}
C_S(x,t)|_{x=S(t)} &= k C_L(x,t)|_{x=S(t)} \\
C_S^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_S^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_S^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_S^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
&= k \left[C_L^0(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right] \\
\frac{\partial C_S^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_S^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_S^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \\
&= k \left[\frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) + C_L^1(x,t)|_{x=S^0(t)} + \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} S^1(t) \right]
\end{aligned}$$

擾動項的界面條件整理如下：

$$\begin{aligned}
(1+\varepsilon)L_v \frac{dS^1(t)}{dt} &= K_s \frac{\partial T_S^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - K_L \frac{\partial T_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} \\
&+ \left[K_s \frac{\partial^2 T_S^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} - K_L \frac{\partial^2 T_L^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t) \\
(1-k) \frac{dS^0(t)}{dt} C_L^1(x,t) \Big|_{x=\lambda\sqrt{t}} &+ (1-k) C_{L^0} \frac{dS^1(t)}{dt} \\
= D_s \frac{\partial C_S^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - D_L \frac{\partial C_L^1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} \\
&+ \left[D_s \frac{\partial^2 C_S^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} - D_L \frac{\partial^2 C_L^0(x,t)}{\partial x^2} \Big|_{x=S^0(t)} - (1-k) \frac{dS^0(t)}{dt} \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t)
\end{aligned}$$

$$T_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} = m C_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} + \left[m \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - \frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t) - \frac{\frac{dS^0(t)}{dt} + \frac{dS^1(t)}{dt}}{\mu}$$

$$T_S^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} = T_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} + \left[\frac{\partial T_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - \frac{\partial T_S^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t)$$

$$C_S^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} = k C_L^1(x,t) \Big|_{x=S^0(t)} + \left[k \frac{\partial C_L^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} - \frac{\partial C_S^0(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=S^0(t)} \right] S^1(t)$$

$T_S^0(x,t)$ 、 $T_L^0(x,t)$ 、 $C_S^0(x,t)$ 、 $C_L^0(x,t)$ 的二次微分為：

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \right|_{x=\lambda\sqrt{t}} &= -\frac{x(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{2\alpha_s t \sqrt{\pi\alpha_s t} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(-\frac{x^2}{4\alpha_s t}\right)} \\ &= -\frac{\lambda(T_M + mC_{LI} - T_{S\infty})}{2\alpha_s t \sqrt{\pi\alpha_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(-\frac{\lambda^2}{4\alpha_s}\right)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \right|_{x=\lambda\sqrt{t}} &= -\frac{(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{\sqrt{\pi\alpha_L t} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right)} \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{Exp}\left(-\frac{x^2}{4\alpha_e t}\right) \\ &= \frac{\lambda(T_M + mC_{LI} - T_{L\infty})}{2\alpha_e t \sqrt{\pi\alpha_L} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\alpha_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4\alpha_e}\right)} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} \right|_{x=S(t)} = -\frac{\lambda(kC_{LI} - C_W)}{2D_s t \sqrt{\pi D_s} \operatorname{Erfc}\left(-\frac{\lambda}{2\sqrt{D_s}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_s}\right)}$$

$$\left. \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \right|_{x=S(t)} = \frac{\lambda(C_{LI} - C_{L\infty})}{2D_e t \sqrt{\pi D_e} \operatorname{Erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_e}}\right) \operatorname{Exp}\left(\frac{\lambda^2}{4D_e}\right)}$$

代入擾動項的界面條件可解出式子(13)。

附錄(B) $\beta < 0$ 的差分形式

$$T_{p+1} = T_L(x, t)|_I + \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I (\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p)^2}{2} + O(\Delta x^3)$$

$$T_{p+2} = T_L(x, t)|_I + \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I [(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}] + \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I \frac{[(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]^2}{2} + O(\Delta x^3)$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_{p+1} - T_L(x, t)|_I}{(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p)} - \frac{(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p)}{2} \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I + O(\Delta x^2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_{p+2} - T_L(x, t)|_I}{(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}} - \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}}{2} + O(\Delta x^2)$$

液相區界面的溫度梯度差分式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_L}{\partial x} \Big|_I &= - \frac{[2\Delta x_{p+2}(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}^2]}{\Delta x_{p+2}(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p)[(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_L(x, t)|_I \\ &\quad - \frac{[(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{\Delta x_{p+2}(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p)} T_{p+1} - \frac{(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p)}{\Delta x_{p+2}[(\Delta x_{p+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{p+2} \end{aligned}$$

$$T_{p-1} = T_S(x, t)|_I - \frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I (\beta + 1)\Delta x_p + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{[(\beta + 1)\Delta x_p]^2}{2} + O(\Delta x^3)$$

$$T_{p-2} = T_S(x, t)|_I - \frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I [(\beta + 1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}] + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{[(\beta + 1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]^2}{2} + O(\Delta x^3)$$

$$\frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_S(x, t)|_I - T_{p-1}}{(\beta + 1)\Delta x_p} + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{(\beta + 1)\Delta x_p}{2} + O(\Delta x^2)$$

$$\frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I = \frac{T_S(x, t)|_I - T_{p-2}}{[(\beta + 1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} + \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} \Big|_I \frac{[(\beta + 1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{2} + O(\Delta x^2)$$

固相區界面的溫度梯度差分式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_S}{\partial x} \Big|_I &= \frac{(\beta+1)\Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_{P-2} - \frac{[(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta+1)\Delta x_{p-1}\Delta x_p} T_{P-1} \\ &+ \frac{[2(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta+1)\Delta x_p [(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_S(x,t) \Big|_I + O(\Delta x^2) \\ T_{P+2} &= T_{P+1} + \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P+1} \Delta x_{p+2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P+1} \frac{\Delta x_{p+2}^2}{2} + O(\Delta x^3) \\ T_L(x,t) \Big|_I &= T_{P+1} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P+1} (\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P+1} \frac{(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p)^2}{2} + O(\Delta x^3) \end{aligned}$$

鄰近界面液相區的溫度梯度差分式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P+1} &= - \frac{\Delta x_{p+2}}{(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_L(x,t) \Big|_I \\ &- \frac{[(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) - \Delta x_{p+2}]}{(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p)\Delta x_{p+2}} T_{P+1} + \frac{(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p)}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{P+2} + O(\Delta x^2) \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P+1} &= \frac{2}{(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_L(x,t) \Big|_I \\ &+ \frac{2}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{P+2} - \frac{2}{\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p)} T_{P+1} \\ T_{P-2} &= T_{P-1} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P-1} \Delta x_{p-1} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P-1} \frac{\Delta x_{p-1}^2}{2} + O(\Delta x^3) \\ T_S(x,t) \Big|_I &= T_{P-1} + \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P-1} (\beta+1)\Delta x_p + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P-1} \frac{(\beta+1)^2 \Delta x_p^2}{2} + O(\Delta x^3) \end{aligned}$$

鄰近界面固相區的溫度梯度差分式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P-1} &= - \frac{(\beta+1)\Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [\Delta x_{p-1} + (\beta+1)\Delta x_p]} T_{P-2} - \frac{[\Delta x_{p-1} - (\beta+1)\Delta x_p]}{(\beta+1)\Delta x_{p-1}\Delta x_p} T_{P-1} \\ &+ \frac{\Delta x_{p-1}}{(\beta+1)\Delta x_p [\Delta x_{p-1} + (\beta+1)\Delta x_p]} T_S(x,t) \Big|_I + O(\Delta x^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{p-1} &= \frac{2}{\Delta x_{p-1} [(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_{p-2} - \frac{2}{(\beta+1)\Delta x_{p-1}\Delta x_p} T_{p-1} \\ &+ \frac{2}{(\beta+1)\Delta x_p [(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_S(x,t) \Big|_I + O(\Delta x) \end{aligned}$$

固相區鄰近界面的差分統御方程式為

$$\begin{aligned} &\frac{2f\alpha}{\Delta x_{p-1} [(\beta_j+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_{p-2} \Big|_j - \left[\frac{2f\alpha}{(\beta_j+1)\Delta x_{p-1}\Delta x_p} + \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{p-1} \Big|_j \\ &+ \frac{2f\alpha}{(\beta_j+1)\Delta x_p [(\beta_j+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_S(x,t) \Big|_I \\ &= \tag{38b} \\ &- \frac{2(1-f)\alpha}{\Delta x_{p-1} [(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_{p-2} \Big|_{j-1} + \left[\frac{2(1-f)\alpha}{(\beta+1)\Delta x_{p-1}\Delta x_p} - \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{p-1} \Big|_{j-1} \\ &- \frac{2(1-f)\alpha}{(\beta+1)\Delta x_p [(\beta+1)\Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_S(x,t) \Big|_I + O(\Delta x) \end{aligned}$$

液相區鄰近界面的差分統御方程式為

$$\begin{aligned} &\frac{2f\alpha}{(\Delta x_{p+1} - \beta_j\Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta_j\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_L(x,t_j) \Big|_I \\ &- \left[\frac{2f\alpha}{\Delta x_{p+2}(\Delta x_{p+1} - \beta_j\Delta x_p)} + \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{p+1} \Big|_j + \frac{2f\alpha}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta_j\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{p+2} \Big|_j \\ &= \tag{39b} \\ &- \frac{2(1-f)\alpha}{(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_L(x,t_{j-1}) \Big|_I \\ &+ \left[\frac{2(1-f)\alpha}{\Delta x_{p+2}(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p)} - \frac{1}{\Delta t_j} \right] T_{p+1} \Big|_{j-1} - \frac{2(1-f)\alpha}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta\Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{p+2} \Big|_{j-1} \end{aligned}$$

溫度和濃度的差分式形式相同。

界面熱傳差分式：

$$\begin{aligned}
L_v \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\Delta t_j} = & f \left\{ \frac{K_S (\beta_j + 1) \Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_{p-2}|_j - \frac{K_S [(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_j + 1) \Delta x_{p-1} \Delta x_p} T_{p-1}|_j \right. \\
& + \frac{K_S [2(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_j + 1) \Delta x_p [(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} \left[T_M + mC_{Lu}(t_j) - \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\mu \Delta t_j} \right] \\
& + \frac{K_L [2\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}^2]}{\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} \left[T_M + mC_{Lu}(t_j) - \frac{S(t_j) - S(t_{j-1})}{\mu \Delta t_j} \right] \\
& \left. - \frac{K_L [(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p)} T_{p+1}|_j + \frac{K_L (\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p)}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{p+2}|_j \right\} \\
+ (1-f) & \left\{ \frac{K_S (\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} T_{p-2}|_{j-1} - \frac{K_S [(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_{p-1} \Delta x_p} T_{p-1}|_{j-1} \right. \\
& + \frac{K_S [2(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p [(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} \left[T_M + mC_{Lu}(t_{j-1}) - \frac{S(t_{j-1}) - S(t_{j-2})}{\mu \Delta t_{j-1}} \right] \\
& + \frac{K_L [2(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} \left[T_M + mC_{Lu}(t_{j-1}) - \frac{S(t_{j-1}) - S(t_{j-2})}{\mu \Delta t_{j-1}} \right] \\
& \left. - \frac{K_L [(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p)} T_{p+1}|_{j-1} + \frac{K_L (\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p)}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} T_{p+2}|_{j-1} \right\}
\end{aligned}$$

