

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Дудоров Максим Владимирович

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РОСТА ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ
НА ОСНОВЕ ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор,
Дрозин Александр Дмитриевич

Челябинск – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.	5
1. Концепции теории роста зародышей при кристаллизации металлических сплавов	12
1.1. Состояние вопроса.	12
1.2. Развитие классических методов роста кристаллов.	
1.3. Методы, основанные на положениях неравновесной термодинамики.	15
1.4. Методы, основанные на теории фазового поля.	17
1.5. Заключение.	19
2. Построение общей теории роста продуктов химических реакций в растворах	
2.1. Постановка задачи. Ограничения применения методов линейной неравновесной термодинамики для описания роста зародышей из многокомпонентных расплавов.	20
2.2. Разработка концепции вариационного метода для вывода общего уравнения роста кристаллов.	23
2.3. Вариационная теория описания роста зародыша в многокомпонентном расплаве методами неравновесной термодинамики.	25
2.4. Сопоставление результатов разработанного вариационного метода с результатами других теорий.	31
2.5. Математическая модель роста зародыша новой фазы из многокомпонентного металлического расплава.	32
2.6. Заключение.	35
3. Применение теории роста кристаллов в многокомпонентных металлических расплавах при условии отклонения от равновесия.	36
3.1. Рост зародышей из многокомпонентного твердого раствора.	
3.1.1. Построение математической модели роста кристалла из твердого раствора.	38
3.1.2. Рост кристаллов при отжиге металлических сплавов.	44
3.2. Рост кристаллов из многокомпонентного эвтектического расплава	
3.2.1. Общее рассмотрение процесса роста кристаллов из эвтектического расплава.	49
3.2.2. Построение математической модели роста кристалла из эвтектического	

расплава.	55
3.2.3. Термодинамика образования зародышей.	59
3.2.4. Интенсивность образования зародышей сложного состава в растворе.	63
3.2.5. Исследование кристаллизации многокомпонентного эвтектического расплава.	67
3.2.6. Модель зарождения и роста зародышей при сверхскоростном охлаждении эвтектического расплава Fe-B.	70
3.2.7. Моделирование диаграммы состояния расплава Fe-B.	77
3.2.8. Практические расчеты затвердевания сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	82
3.3. Затвердевание переохлажденного эвтектического расплава при разливке на медный вращающийся барабан	
3.3.1. Общее описание процесса.	90
3.3.2. Исследование закономерностей распределения температуры при закалке расплава.	90
3.3.3. Моделирование процесса кристаллизации расплава при охлаждении расплава на медном барабане.	98
3.3.4. Оценка степени кристаллизации охлаждаемой ленты.	107
3.4. Заключение.	119
4. Направления развития разработанной теории роста кристаллов. Применение теории для описания физико-химических процессов в многокомпонентных системах	
4.1. Общие рассуждения.	121
4.2. Построение термодинамической теории роста зародыша в многокомпонентном расплаве с учетом перемещения анионных вакансий.	123
4.2.1. Локальные уравнения балансов внутренней энергии, вакансий и энтропии для зародыша и исходной оксидной фазы.	124
4.2.2. Глобальные физико-химические уравнения системы зародыш-исходная фаза.	126
4.2.3. Применение вариационной теории. Теория роста кристалла в многокомпонентном расплаве с учетом перемещения анионных вакансий.	131
4.2.4. Выражение для вычисления коэффициента диффузии железа.	138
4.2.5. Математическая модель роста кристалла железа.	141

4.2.6. Расчеты роста кристаллов железа.	143
4.3. Заключение.	149
ВЫВОДЫ.	150
ЛИТЕРАТУРА.	152
Приложение 1.	168
Приложение 2.	174
Приложение 3.	175
Приложение 4.	186

Введение

Актуальность работы

Теория роста новой фазы в растворах в последние десятилетия подвергается серьёзному пересмотру. Современные физико-химические исследования выявили ряд новых особенностей этого процесса. Закономерности роста зародышей новой фазы в таких системах часто определяются неравновесными эффектами, которые сложно описать классическими методами. Используемые в таких случаях эмпирические модели роста позволяют решать лишь частные практические задачи, отдаляя исследователей от общего понимания закономерностей протекающих процессов.

Недостаточная разработанность общих теоретических проблем приводит к усложнению исследований некоторых конкретных задач. К примеру, в настоящее время в связи с разработкой и освоением промышленного производства аморфных сплавов вызывает возрастающий интерес изучение процессов в сильно переохлаждённых многокомпонентных металлических расплавах. Между тем теоретическое исследование задач роста кристаллических зародышей в переохлажденных расплавах сложно провести с использованием традиционных методов. При кристаллизации переохлажденных расплавов рост новой фазы происходит со столь высокой скоростью, что фронт кристаллизации захватывает элементы примеси, поэтому скорости диффузионных потоков не полностью определяют закономерности перемещения фазовой границы. Принцип локального равновесия у поверхности растущего зародыша в таких случаях не выполняется. Использование традиционных методов для описания таких задач становится недостаточно точным.

В этой связи актуальным направлением исследования является разработка новых методов, позволяющих учитывать влияние локально-неравновесных эффектов при росте кристаллов. В последнее время развиваются различные подходы, включая теорию захвата примеси и теорию фазового поля. Новые методы позволяют моделировать рост частиц новой фазы с учетом неравновесных эффектов на границе раздела фаз.

Важной и новой задачей является общее описание процессов роста кристаллов методами неравновесной термодинамики. Такой подход позволяет наиболее полно описывать взаимосвязанные тепловые и диффузионные процессы в исходной многокомпонентной фазе и фазе раствора, учитывая возможное отклонение от равновесия у поверхности зародыша. В рамках такого описания процессы на границе раздела фаз можно представить в виде химических реакций образования продуктов реакций из исходных компонентов раствора. Однако в случае отклонения от локального равновесия к такой системе невозможно применить традиционное

допущение о линейности взаимосвязи термодинамических сил и термодинамических потоков. Нужны новые подходы к решению указанной задачи. Важно разработать новый метод общего описания роста кристалла из многокомпонентного расплава, включая случай отсутствия локального равновесия, и применить его для изучения различных видов систем.

Цель работы

Целью данной работы явилось развитие на основе вариационных принципов термодинамики новой теории роста фазы продуктов химических реакций в многокомпонентных системах (растворах) с учетом взаимного влияния тепловых и диффузионных процессов при условии возможного отклонения от условий равновесия у поверхности растущей частицы новой фазы, а также применение разработанной теории к конкретным практическим задачам роста кристаллов в многокомпонентных расплавах.

Задачи

1. На основе вариационных принципов термодинамики разработать комплексную теорию роста зародышей новой фазы продуктов химических реакций с учетом взаимного влияния тепловых и диффузионных процессов в фазе растущей частицы и в исходной фазе многокомпонентного раствора с учетом возможного отклонения от условий равновесия на границе раздела фаз.

2. Развить теорию роста зародышей новой фазы в твердых растворах. Разработать математическую модель и комплекс программ для численного решения этой задачи. Провести практические расчеты роста кристаллов из известного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ типа Finemet. Изучить закономерности роста кристаллов, провести оценку влияния неравновесных факторов на рост зародышей.

3. Разработать математическую модель затвердевания переохлажденных эвтектических расплавов, включающую уравнения зарождения и взаимного влияния роста кристаллов различных фаз. Найти численное решение полученных уравнений, разработать комплекс компьютерных программ для их решения. Провести практические расчеты процессов, протекающих при переохлаждении расплава Fe–B, изучить закономерности роста равновесных кристаллов фазы Fe и Fe_2B , а также метастабильных кристаллов фазы Fe_3B при различных переохлаждениях исходного расплава.

4. Изучить возможность применения разработанной теории для совершенствования технологии непрерывной разливки аморфной ленты. Разработать математическую модель распределения температуры по толщине аморфной ленты при непрерывной разливке на медный вращающийся барабан. Провести расчеты затвердевания ленты с учетом реальных режимов охлаждения.

5. Применить разработанную теорию для описания процессов роста кристаллов при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах. Разработать общую методику описания системы зародыш – исходный оксид методами неравновесной термодинамики, с учетом влияния диффузионных и тепловых потоков в каждой из фаз, а также влияния процессов образования и перемещения анионных вакансий. Изучить закономерности влияния перемещения вакансий на скорость роста новой фазы.

Научная новизна работы

– Методами неравновесной термодинамики получено новое комплексное описание процесса роста зародышей новой фазы при отсутствии локального равновесия. При помощи разработанного нового вариационного подхода удалось получить новое общее уравнение роста зародышей новой фазы, применимое как к задачам роста кристаллов при локальном равновесии на границе раздела фаз, так и к задачам роста кристаллов при условии отклонения от локального равновесия.

– На основе разработанной теории изучено влияние локально-неравновесных эффектов на рост кристаллов на примере роста нанокристаллов α -Fe(Si) при отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}$.

– На основе разработанной теории получена и применена к расплаву Fe-B новая методика расчета неравновесного аналога диаграммы состояния для переохлажденного расплава с учетом роста кристаллов Fe и Fe_2B и метастабильной фазы Fe_3B .

Теоретическая значимость работы

Разработанная на основе вариационных принципов термодинамики комплексная теория роста новой фазы продуктов химических реакций в растворах вносит существенный вклад в теорию процессов роста зародышей в многокомпонентных системах, включая рост зародышей при условии отклонения от локального равновесия. Методами неравновесной термодинамики удалось описать и решить задачу роста частиц новой фазы с учетом взаимного влияния

тепловых, диффузионных и химических процессов в фазах растущих зародышей и в исходной фазе раствора при отсутствии локального равновесия на границе раздела фаз.

Произведено описание физико-химических процессов в многокомпонентных системах, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдается влияние перемещения вакансий. Разработана методика исследования роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа в комплексных оксидах.

Практическая значимость работы

Разработанный, на основе вышеуказанной теории, комплекс программ позволил изучить закономерности роста кристаллов при отжиге аморфных лент с целью получения нанокристаллического состояния сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Были выявлены закономерности образования и роста возникающих при этом различных фаз.

Изучены закономерности затвердевания переохлажденного эвтектического расплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. На основе проведенных расчетов и экспериментальных исследований изучены процессы роста кристаллов при получении аморфной ленты сплава 1СР на установке непрерывной разливки.