界面溶質守恆差分式：

$$\begin{aligned}
& (1-k) \left[f C_{Ll}'(t_j) + (1-f) C_{Ll}(t_{j-1}) \right] \frac{S'(t_j) - S(t_{j-1})}{\Delta t_j} \\
&= f \left\{ \frac{D_s (\beta_j + 1) \Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} C_{P-2}|_j - \frac{D_s [(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_j + 1) \Delta x_{p-1} \Delta x_p} C_{P-1}|_j \right. \\
&+ \frac{k D_s [2(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_j + 1) \Delta x_p [(\beta_j + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} C_{Ll}(t_j) \\
&+ \frac{D_L [2(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} C_{Ll}(t_j) \\
&- \left. \frac{D_L [(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p)} C_{P+1}|_j + \frac{D_L (\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p)}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta_j \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} C_{P+2}|_j \right\} \\
&+ (1-f) \left\{ \frac{D_s (\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p}{\Delta x_{p-1} [(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} C_{P-2}|_{j-1} - \frac{D_s [(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_{p-1} \Delta x_p} C_{P-1}|_{j-1} \right. \\
&+ \frac{k D_s [2(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]}{(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p [(\beta_{j-1} + 1) \Delta x_p + \Delta x_{p-1}]} C_{Ll}(t_{j-1}) \\
&+ \frac{D_L [2(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) [(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} C_{Ll}(t_{j-1}) \\
&- \left. \frac{D_L [(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]}{\Delta x_{p+2} (\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p)} C_{P+1}|_{j-1} + \frac{D_L (\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p)}{\Delta x_{p+2} [(\Delta x_{p+1} - \beta_{j-1} \Delta x_p) + \Delta x_{p+2}]} C_{P+2}|_{j-1} \right\}
\end{aligned}$$

最接近界面位置的溫度和濃度：

$$\begin{aligned}
T_p &= T_{P+1} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{P+1} \Delta x_{P+1} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{P+1} \frac{\Delta x_{P+1}^2}{2} + O(\Delta x^3) \\
&= \frac{\Delta x_{P+1} (\Delta x_{P+2} + \Delta x_{P+1})}{(\Delta x_{P+1} - \beta \Delta x_p) [(\Delta x_{P+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{P+2}]} T_L(x, t) \Big|_I \\
&- \frac{\beta \Delta x_p (\Delta x_{P+2} + \Delta x_{P+1})}{\Delta x_{P+2} (\Delta x_{P+1} - \beta \Delta x_p)} T_{P+1} + \frac{\beta \Delta x_{P+1} \Delta x_p}{\Delta x_{P+2} [(\Delta x_{P+1} - \beta \Delta x_p) + \Delta x_{P+2}]} T_{P+2}
\end{aligned}$$

符號說明

B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 : 常數

C_L : 液相溶質濃度

C_{Ll} : 液相固化介面的濃度

$C_{L\infty}$: 液相初始濃度

C_S : 固相溶質濃度

C_{Sl} : 固相固化介面的濃度

$C_{S\infty}$: 固相初始濃度

D_e : 轉換後的溶質擴散係數

D_L : 液相溶質擴散係數

D_S : 固相溶質擴散係數

k : 平衡分離係數(equilibrium segregation coefficient)

K_L : 液體的熱傳導係數

K_S : 固體的熱傳導係數

L_v : 單位體積液體所含的潛熱

m : 液相線斜率(liquidus slope)

$S(t)$: 固化介面

t : 時間

V : 固化介面移動速度

T_L : 液相溶質溫度

T_{Ll} : 液相固化介面的溫度

$T_{L\infty}$: 液相初始溫度

T_S : 固相溶質溫度

T_M : 純物質的平衡溫度(熔點)

T_{Sl} : 固相固化介面的溫度



w : 固化作用所導致的液相對流速度

x : 位置座標(介面成長方向)

$x(i)$: 第 i 個格點的位置座標

y : 位置座標

z : 位置座標

α_e : 轉換後的液相熱擴散係數

α_L : 液相熱擴散係數

α_S : 固相熱擴散係數

β : 數值計算的格點分率

Γ : 表面張力效應係數

λ : 固化介面成長係數(parabolic growth rate)

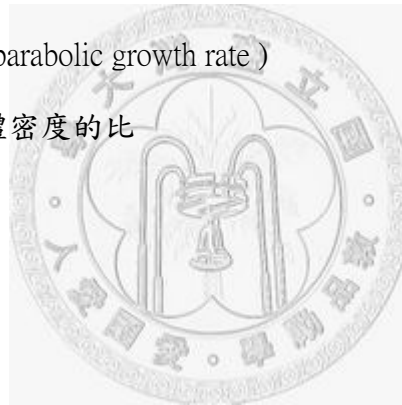
ε : 固液密度差的和液體密度的比

ρ_L : 液相密度

ρ_S : 固相密度

μ : 動力效應係數

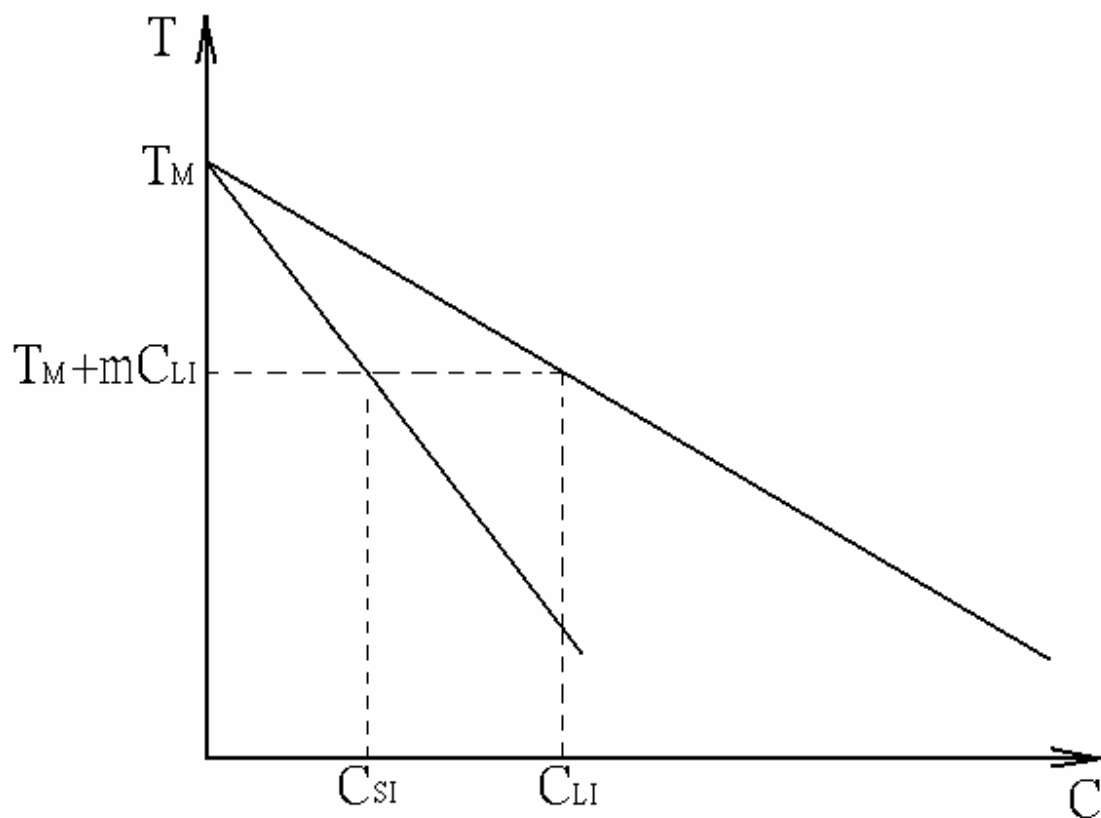
ξ : 變數變換



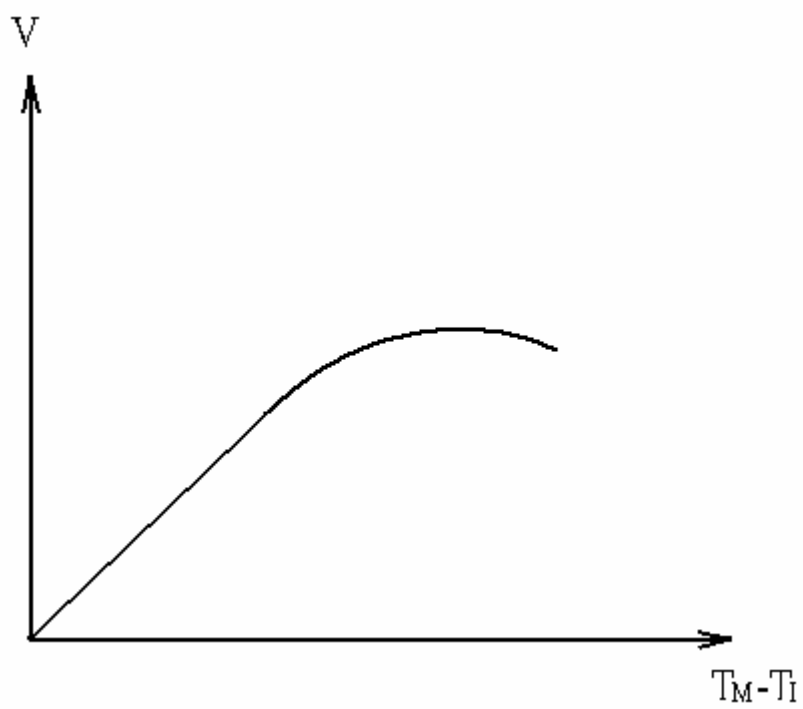
上標

0: 原本 similarity solution 的解

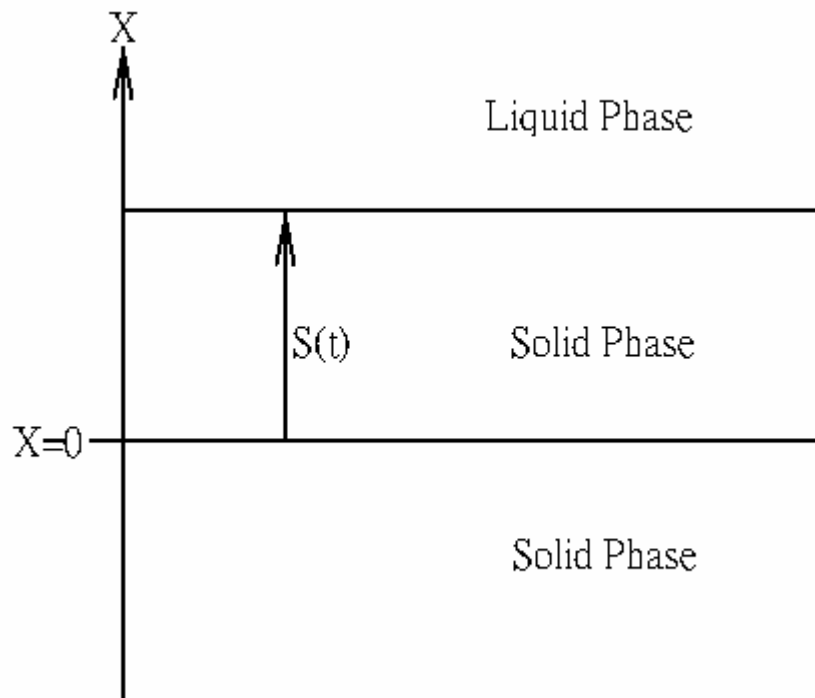
1: small perturbation 的解



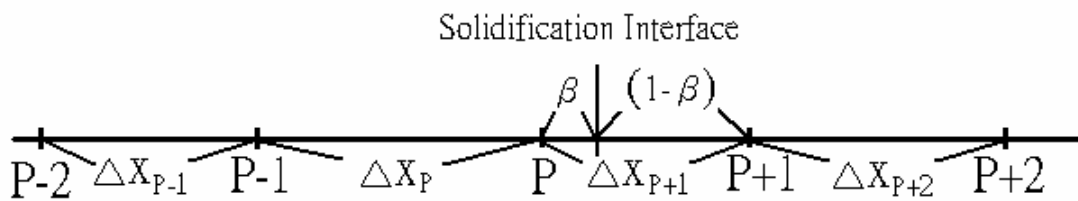
圖(一) 雙元合金的平衡相圖



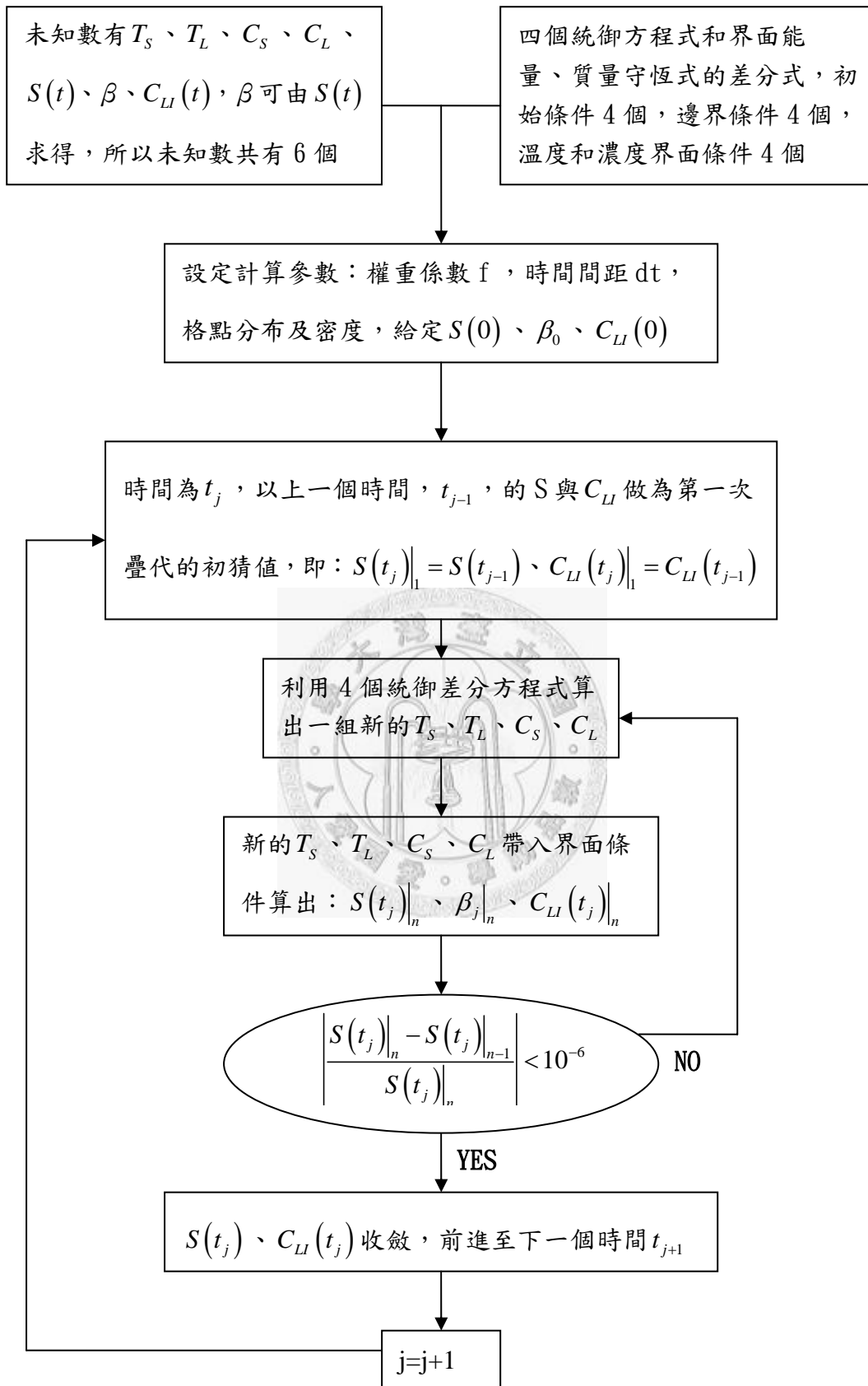
圖(二) 過冷度 $\Delta T = (T_M - T_I)$ 與界面速度 V 的關係圖



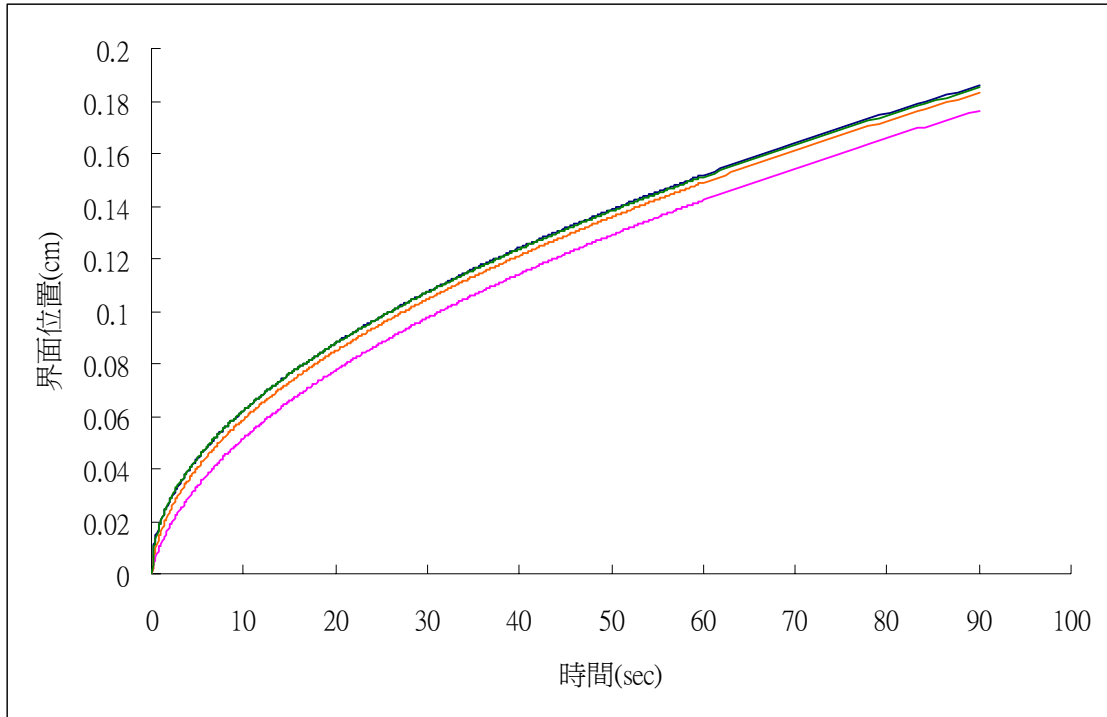
圖(三) 無限域固化示意圖



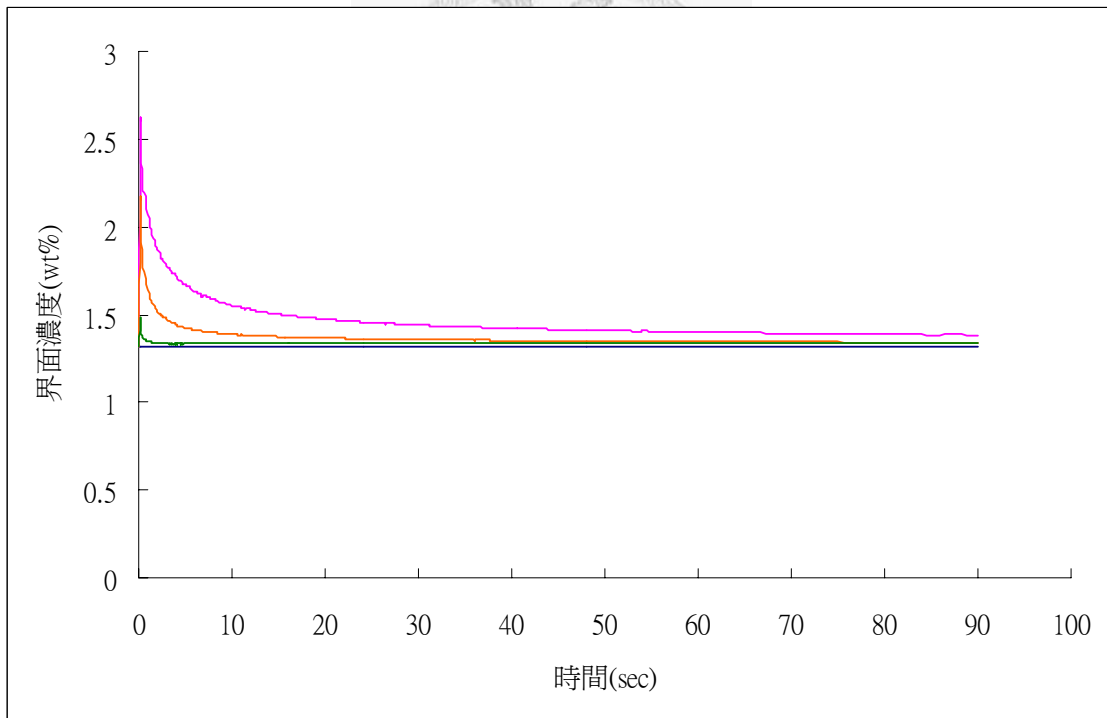
圖(四) 格點和界面的示意圖



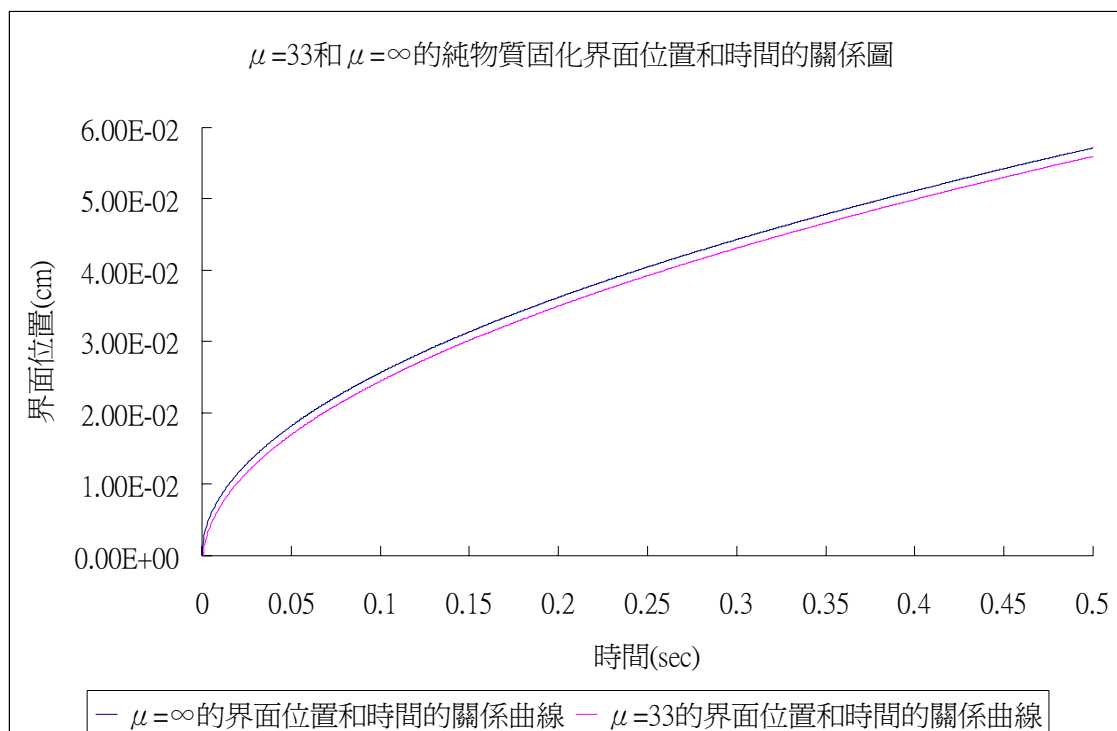
圖(五) 數值計算的流程圖



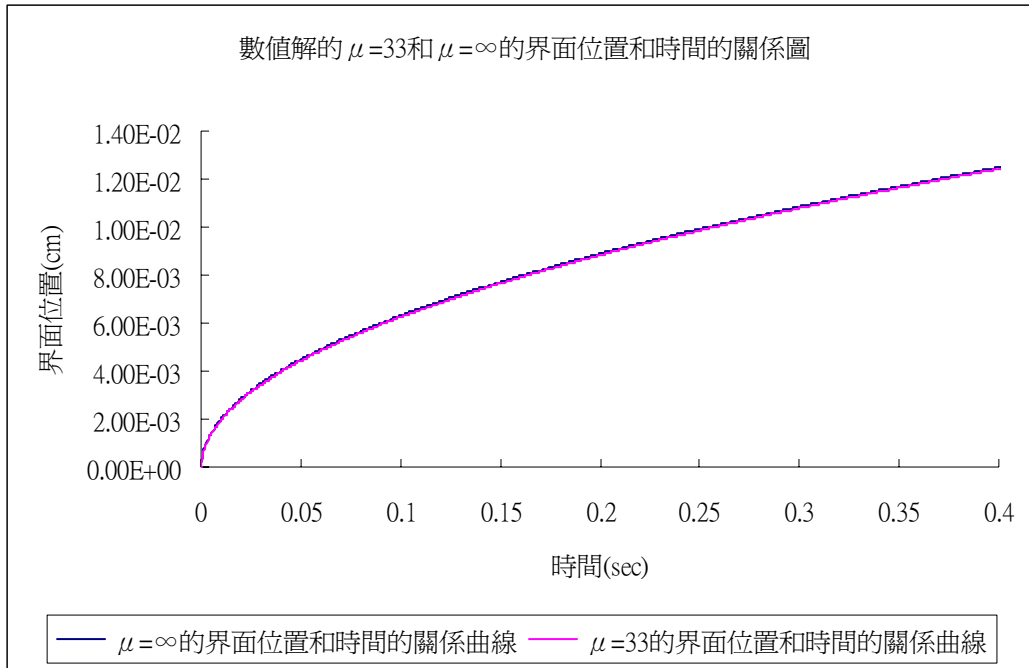
圖(六 a)