Методология и методы исследования

При выполнении работы использовались методы неравновесной термодинамики, которые в сочетании с вариационными физическими методами позволили разработать новую теорию роста зародышей из многокомпонентных растворов.

Уравнения разработанных математических моделей решались с использованием различных численных методов. Для их реализации был разработан комплекс компьютерных программ на языке программирования C++.

Результаты проведенных расчетов проверялись экспериментальными исследованиями. Проводился рентгеноструктурный и калориметрический анализ образцов лент сплава 1СР, полученных на Ашинском металлургическом заводе.

На защиту выносятся

1. Разработанная на основе вариационных принципов и апробированная комплексная теория роста зародышей новой фазы, учитывающая взаимное влияние тепловых, диффузионных и вакансионных процессов в фазах растущего зародыша и окружающего его раствора с учетом возможного отклонения от условий равновесия на границе раздела фаз.

2. Разработанная на основе вышеуказанной теории новая математическая модель роста зародышей продуктов гетерофазных химических реакций в многокомпонентных растворах.

3. Новая математическая модель затвердевания переохлажденных эвтектических расплавов, включающая уравнения зарождения и роста кристаллов различных фаз и взаимного влияния растущих кристаллов друг на друга, а также результаты расчета скорости роста кристаллов при отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

4. Математическая модель затвердевания переохлажденного эвтектического расплава на медном вращающемся барабане при производстве аморфной ленты.

5. Комплекс компьютерных программ для численного решения представленных математических моделей.

6. Неравновесный аналог равновесной диаграммы состояния для переохлажденного расплава Fe-B, учитывающий рост кристаллов при условии локального равновесия и при отклонении от равновесия; результаты моделирования процесса затвердевания переохлажденного эвтектического расплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, отражающие закономерности зарождения и роста кристаллов Fe и Fe_2B , а также метастабильных кристаллов Fe_3B .

7. Результаты расчета процесса затвердевания ленты на установке непрерывной разливки типа «Сириус», позволяющие оценить степень кристаллизации получаемой ленты на различном расстоянии от поверхности барабана.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов доказывается:

- 1) применением базовых положений равновесной и неравновесной термодинамики и физики;
- 2) проверяемой цепочкой логических и математических выводов, сделанных из этих положений;
- 3) применением современных численных алгоритмов, обеспечивающих устойчивость и сходимость решений;
- 4) открытым кодом компьютерных программ, реализующих разработанные алгоритмы;
- 5) согласованностью результатов проведенных расчетов с многочисленными экспериментальными и расчетными результатами, опубликованными другими авторами;
- 5) согласованностью результатов проведенных расчетов с результатами лабораторных и промышленных экспериментов, выполненных при участии автора.

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на:

1. XIX Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Аша, 2024).
2. IV Международной школе-конференции «Перспективные высокоэнтропийные материалы» (Черноголовка, 2022).
3. IX Международной конференции «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, 2022).
4. Семинаре «Phase Transition in External Fields» (Лондон, 2022).
5. III Международной школе-конференции «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов» (Екатеринбург, 2021).
6. Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых (Екатеринбург, 2020).
7. XIV Российском семинаре Курганского государственного университета (Курган, 2018).
8. XV международной научной конференции. Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет). (Челябинск, 2013).
9. Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, 2012).
10. Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Астрахань, 2012).
11. Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011).
12. Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново 2010).
13. X Российском семинаре Курганского государственного университета (Курган 2010).
14. Международной конференции «От булата до современных материалов» (Курган, 1999).
15. Международной научно-технической конференции «Уральская металлургия на рубеже тысячелетия» (Челябинск, 1999).
16. X международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 1998).
17. IX Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Челябинск, 1998).

Личный вклад автора

Основной объем работы выполнен автором самостоятельно. Автор самостоятельно разработал теорию роста зародышей новой фазы в многокомпонентных растворах, применив вариационные принципы термодинамики и создав в этой области новое научное направление, позволяющее описывать процессы роста зародышей новой фазы при отсутствии локального равновесия. Полученный метод применен автором для изучения процессов кристаллизации в многокомпонентных твердых растворах и переохлажденных расплавах, а также к процессу роста кристаллов при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах. Автором самостоятельно разработан комплекс программ и проведены практические расчеты роста кристаллов в различных системах. Результаты расчета сопоставлены автором с экспериментальными данными. Выявлены закономерности протекания процессов роста кристаллов в многокомпонентных расплавах с учетом влияния локально-неравновесных эффектов у поверхности раздела фаз. Обсуждение результатов проведено совместно с научным консультантом и соавторами публикаций.

Публикация результатов работы

Основное содержание диссертации изложено в 41 публикациях, из них 19 в изданиях, входящих в перечень ВАК или индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Разработанные комплексы программ имеют 2 свидетельства об официальной регистрации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 197 наименований, 4 приложений и содержит 190 страниц текста, 29 рисунков и 9 таблиц.

Глава 1

1. Концепции теории роста зародышей при кристаллизации металлических сплавов

1.1. Состояние вопроса

Теория роста зародышей новой фазы развивается более ста пятидесяти лет. Так термодинамические особенности роста новой фазы заложены еще в 1873-78 гг. в работах Дж. Гиббса [1]. Впоследствии детально изучались условия зарождения новой фазы, особенности морфологии растущего кристалла, закономерности роста кристаллов с учетом взаимосвязанных физико-химических процессов в растущем зародыше, в исходной фазе и на поверхности раздела [2-7]. К концу двадцатого века накоплен обширный экспериментальный материал и разработаны теоретические методы описания роста кристаллов. В последнее время сформировались новые направления теоретических исследований роста новой фазы. Изучены задачи, при которых наблюдается отклонение от условий равновесия у поверхности растущего кристалла [6]. Существующие теории роста кристаллов не позволяли учитывать особенности кристаллизации таких систем. В сложившейся ситуации актуальными стали исследования, направленные на построение новой теории роста кристаллов.

Систематизируя последние работы по изучению роста кристаллов из металлических многокомпонентных систем, проиллюстрируем ключевые направления исследования в этом направлении.

1.2. Развитие классических методов роста кристаллов

Классическим методом описания скорости роста кристаллов явилась теория абсолютных скоростей реакций, разработанная Д. Тарнбалом [8-10] и получившая развитие в множестве работ [6]. Ключевой идеей теории явилось рассмотрение процесса роста с точки зрения перехода атомов из исходной фазы в растущий зародыш через энергетический барьер [8-10], который соответствует энергии активации атомных скачков. Энергия активации может быть оценена с помощью закона Аррениуса. Тем самым применялся традиционный метод физики, позволяющий сопоставить закономерности микропроцессов с известными закономерностями макропроцессов. В общем виде уравнение скорости роста зародыша V новой фазы можно представить в следующей форме [6]

$$V = V_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right) \right], \quad (1.1)$$

где ΔG – разность между свободными энергиями Гиббса фазы зародыша и исходной фазы, k – постоянная Больцмана, T – температура на поверхности раздела фаз, V_0 – параметр, влияющий на скорость роста зародыша в зависимости от особенностей конкретной системы.

В последние десятилетия теория абсолютных скоростей реакций активно развивалась применительно к различным условиям кристаллизации; разработано несколько методов выбора коэффициента V_0 [11]. Уравнение (1.1) также дополнялось эмпирическими параметрами для различных особенностей роста, к примеру, для случая диффузионного роста с учетом влияния тепловых эффектов, для случая роста кристаллов в многокомпонентных системах, для случая роста с учетом влияния добавок и примесей [12]. Можно также выделить работы по молекулярной динамике [6, 13]. Указанными методами проводились расчеты движения атомов у поверхности раздела исходной и растущей фаз. Расчеты позволили вносить корректировки в уравнение (1.1) для конкретных рассматриваемых систем, обеспечивая высокую точность вычислений.

Важным преимуществом теории абсолютных скоростей реакций для расчета скорости роста кристаллов является широкий спектр изученных таким образом систем [6, 8-13]. Учитывая простоту получаемых уравнений, метод становится весьма полезным для проведения практических расчетов.

Между тем важно понимать границы применимости этого метода. Теория абсолютных скоростей реакций, в первую очередь, ориентирована на изучение процессов на поверхности растущего зародыша. В таком виде уравнение может использоваться только для начальных этапов кристаллизации, когда взаимный рост кристаллов существенно не влияет на распределение концентрации компонентов и температуры в исходном расплаве. В общем случае, когда необходимо комплексно учитывать влияние взаимосвязанных физико-химических процессов в исходной фазе и фазе зародышей, теория абсолютных скоростей реакций должна применяться совместно с другими подходами, либо быть заменена другими методами. Кроме того, нужно отметить существенную зависимость теории от дополнительных полуэмпирических показателей [6, 11, 12], в частности, от вводимых для оценки скорости роста в метастабильных системах. Дополнительные параметры могут повышать точность при расчетах конкретных систем, но не позволяют обобщенно применить теорию для широкого класса задач и условий роста новой фазы.

Дополнительная сложность использования теории возникает при исследовании систем, при отклонении от «диффузионного» режима роста. В классической форме теория роста

кристаллов подразумевает локальное равновесие на поверхности раздела растущего зародыша. Между тем экспериментальные исследования, впервые проведенные Бейкером и Каном [14], показали, что в условиях роста, обусловленного высокой скоростью перемещения границы раздела фаз, возможно отклонение от локального равновесия и возникает эффект "захвата примеси". В случае если скорость роста поверхности раздела твердая фаза – жидкая фаза (скорость роста зародыша) V становится сравнимой со скоростью атомной диффузии V_D , атомы примеси не имеют достаточного времени для диффузии от фронта и захватываются твердой фазой.

Отклонение от локального равновесия наблюдается для различных систем [6, 14]. Первые математические уравнения, описывающие процесс захвата примеси, были получены Бейкером, Каном [14] и Азизом [15]. Для описания процесса роста зародыша новой фазы предложено учитывать изменение энергии активации, связанное с захватом примеси. Преобразования полученных выражений позволили получить выражение для неравновесного распределения примеси у поверхности растущего кристалла [15]

$$k = \frac{V/V_D + k_e}{V/V_D + 1}, \quad (1.2)$$

Коэффициент k представляет собой отношение концентрации примеси в зародыше к концентрации примеси в исходной фазе у поверхности раздела фаз. Выражение (1.2) отражает отклонение k от равновесной величины k_e .