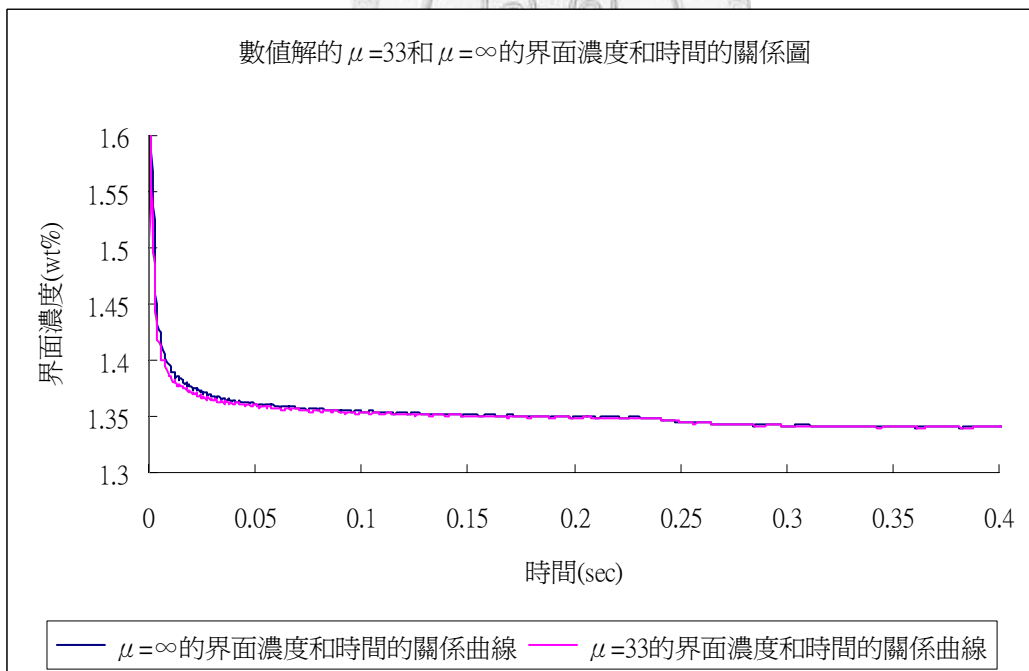
圖(六 b) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5\text{wt}\%$, $C_{S\infty} = 2.2\text{wt}\%$, 圖(a) 為固化界面位置和時間的關係圖；曲線從上至下分別為：第一組相似解，第四組、第三組、第二組的數值解固化界面和時間的關係曲線。圖(b)為界面濃度和時間的關係圖；曲線從下至上分別為：第一組相似解，第四組、第三組、第二組數值解的固化濃度和時間的關係曲線。



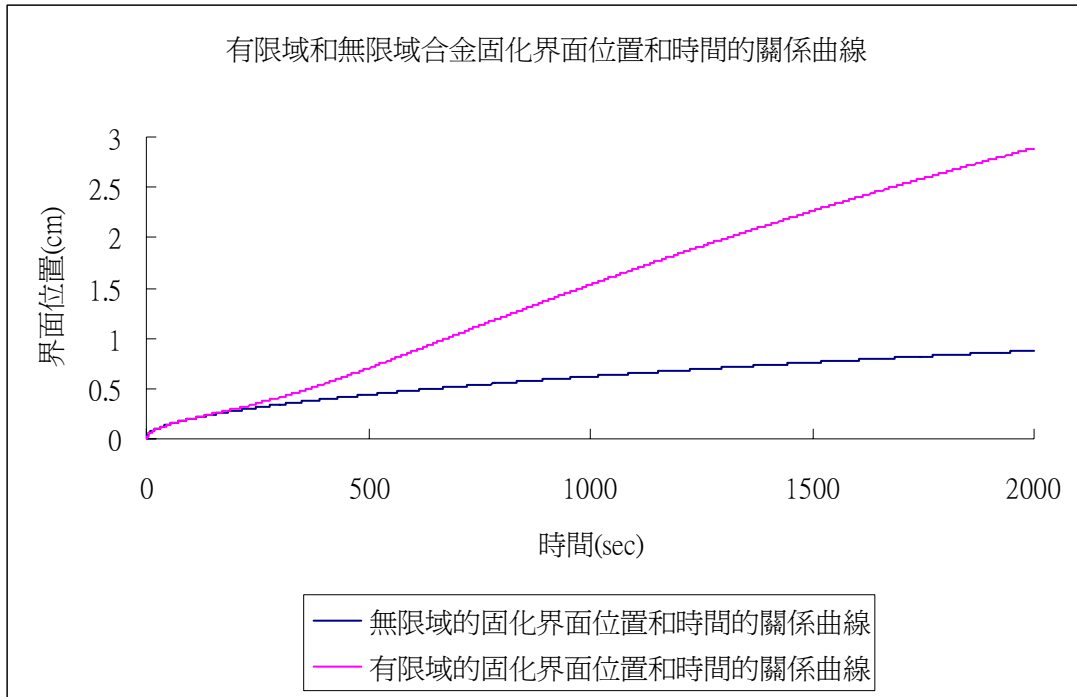
圖(七) 初始條件為 $T_{L\infty} = 10$, $T_{S\infty} = -40$, $C_{L\infty} = 0wt\%$, $C_{S\infty} = 0wt\%$ 的界面位置和時間的關係圖。橫座標為時間(t), 縱座標為界面位置 $S(t)$; 上方曲線為 $\mu = \infty$ 的數值解的界面位置和時間的關係曲線, 下方曲線為 $\mu = 33$ 的數值解的界面位置和時間的關係曲線。



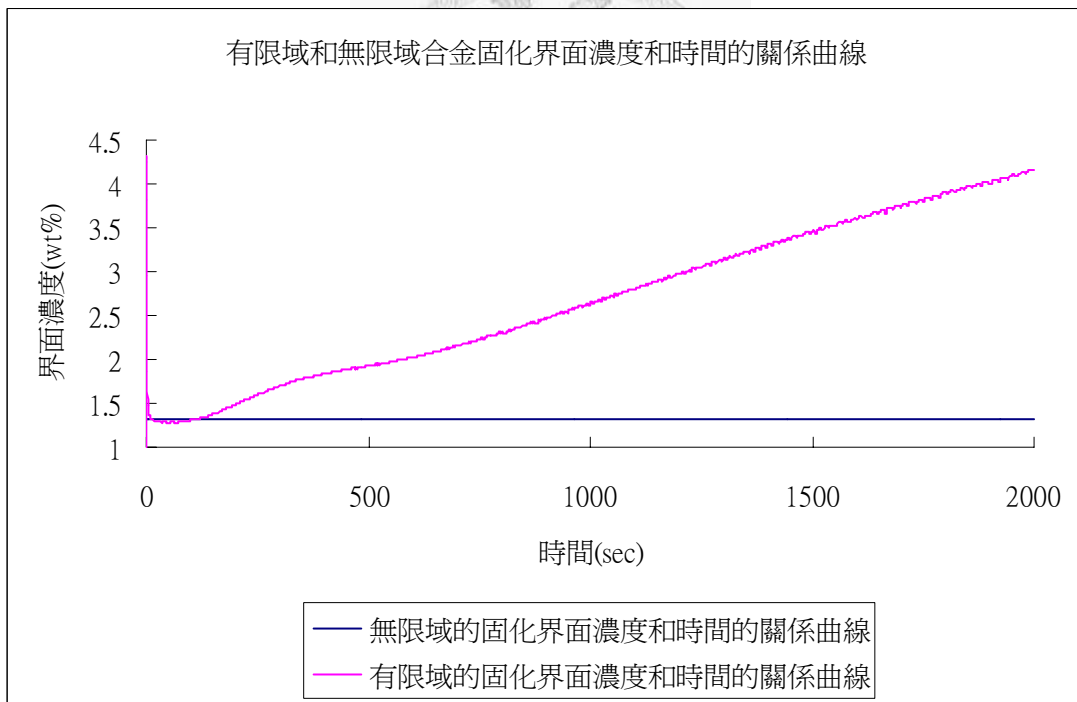
圖(八) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的界面位置和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面位置 $S(t)$ ；上方曲線為 $\mu=\infty$ 的數值解的界面位置和時間的關係曲線，下方曲線為 $\mu=33$ 的數值解的界面位置和時間的關係曲線，可見兩條幾乎重疊。



圖(九) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的界面濃度和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面濃度 $C_{LI}(t)$ ；下方曲線為 $\mu=33$ 的界面濃度和時間的關係曲線，上方曲線為 $\mu=\infty$ 的界面濃度和時間的關係曲線，兩條線最後有重疊的趨勢。

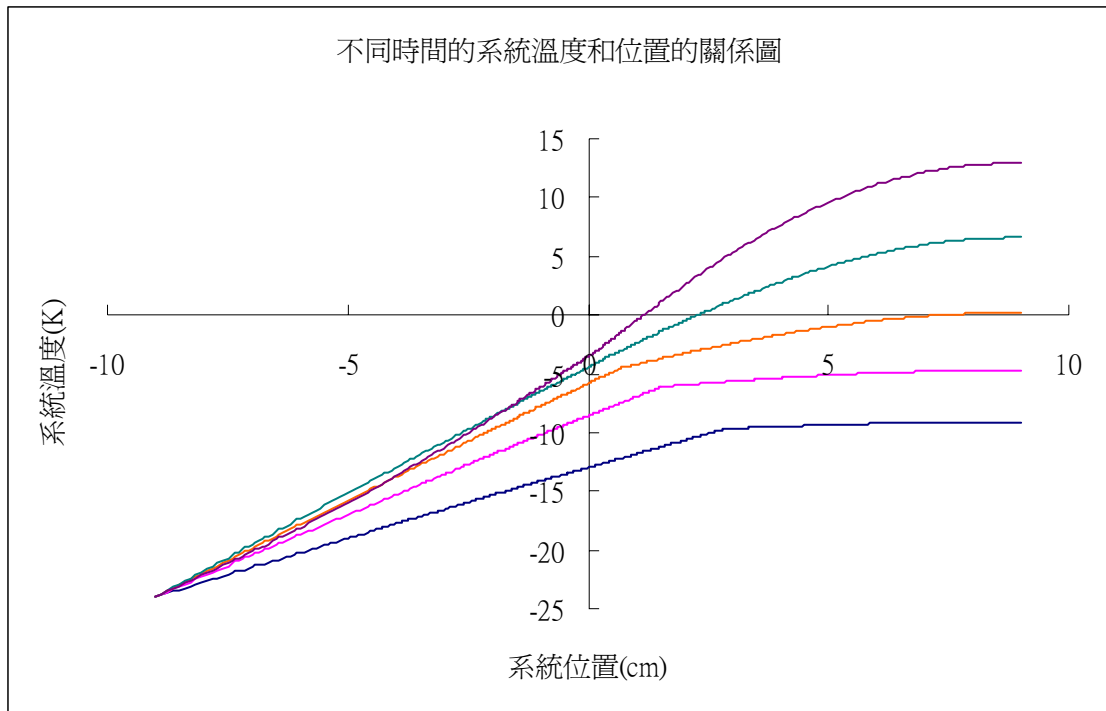


圖(十 a)