Разработанный метод получил активное развитие в ряде работ. Уравнение (1.2) многократно пересматривалось для различных систем [16-18]. Подход получил название модели непрерывного роста зародышей (Continuous Growth Model, CGM) [19]. Проводимые расчеты на основе CGM-моделей подтвердили применимость метода для расчетов процессов роста кристаллов в различных металлических системах при небольших скоростях роста зародыша.

Для моделирования процессов, в том числе при высокой скорости роста зародышей предложена модель локального неравновесия (Local Non-equilibrium Model, LNM) [11, 20-26].

Модель включает в себя уравнение диффузии с дополнительным членом $\tau_D \frac{\partial J(r,t)}{\partial t}$, характеризующим релаксационные процессы,

$$\tau_D \frac{\partial J(r,t)}{\partial t} + J(r,t) + D \nabla c = 0, \quad (1.3)$$

где c – концентрация компонента примеси, $J(r,t)$ – поток примеси на поверхность растущего зародыша, D – коэффициент диффузии. Время релаксации τ_D равно нулю при выполнении

условия локального равновесия, таким образом, член $\tau_D \frac{\partial J(r,t)}{\partial t}$ характеризует влияние эффектов захвата примеси на поверхности растущего зародыша. Важно отметить, что τ_D , по сути, является эмпирическим параметром, требующим дополнительной оценки.

В настоящее время метод LNM-моделирования активно развивается для различных систем [6, 21, 24-26]. Предложены модели для многокомпонентных систем, получены выражения для коэффициента k неравновесного распределения примеси.

Систематизируя работы по теории захвата примеси, важно отметить существенное развитие теории для практических расчетов различных систем. Результаты расчетов нашли подтверждение при экспериментальных исследованиях различных систем [6].

1.3. Методы, основанные на положениях неравновесной термодинамики.

Другим способом описания роста зародышей новой фазы является использование методов неравновесной термодинамики [27-32].

Эти методы позволяют более полно описывать процессы, протекающие в системе зародыш – исходный расплав. Суть их заключается в составлении уравнений балансов масс компонентов, балансов внутренней энергии и энтропии для фазы зародыша и исходного расплава [33-40] и последующем использовании феноменологических уравнений с допущением о линейной связи между термодинамическими силами и термодинамическими потоками.

Для описания массопереноса на границе раздела фаз обычно применяется аналогия с химическими реакциями [32, 38, 40], в результате которых компоненты исходного расплава переходят в фазу зародыша. При таком описании производство энтропии σ^F на границе раздела фаз может быть представлено в виде выражения, зависящего от температуры на границе раздела фаз T , сродства A_i и мольной скорости образования продукта I_i соответствующих химических реакций

$$\sigma^F = \sum_{i=1}^n I_i A_i^*, \quad A_i^* = \frac{A_i}{T}, \quad (1.4)$$

где n – количество реакций.

Далее в соответствии с уравнениями (1.4) составляются феноменологические уравнения [27-32]. Предполагается, что вблизи поверхности зародыша соблюдается локальное равновесие. Такое допущение применимо для широкого класса металлических систем, когда скорость протекания реакций лимитируется диффузионным подводом реагентов из исходного расплава к поверхности растущего кристалла. Тогда вблизи равновесия можно предположить, что силы

(в данном случае – A_i^*) и потоки (в данном случае – I_i) имеют линейную зависимость. Следовательно, выражение (1.4) преобразуется к упрощенной линейной форме вида [32, 38, 40]

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \frac{A_i}{T}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.5)$$

где L_{ik} – феноменологические коэффициенты.

Допущение о локальном равновесии позволяет получить пригодные для расчетов уравнения роста кристалла [30, 36, 38]. Приравнявая концентрации компонентов в растворе у поверхности кристалла значениям соответствующих концентраций компонентов на линии равновесия диаграммы состояния, можно получить выражения для скорости роста кристалла из многокомпонентного расплава.

Описываемый подход позволяет комплексно описать все процессы в исходной фазе, в фазе зародыша и на границе раздела. Тем самым можно учитывать взаимосвязанность протекающих процессов, учитывать изменяющиеся граничные условия, а также применять метод к поздним этапам кристаллизации, когда взаимное влияние роста отдельных зародышей в результате концентрационной коалесценции оказывает существенное влияние на протекание процессов. Важно, все идеи этого метода строятся на общих термодинамических выводах. Метод можно применять к широкому классу задач, он позволяет оценивать влияние допущений на общие закономерности роста.

Обзор использования метода для кристаллизации различных металлических систем приведен в классических работах Любова [33-34] и Темкина [35-36]. Кроме того, можно найти множество практических примеров применения метода для различных систем и условий кристаллизации [6, 38, 40-43]. Среди проводимых исследований металлических систем также нужно отметить работы Дрозина [38-40], посвященные комплексному описанию процессов роста кристаллов. В указанных работах получено обобщенное термодинамическое описание процессов роста кристалла из многокомпонентной системы. Исследования проводились для различных металлических систем. В частности, проведены практические расчеты роста включений продуктов раскисления кислородосодержащего железа алюминием, а также роста кристаллов при отжиге аморфных металлических сплавов.