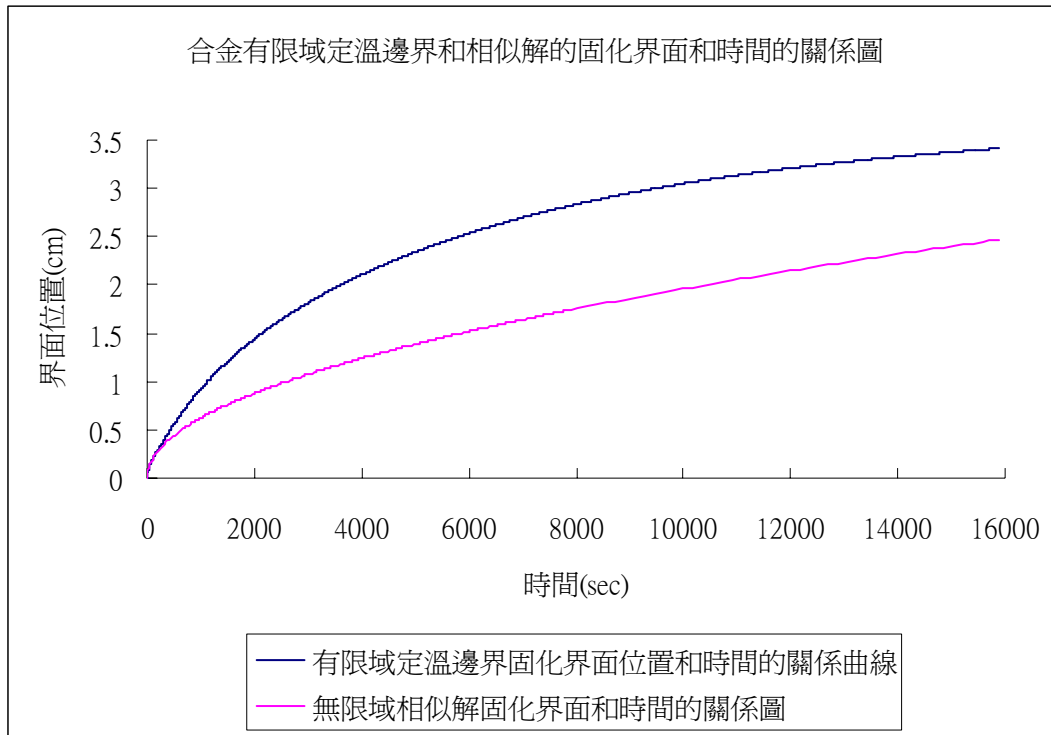


圖(十 b)

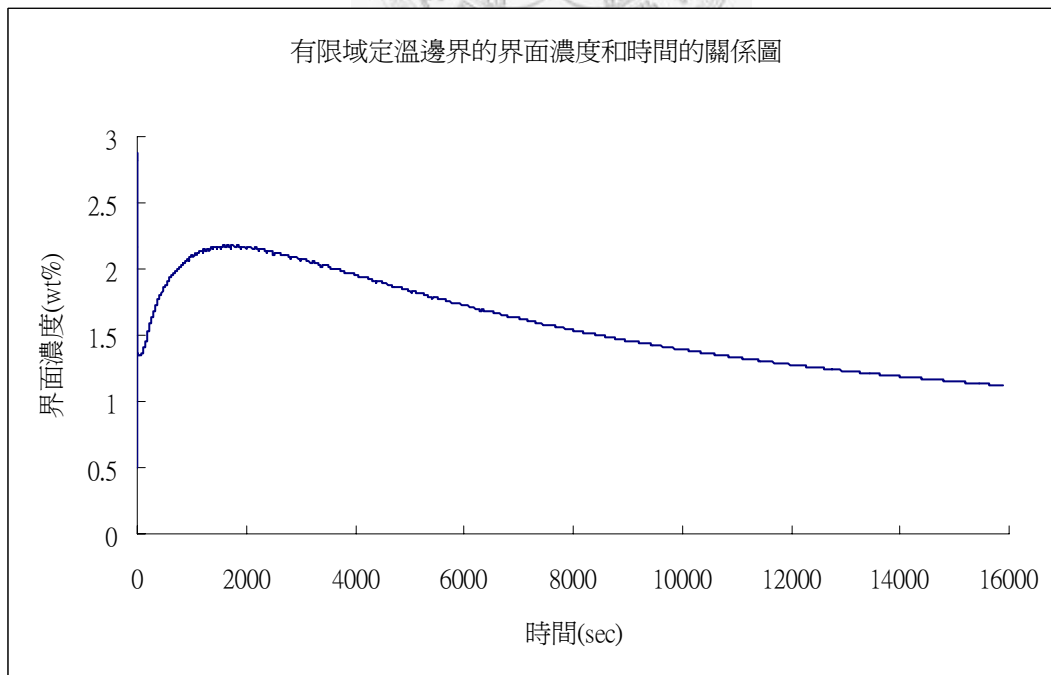
初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ，圖(a)為界面位置和時間的關係圖；圖(b)為界面濃度和時間的關係圖。上方曲線皆為有限域數值解的關係曲線，下方曲線為皆無限域相似解的關係曲線，上下兩條在剛開始固化幾乎重疊。



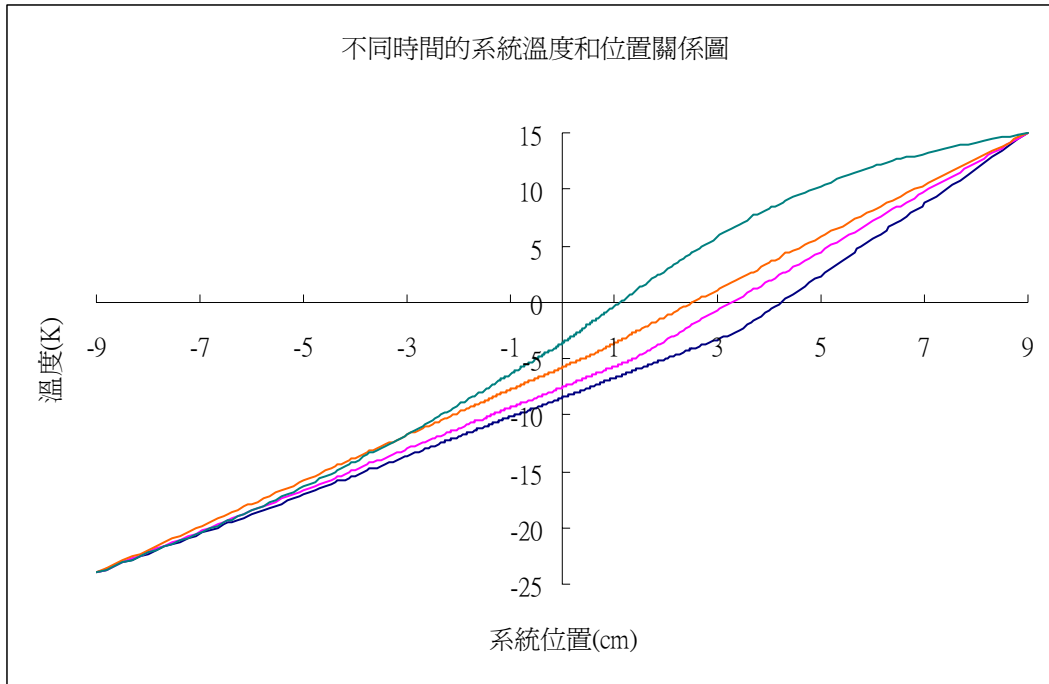
圖(十一) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的不同時間的系統溫度和位置的關係圖。橫座標為系統位置(cm)，縱座標為系統溫度(K)；由上至下的曲線固化時間分別為：100、250、500、1000、2000 秒。



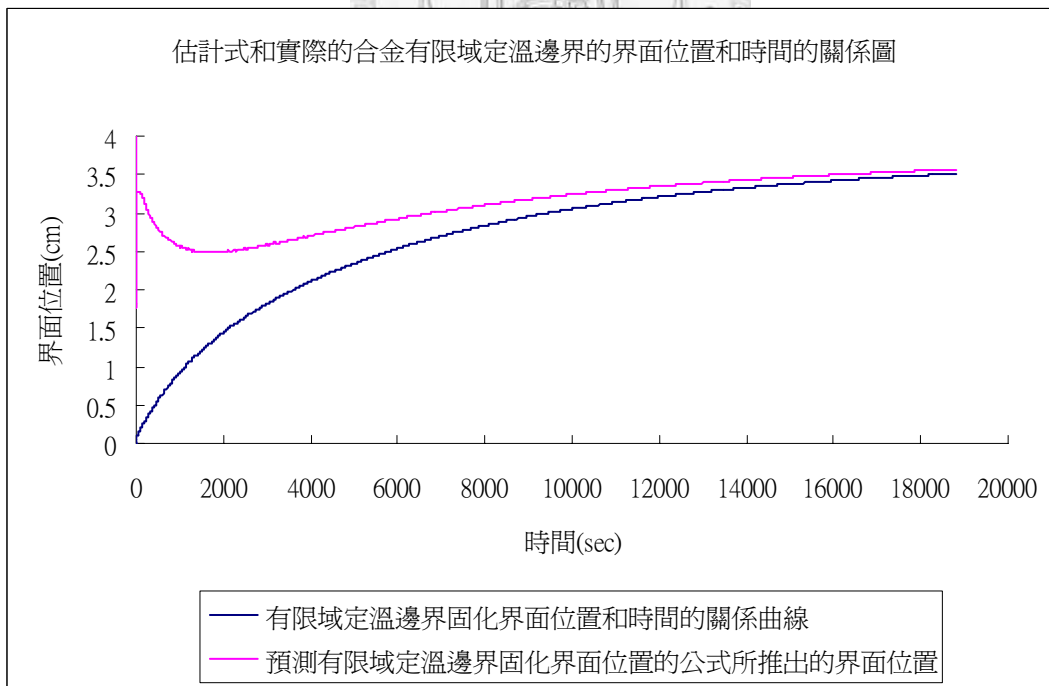
圖(十二) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的界面位置和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面位置 S(t)；上方曲線為有限域定溫邊界的界面位置和時間的關係曲線，下方曲線為無限域的數值解的界面位置和時間的關係曲線。



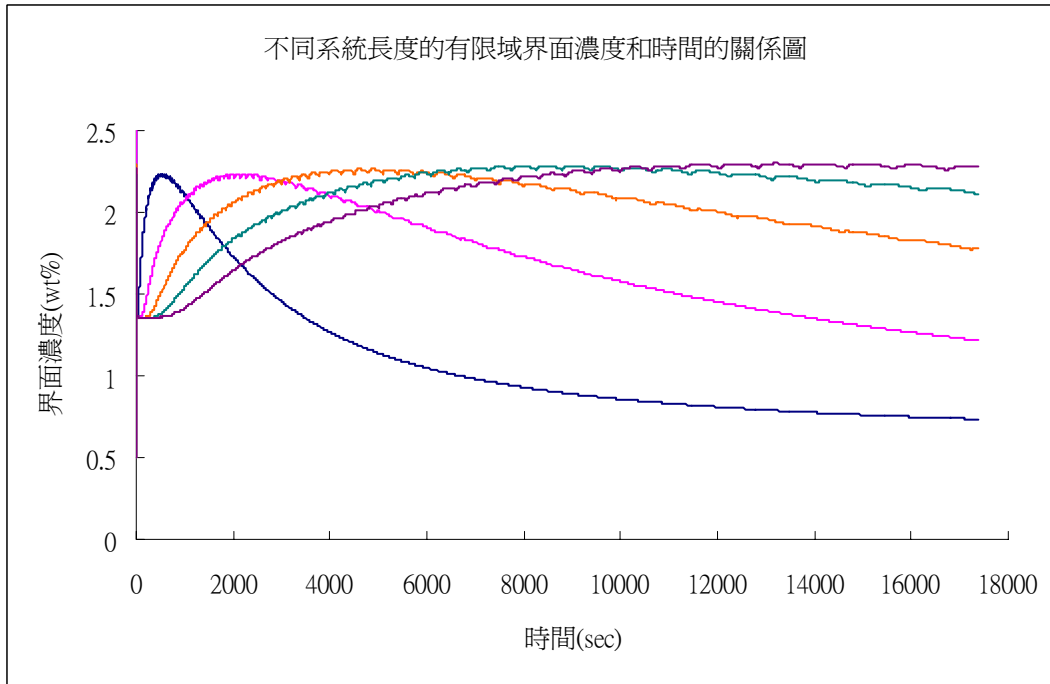
圖(十三) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的界面濃度和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面濃度(wt%)。



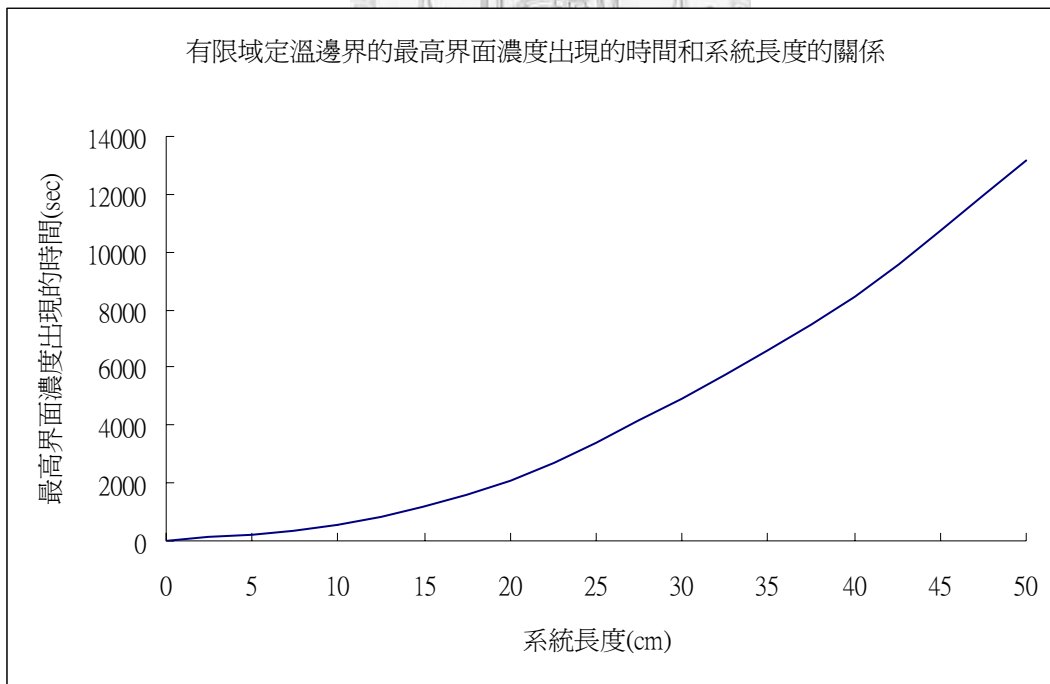
圖(十四) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的系統溫度和位置的關係圖。橫座標為系統位置(cm)，縱座標為系統溫度(K)；由上至下的曲線固化時間分別為：100、650、1900、15900 秒。



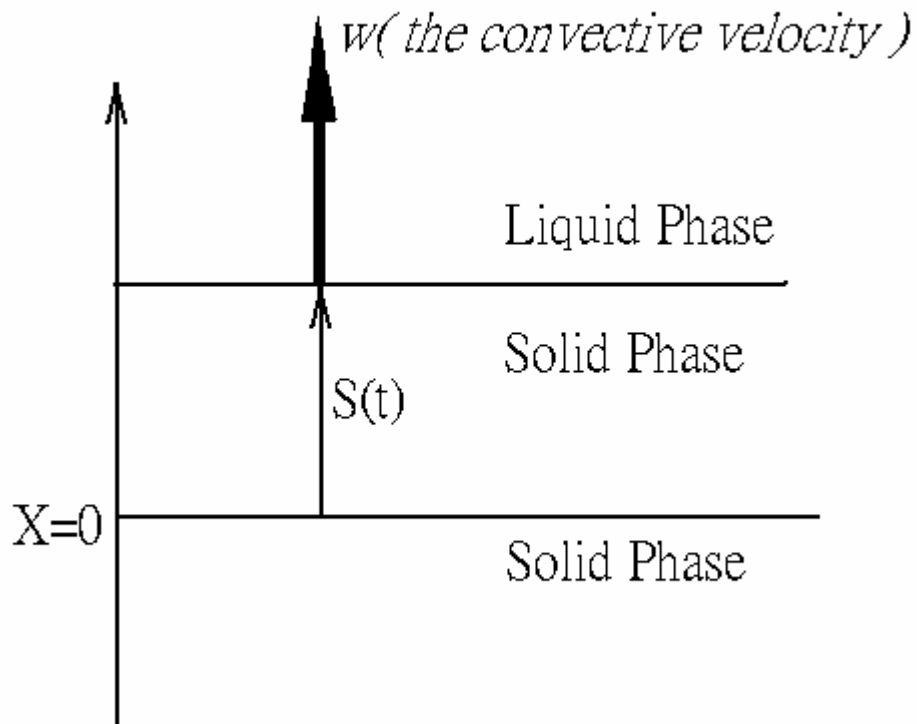
圖(十五) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 的界面位置和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面位置 $S(t)$ ；上方曲線為預測有限域定溫邊界固化界面位置式子所畫出來的曲線，下方曲線為有限域定溫邊界的界面位置和時間的曲線。



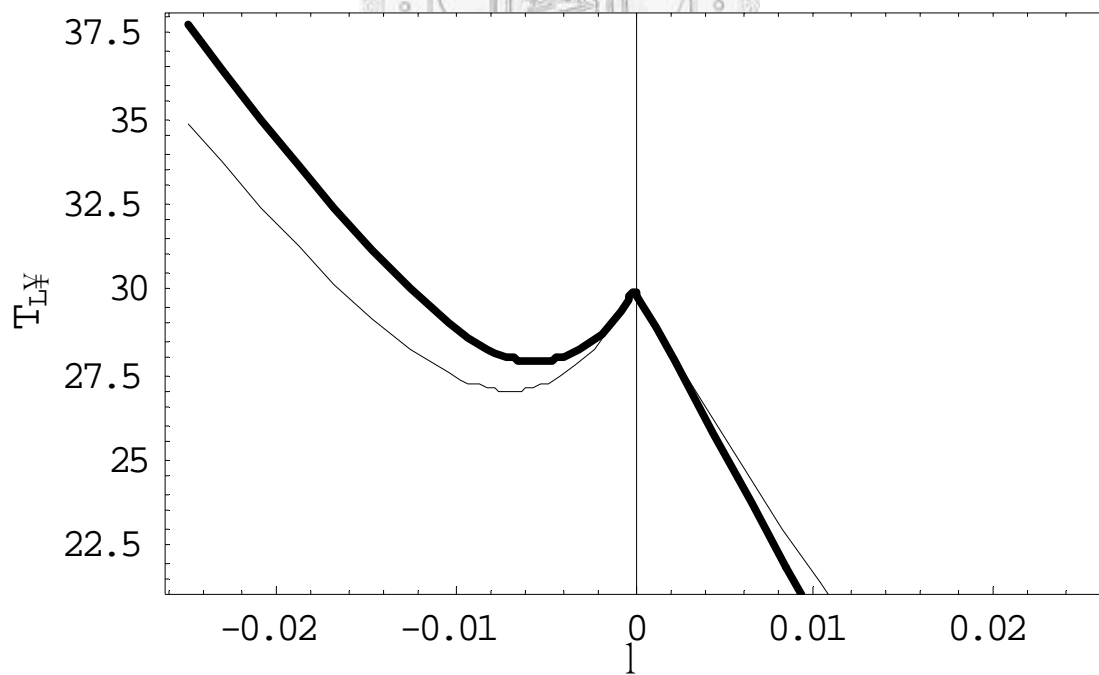
圖(十六) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5\text{wt}\%$, $C_{S\infty} = 2.2\text{wt}\%$ 的不同系統長度有限域定溫邊界的界面濃度和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面濃度(wt%)；從左到右的曲線分別為系統長度為 $L=10、20、30、40、50\text{cm}$ ，最高的界面濃度皆為 $2.29\text{wt}\%$ 。



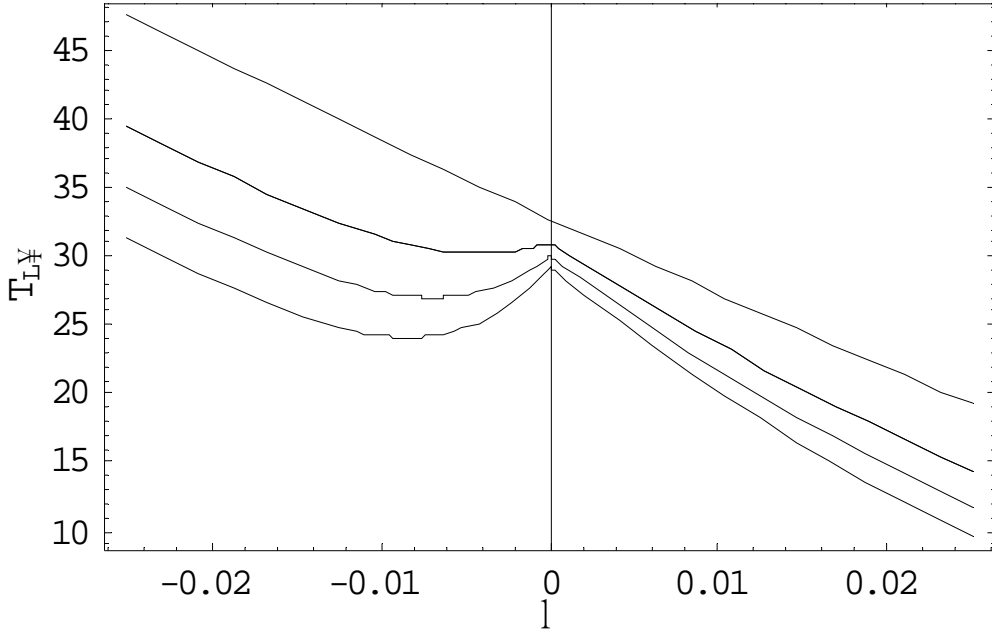
圖(十七) 初始條件為 $T_{L\infty} = 15$, $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5\text{wt}\%$, $C_{S\infty} = 2.2\text{wt}\%$ 的有限域定溫邊界的最高界面濃度出現時間和系統長度的關係圖。橫座標為系統長度(cm)，縱座標為最高界面濃度出現的時間 $S(t)$ 。