Рассматривая методы неравновесной термодинамики применительно к задачам роста, нельзя не отметить математический аспект задачи, а именно задачу Стефана, к которой сводятся получаемые физико-химические модели роста после использования феноменологических уравнений. Задача представляет собой систему уравнений математической физики второго порядка с разрывом на границе раздела фаз. В общем случае, задача не имеет явного аналитического решения, поэтому для ее решения используются

различные численные методы [44-46]. Решение комплексной задачи роста часто сталкивается со значительными трудностями, что в целом ограничивает применимость рассматриваемого метода. Между тем нужно отметить значительный прогресс в применении метода, связанный с разработкой мощных компьютеров и совершенствованием численных методов. Одним из эффективных способов решения задачи является метод выпрямления фронтов, позволяющий получить эффективное решение задачи [47, 48]. Разрабатываются пакеты программ для моделирования роста кристаллов, в частности, один из пакетов разработан с участием автора настоящей диссертации [49, 50].

К принципиальным ограничениям применимости методов линейной неравновесной термодинамики можно отнести сложности описания задач кристаллизации расплавов, при которых проявляется эффект захвата примеси. С одной стороны, для таких задач на поверхности растущего зародыша не соблюдается линейная зависимость скорости увеличения массы продукта реакции в зародыше от сродства химической реакции на поверхности. В противоречие с уравнениями (1.5), скорость увеличения массы примеси в зародыше I_i зависит от сродства химической реакции A_i нелинейно, поскольку дополнительный вклад в изменение массы зародыша определяется высокой скоростью движения поверхности, что приводит к захвату примеси. С другой стороны, как было указано в предыдущем разделе не выполняется условие локального равновесия у поверхности растущего кристалла. Таким образом, метод неприменим к решению таких задач роста.

1.4. Методы, основанные на теории фазового поля

Относительно новым, перспективным методом, учитывающим влияние локально-неравновесные эффекты [51] при моделировании роста кристаллов, является теория фазового поля [52-54]. Метод базируется на исследованиях Гинзбурга и Ландау [55], которые разрабатывались для изучения процессов сверхтекучести, но в дальнейшем позволили получить универсальное описание фазовых переходов первого и второго рода. Ключевая идея метода заключается во введении параметра порядка η , характеризующего вероятность нахождения атома в определенном узле кристаллической решетки. Параметр порядка η рассматривается в качестве независимой переменной для термодинамического потенциала, что позволяет построить физико-химическое описание системы с учетом особенностей перестройки кристаллической решетки системы при фазовых переходах. Термодинамический потенциал рассматривается как функционал η и записывается в виде многочлена различных четных

степеней параметра η . Варьирование функционала позволяет получить термодинамическое описание системы при фазовом переходе.

Теория фазового поля развивает указанный подход для случая роста кристаллического зародыша из исходной жидкой фазы. Вблизи поверхности растущего зародыша выделяется переходный слой. При этом параметр порядка рассматривается как функция $\eta(\mathbf{r}, t)$, где \mathbf{r} – радиус-вектор переходного слоя, t – время. Функцию $\eta(\mathbf{r}, t)$ обычно называют фазовым полем, она непрерывно изменяется от нуля на границе переходного слоя с кристаллическим зародышем до единицы на границе с жидкой исходной фазой.

Применение метода фазового поля можно продемонстрировать для двухкомпонентной системы [56, 57] для изотермического случая. Используя подход Гинзбурга-Ландау [55], уравнение для свободной энергии системы объема V можно представить в виде

$$F = \int_V \left[f(\eta, c, T) + \frac{\varepsilon_c^2}{2} |\nabla c|^2 + \frac{\varepsilon_\eta^2}{2} |\nabla \eta|^2 \right] dV, \quad (1.6)$$

где $f(\eta, c, T)$ – плотность свободной энергии, c – концентрация одного из компонентов, T – температура системы, ε_c и ε_η – постоянные коэффициенты. Для равновесных условий вариация F приводит к выражениям

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -M_\eta \left[\frac{\partial f}{\partial \eta} - \varepsilon_\eta^2 \nabla^2 \eta \right], \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M_c c (1 - c) \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial c} - \varepsilon_c^2 \nabla^2 c \right) \right], \quad (1.8)$$

где M_η и M_c – положительные коэффициенты. Полученные уравнения известны как выражения Алена-Кана и Кана-Хилларда [57]. Эти выражения также могут быть получены методами неравновесной термодинамики из принципа линейной пропорциональности сил и потоков [58, 59].

Выражения (1.7, 1.8) представляют собой удобное описание системы зародыш – исходный расплав. Введение этих функций обеспечивает отсутствие разрыва термодинамических параметров на границе раздела фаз, задача Стефана для такой математической модели не возникает [56]. Относительная простота численного решения предопределила активное развитие метода фазового поля для решения различных задач роста [6, 59-63], включая задачи моделирования роста зародышей в многокомпонентных системах [62]. Метод фазового поля также позволяет изучить форму растущей поверхности кристалла в динамике [59, 62].