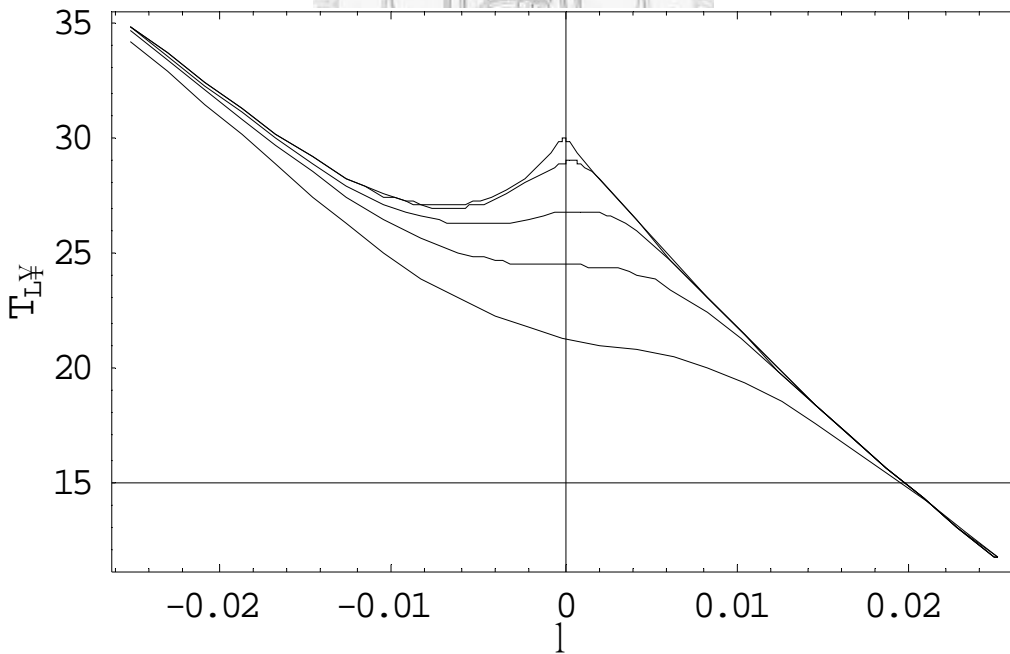
圖(十八) 固液密度差所引發的對流效應的無限域固化示意圖



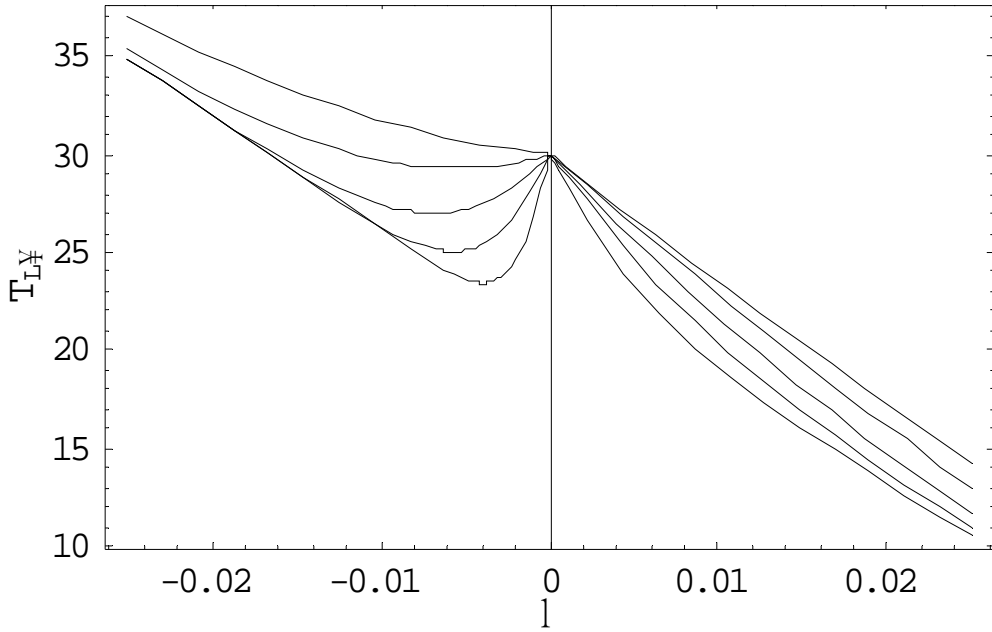
圖(十九) 液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖；初始條件為 $T_{S\infty} = -24$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ 。橫座標為固化界面成長係數 λ ，縱座標為初始液相溫度 $T_{L\infty}$ ；細線為 $\epsilon = 0$ ，粗線為 $\epsilon = 0.111$ 。



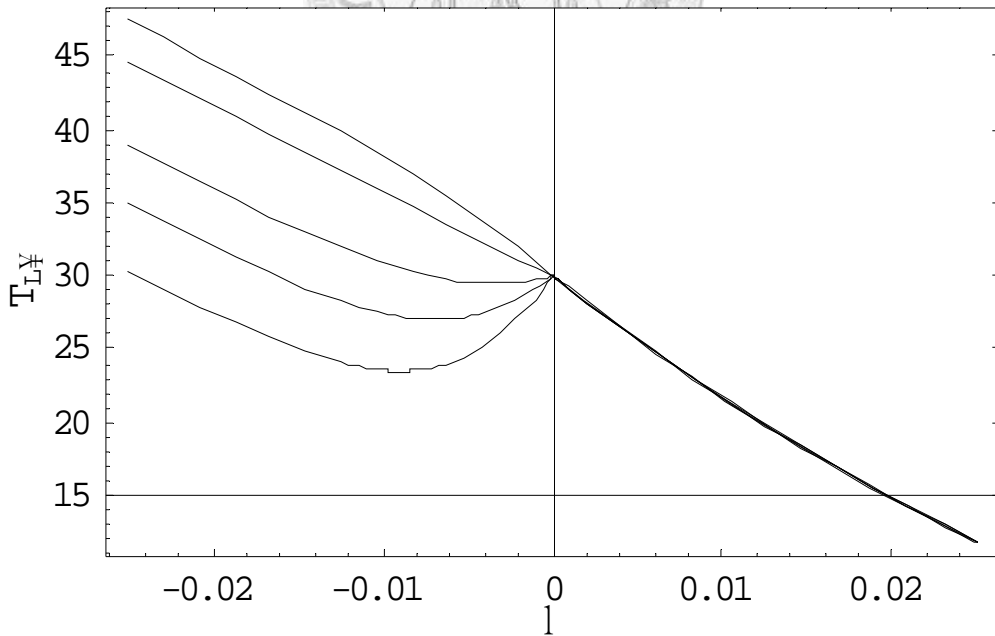
圖(二十) 不同 m 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。
 橫座標為固化界面成長係數 λ ，縱座標為初始液相溫度 $T_{L\infty}$ ；初始條件
 為 $T_{S\infty} = -24K$ ， $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ， $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ；由上到下 m 分別為
 0、-0.7、-1.5、-2.33、-3.0。



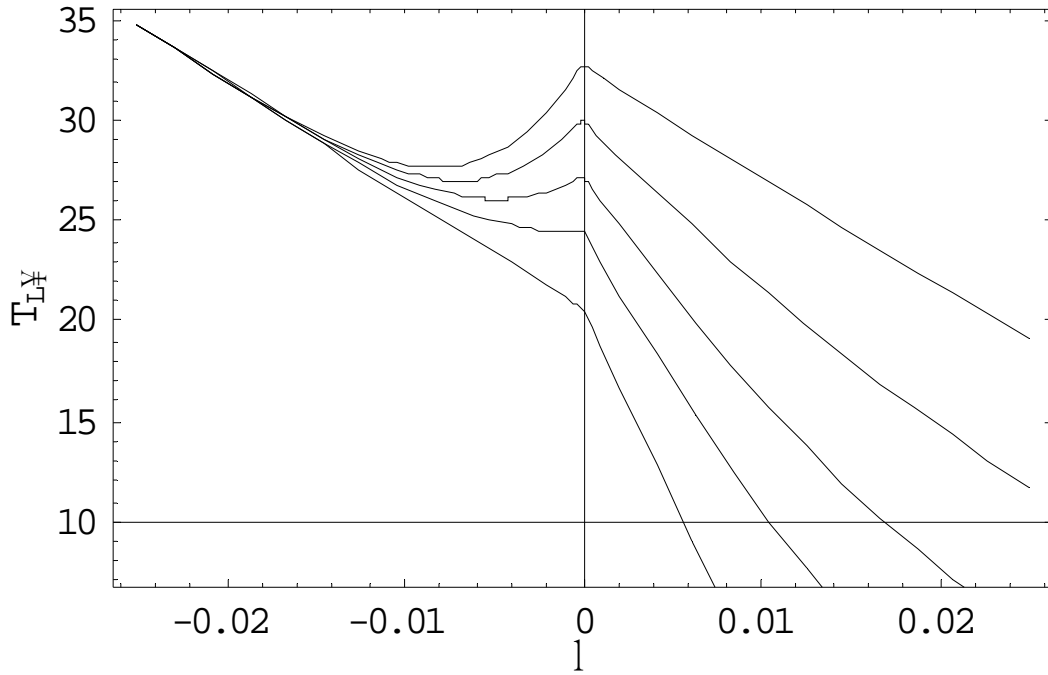
圖(二十一) $D_L = 3.0 \times 10^{-5}$ ，不同 D_s 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ
 的關係圖。橫座標為固化界面成長係數 λ ，縱座標為初始液相溫度
 $T_{L\infty}$ ；初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$ ， $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ， $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ；由上到
 下 D_s 分別為 1.0×10^{-9} 、 3.0×10^{-7} 、 3.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} 、 3.0×10^{-5} 。



圖(二十二) $D_S = 1.0 \times 10^{-9}$ ，不同 D_L 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。橫座標為固化界面成長係數 λ ，縱座標為初始液相溫度 $T_{L\infty}$ ；初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$ ， $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ， $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ；曲線由下到上 D_L 分別為 3.0×10^{-6} ， 1.0×10^{-5} ， 3.0×10^{-5} ， 1.0×10^{-4} ， 3.0×10^{-4} 。

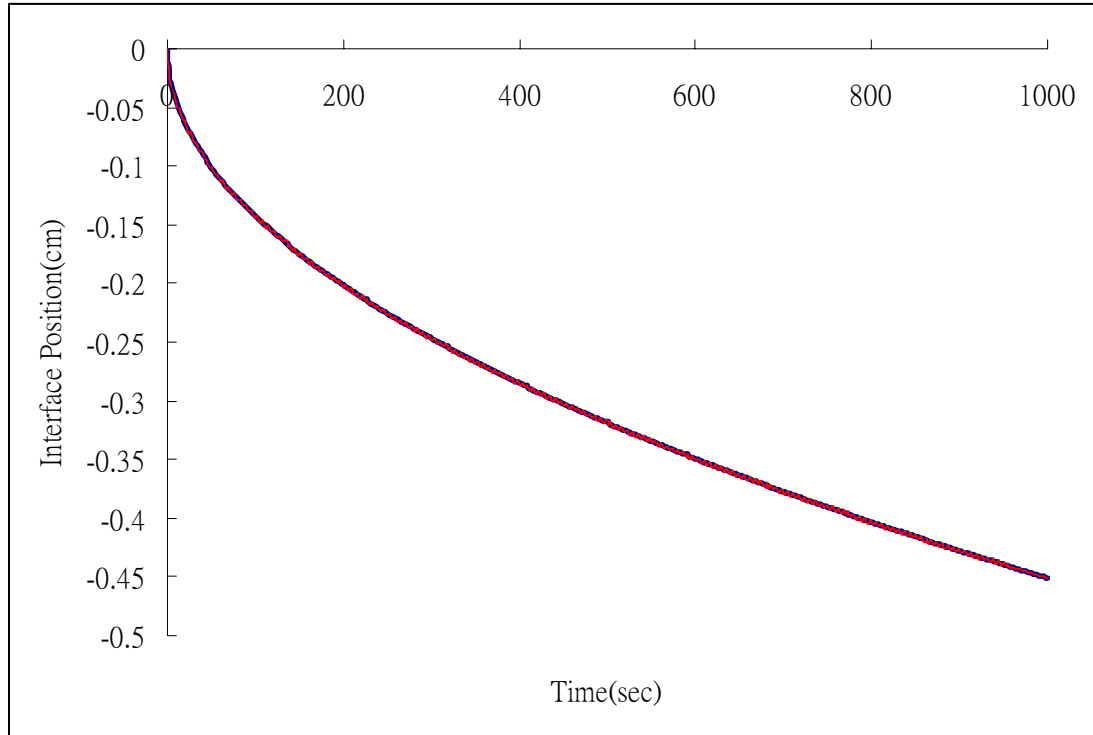


圖(二十三) 不同 $C_{S\infty}$ 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。橫座標為固化界面成長係數 λ ，縱座標為初始液相溫度 $T_{L\infty}$ ；初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$ ， $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ ；曲線由上而下分別為： $C_{S\infty} = 0.0$ 、 0.5 、 1.5 、 2.2 、 $3.0wt\%$ 。