Новым направлением развития метода фазового поля является применение полученных подходов для описания процессов роста кристаллов при условии отклонения от локального

равновесия. Для моделирования процессов захвата примеси используются разнообразные CGM и LNM методы [6, 64-66]. Тем самым обеспечивается возможность использования преимуществ теории фазового поля для широкого класса задач, включая задачи исследования морфологии роста кристаллов в переохлажденных расплавах.

1.5. Заключение к главе 1

Подводя итоги анализа последних теоретических исследований роста зародышей новой фазы, можно заключить, что если раньше теории роста зародышей новой фазы вынуждены были базироваться на гипотезе локального равновесия на границе зародыш – материнская фаза, то в последнее время появилась возможность обойтись без этой гипотезы. Одним из таких направлений является теория захвата примеси и теория фазового поля.

Однако нам представляется более перспективным направление, связанное с использованием неравновесной термодинамики [38, 40], которое дает возможность построения всеобъемлющей модели роста как одного зародыша, так и их совокупности, позволяет учитывать множество факторов, позволяет не только вводить различные допущения для конкретных случаев, но и дает возможность оценивать возникающие при этом отклонения от реального процесса. К сожалению, к настоящему времени большинство работ этого направления вынуждено использовать выше упомянутое допущение о локальном равновесии на границе зародыш – материнская фаза. Это сильно сужает возможности соответствующих методов.

В связи с этим мы поставили перед собой задачу развить теорию роста зародышей новой фазы, так чтобы она могла описывать этот процесс и при отсутствии такого равновесия. Наиболее подходящим для этого нам показалось использование наиболее общих методов описания систем – вариационных методов. При этом, для общности, мы будем рассматривать случай, в который входят большинство встречающихся на практике задач, когда на границе зародыш – исходная фаза протекают химические реакции, и рассматриваемый зародыш состоит из продуктов этих реакций и растет за их счет.

Глава 2

2. Построение общей теории роста продуктов химических реакций в растворах

2.1. Постановка задачи. Ограничения применения методов линейной неравновесной термодинамики для описания роста зародышей из многокомпонентных расплавов

Для построения общей теории опишем процесс роста зародыша из многокомпонентного расплава в наиболее общем виде.

Рассмотрим исходную фазу раствора (фаза Ψ), состоящую из m компонентов $\mathfrak{R}_1^\Psi, \mathfrak{R}_2^\Psi, \dots, \mathfrak{R}_m^\Psi$. В расплаве растёт n -компонентный зародыш (фаза Φ). Процесс перехода компонентов через поверхность растущего зародыша можно представить в виде [31, 38, 40]



где \aleph_i^Φ – продукты химической реакции, n_{ij} – стехиометрические коэффициенты ($i=1, \dots, n; j=1, \dots, m$). При этом некоторые стехиометрические коэффициенты могут быть равны нулю, и некоторые компоненты могут не участвовать в перечисленных реакциях.

Следующее наше допущение будет касаться формы зародыша. Задачей исследования является описание взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих в исходной фазе, на поверхности раздела фаз и внутри некоего среднестатистического зародыша. Поэтому мы, как и другие исследователи [6-18, 38, 40], не будем акцентировать внимание на форме поверхности раздела, будем упрощенно считать зародыш сферическим (рис. 2.1), примем сферическую систему координат с началом в центре растущей частицы. Радиус зародыша обозначим символом R , поверхность раздела фаз – F^Φ . Распределение параметров системы будем также считать сферически симметричным. Изменение концентрации компонентов в исходном расплаве и внутри зародыша будем определять диффузионными потоками \mathbf{J}_i^Φ ($i=1, \dots, n$) и \mathbf{J}_j^Ψ ($j=1, \dots, m$), изменение температуры T в системе будет определяться

потоками теплоты в соответствующих фазах \mathbf{J}_q^Φ и \mathbf{J}_q^Ψ . Внешние границы системы будем считать достаточно удаленными от границы зародыша. Для упрощения будем считать область, занимаемую всей системой, сферой радиуса R^V , с началом координат в центре растущей частицы.