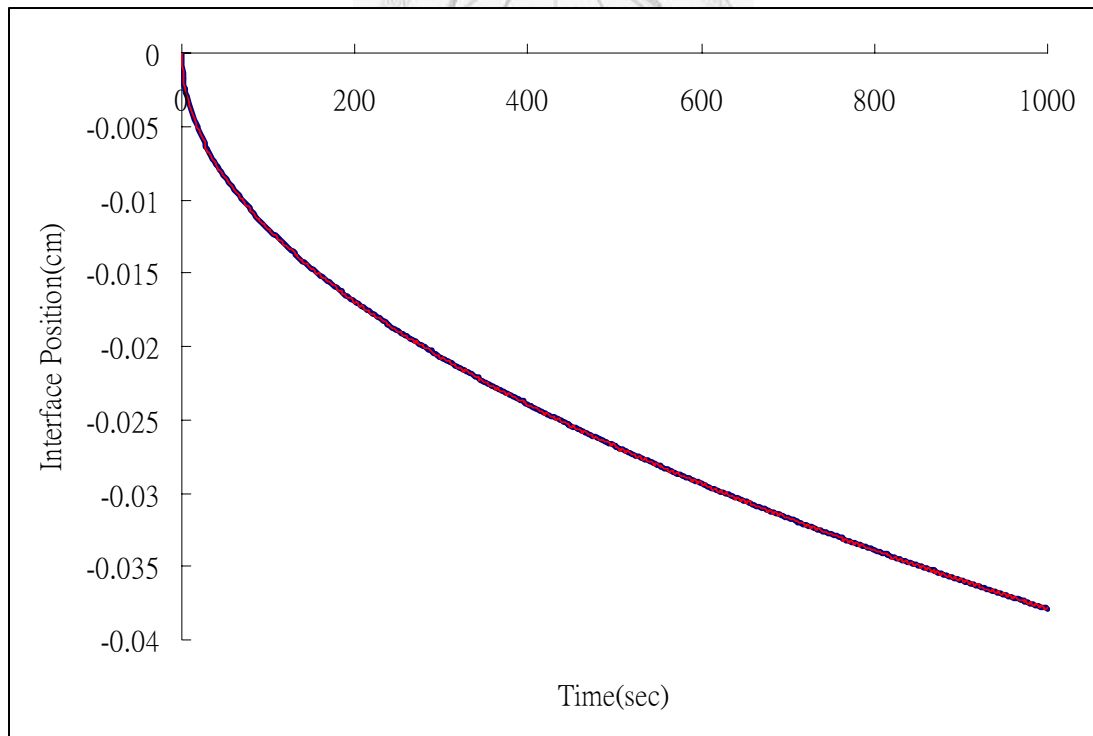


圖(二十四) 不同 $C_{L\infty}$ 的液相初始溫度 $T_{L\infty}$ 和固化界面成長係數 λ 的關係圖。橫座標為固化界面成長係數 λ ，縱座標為初始液相溫度 $T_{L\infty}$ ；初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$ ；曲線由上而下分別為： $C_{L\infty} = 0.0$ 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 $2.2wt\%$ 。





圖(二十五 a)



圖(二十五 b)

初始條件為 $T_{S\infty} = -24K$, $T_{L\infty} = 29K$, $C_{S\infty} = 2.2wt\%$, $C_{L\infty} = 0.5wt\%$ 的界面位置和時間的關係圖。橫座標為時間(t)，縱座標為界面位置 $S(t)$ ；(a)和(b)粗線的界面濃度分別為 $2.1335wt\%$ 和 $0.807371wt\%$ 的數值計算界面位置和時間的關係曲線，細線則為相似解的界面位置和時間的關係曲線。

出國參加國際會議報告
IMAPS 40th International Symposium on Microelectronics
San Jose, CA U.S.A.
Nov.11 ~ Nov.15, 2007

一·與會動機與目的

由 International Microelectronics and Packing Society (IMAPS)舉辦的國際學術及科技研討會，每年都吸引來自世界各大學、研究單位，以及工業界人士的參與，接觸面極為廣泛。因此基於以下理由及目的，積極參與該大會的論文發表及研討。

- (1) 與相關的科技界人士交換研究心得。
- (2) 瞭解目前世界各地在相關研究領域的發展。
- (3) 增進世界各地相關研究單位對台灣及台灣大學的認識。

二·與會經過及心得

今年由 IMAPS 舉辦的第四十屆國際微電子科技研討會於美國加州聖荷西市的 McEnergy 國際會議中心(McEnergy Convention Center)舉行；會議的進行自十一月十一日至十一月十五日止，共計五天。今年研討會的主題包括微機電製程與封裝、材料製程技術、奈米科技以及光電整合及熱處理等議題。除了研究論文的發表以及討論之外，大會尚安排了資深研究人員對於相關新科技發展現況的演講，以及相關的專業課程，與會人員可依個人意願報名繳費參加。

此次與會發表的論文為“Experimental Investigation of Vapor Chamber”，安排於十一月十四日下午進行口頭報告。該場次的論文發表主要以“熱處理技術與分析方法”為討論的課題。所發表的論文主要在以實驗的方式分析將毛細熱板應用於電子元件的散熱性能，並與相同尺寸的銅板比較其熱傳導係數。實驗結果顯示，毛細熱板不僅具有較高的熱傳導係數，且能有效緩和電子元件散熱時常出現的熱點現象，避免電子元件因溫度過高而燒毀。因此將毛細熱板應用於電子元件的散熱，確實具有較優越的散熱性能，並且能有效延長電子元件與電子設備的使用壽命。會後並與有興趣的人士交換意見及研究心得。

三·携回資料

收集與發表論文相關以及感興趣的研究論文和資料。

四·誌謝

此次參與研討會的經費擬由國科會九十五年度核予個人研究計畫之出國經費下支付，謹此誌謝。

五·附件

研討會議程。

IMAPS 2007 Program Outline							
Sunday, November 11							
8:00 am-5:00 pm	Professional Development Courses (see page 24 for details)						
5:00 pm-6:00 pm	Professional Development Course Reception (Registrants and Instructors Only); Sponsored by Panasonic						
Monday, November 12							
8:00 am-5:00 pm	Professional Development Courses (see page 24 for details)						
6:30 pm-8:30 pm	40th Anniversary Celebration & Welcome Reception (ALL ARE INVITED)						
	RF, Automotive and Translated Track	Systems/Design Track	Materials Track	Signal Integrity Track	Reliability Track	Advanced Technologies Track	Interactive Track
Tuesday, November 13							
8:00 am-10:45 am	RF and Microwave Page 25	Pb-Free I Page 26	LED/SIC Page 26	EMI/Signal Integrity Page 27	Reliability Challenges of Military Systems Page 27	Interconnect Technologies and High Density Boards Page 27	
10:00 am-5:00 pm	Exhibit Hall Open						
11:00 am-11:15 am	Annual Business Meeting						
11:15 am-11:45 am	Awards Ceremony						
11:45 am-12:30 pm	Keynote Presentation (Mr. Stephen M. R. Covey, Covey/Link Worldwide)						
12:30 pm-1:45 pm	Lunch Kiosks (Food not provided)						
1:45 pm-4:55 pm	RF/Broadband Page 28	Pb-Free II Page 28	Thermal Management Page 28	System Packaging/Design Page 29	Consumer Products: Reliability and Packaging Page 29	LTCC, Ceramic & Conductive Materials Page 29	
Wednesday, November 14							
8:00 am-11:25 am	Microelectronics Packaging in China I (Chinese to English Translation) Page 30	RoHS Page 30	Extreme Environments Page 30	Power Delivery Techniques Page 31	Package Reliability - New Trends and Applications Page 31	3D Packaging and High Density Substrates Page 31	
9:00 am-5:00 pm	Exhibit Hall Open						
11:35 am-12:30 pm	Keynote Presentation (Mr. James R. Miller, CISCO Systems, Inc.)						
12:30 pm-1:30 pm	Lunch in the Exhibit Hall (Provided by IMAPS); Sponsored by Heraeus						
1:30 pm-4:55 pm	Microelectronics Packaging in China II (Chinese to English Translation) Page 34	Flip Chip Bumping Page 34	Sensor and MEMS Packaging Page 34	Design & Modeling Page 35	Package Reliability Page 35	Wirebonding Page 35	Interactive Forum Page 32
5:15 pm-6:45 pm	Global Business Council (GBC) Marketing Forum (INCLUDED WITH YOUR FULL SYMPOSIUM REGISTRATION)						
6:50 pm-7:30 pm	GBC Networking Reception (Sponsored by Panasonic)						
Thursday, November 15							
8:00 am-8:45 am	Keynote Presentation (Dr. Dongkai Shangguan, Flextronics International)						
8:50 am-12:00 pm	Jisso Trend on Automotive Electronics in Japan (Japanese to English Translation) Page 36	Underfill, Adhesives, and Reliability Page 36	Emerging Technologies Page 35	Electrostatic Discharge Protection / Biomedical Page 37	Flip Chip - Reliability Advances in Flip Chip Assembly Page 37	Packaging Technologies Page 37	
9:00 am-12:00 pm	Exhibit Hall Open						
9:00 am-12:00 pm	IMAPS 2008 Booth Selection in the Exhibit Hall						
12:45 pm	Integrated/Embedded Passives Workshop Begins (visit the IMAPS Registration Desk for more information.)						

technical program

Interactive Track

Wednesday, November 14, 2007

1:30 pm - 4:55 pm

WP7 - Exhibit Hall

Chairs: Ron Barnett, Giga-tronics Incorporated; Ray Alexander, Teradata, a division of NCR

Anisotropic Conductive Film with a Low Melting Point Solder

Yong-Sung Eom, Jong-Tae Moon, Electronics and Telecommunications Research Institute, Ji-Won Baek, Jae-Do Nam, Sungkyunkwan University;
Jong-Min Kim, ChungAng University

An Investigation of the Properties of New-Developed LTCC Materials for their use in UWB Application

Kazumari Watanabe, Yasuko Osaki, Katsuyoshi Nakayama, Kazuhiko Niwano, Fuminori Watanabe, Koji Ikawa, Asahi Glass Co., Ltd.

Self-Powered Microsystem with PVDF Based Microgenerator

Janicek Vladimir, Husak Miroslav, PFE CTU

Investigation of Advanced Via Plating Process for Via Interconnection Enhancement

Jang-Hwan Park, Joon-Sik Shin, Sang-Youp Lee, Ho-Sik Park, Kaung-Jin Sohn, Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.

The Interactions of Geometric Periodicity and Lattice Mismatch on the Electromechanical Response of Piezoelectric Thin Films

B. Liu, A. Bhattacharyya, University of Arkansas at Little Rock

Examination of Thermal Via Design within LTCC Structures

T. Vincent, B. Pierce, M. Ehlert, Barry Industries

Lowering the Cost of Flip Chip Interconnections using a Single Chamber, Multi-Metal, Bump Plating Tool

Lee R. Levine, Steven Cho, Solomon Basame, Surfnet Technologies, Inc.

Experimental Investigation of Vapor Chamber

Yuan-Chin Chiang, Chinese Culture University; Chiao-Hung Cheng, Yu-Wei Chang, Chun-Liang Lai, Shi-Lin Chen, National Taiwan University

IMAPS Employment Center

The IMAPS Employment Center will offer both employers and job seekers valuable, complimentary services. Employment Center volunteers will post job openings, provide literature tables, collect resumes, and offer on-site interview space.

The Center's volunteers will also help schedule interviews at the employer's request in enclosed areas. This will be a great way to gain face-to-face contact.

Prospective employers may post job announcements, that range from internships to entry-level to executive management, on large bulletin boards and place recruiting literature on draped tables.

Job seekers may submit their resumes for posted positions. Job seekers may request their resumes be entered into the on-line IMAPS Jobs Marketplace.

Come over early to post open positions or provide resumes. The Employment Center is located in the back of the Exhibit Hall in the Convention Center.

Don't Miss Out on this Valuable IMAPS Service!

Employment Center Hours:

Tuesday, November 13th: 1:00 pm - 5:00 pm

Wednesday, November 14th: 9:00 am - 5:00 pm

Thursday, November 15th: 9:00 am - 12:00 pm