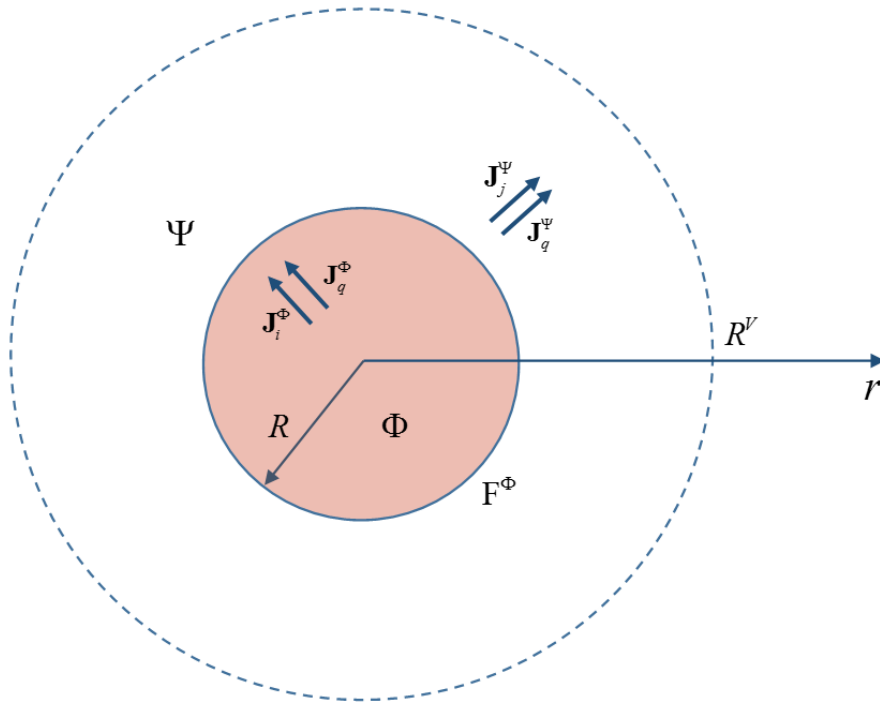


Рис. 2.1. Схематическое изображение растущего многокомпонентного зародыша (фаза Φ) радиуса R в исходном расплаве (фаза Ψ). Рост зародыша определяется диффузионными \mathbf{J}_j и тепловыми потоками \mathbf{J}_q в фазах Φ и Ψ , а также процессом перехода компонентов через поверхность растущего зародыша F^Φ

Для исследования системы воспользуемся методами неравновесной термодинамики. На начальных этапах кристаллизации ключевое влияние на рост зародыша оказывают взаимосвязанные физико-химические процессы внутри зародыша, на границе раздела фаз и в исходной фазе вблизи растущего зародыша. При этом на небольшом интервале времени система может рассматриваться как изолированная. При таком определении производство энтропии представленной системы можно записать в виде [38, 40]

$$P = \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \int_{F^\Phi} \sigma^F dF, \quad (2.2)$$

где σ^Φ , σ^Ψ и σ^F – интенсивности производства энтропии в соответствующих фазах и на поверхности раздела фаз; V^Φ, V^Ψ – геометрические области, занимаемые соответствующими фазами.

Следуя подходам, изложенным в работах [27-32, 38, 40], интенсивности производства энтропии в фазах зародыша и расплава можно записать в виде

$$\sigma^\Phi = \mathbf{J}_q^\Phi \cdot \mathbf{X}_q^\Phi + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Phi \cdot \mathbf{X}_i^\Phi, \quad \mathbf{X}_q^\Phi = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right), \quad \mathbf{X}_i^\Phi = -\frac{1}{T^\Phi} [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T, \quad (2.3)$$

$$\sigma^\Psi = \mathbf{J}_q^\Psi \cdot \mathbf{X}_q^\Psi + \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot \mathbf{X}_j^\Psi, \quad \mathbf{X}_q^\Psi = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right), \quad \mathbf{X}_j^\Psi = -\frac{1}{T^\Psi} [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T, \quad (2.4)$$

где μ_i^Φ и μ_j^Ψ – химические потенциалы компонентов в соответствующих фазах. Величины \mathbf{X}_q^Φ , \mathbf{X}_i^Φ , \mathbf{X}_q^Ψ , \mathbf{X}_j^Ψ представляют собой термодинамические силы, а \mathbf{J}_q^Φ , \mathbf{J}_i^Φ , \mathbf{J}_q^Ψ , \mathbf{J}_j^Ψ , ($i=1, \dots, n$, $j=1, \dots, m$) – соответствующие термодинамические потоки. $[\mathbf{grad} \mu_i]_T$ – градиент химического потенциала компонента i , вычисленный при условии постоянства температуры. При этом химические потенциалы являются функциями температуры, давления P и концентраций компонентов $\mu_i = \mu_i(T, P, c_1, \dots, c_{k-1})$, где c_i – концентрация компонента ($k=n$ для фазы Φ , $k=m$ для фазы Ψ).

Принимая допущение о линейности связи термодинамических потоков и термодинамических сил и используя феноменологические уравнения, можно свести выражения (2.3-2.4) к обычным уравнениям диффузии и теплопроводности [27, 38, 40].

С описанием процессов на границе раздела фаз дело обстоит значительно сложнее. Как было указано ранее, процессы на границе раздела фаз можно представить в виде химических реакций (2.1), отражающих переход компонентов через поверхность раздела фаз. Интенсивности производства энтропии для этого процесса можно записать в виде [27-30, 38, 40]

$$\sigma^F = \sum_{i=1}^n I_i A_i^*, \quad A_i^* = \frac{A_i}{T}, \quad (2.5)$$

где величина I_i является мольной скоростью образования продукта \aleph_i^Φ на единице площади поверхности раздела фаз, A_i – сродство i -ой химической реакции (2.1) на границе зародыш-расплав. Величина I_i по сути является скалярным термодинамическим потоком компонента i через поверхность раздела фаз, а величина A_i^* – соответствующей термодинамической силой.

При линейной зависимости величин I_i и A_i^* феноменологические уравнения позволяют универсально преобразовать уравнение (2.5). Между тем как было показано в разделе 1.1. для ряда систем при отклонении от локального равновесия линейная зависимость может не сохраняться. В случае захвата примеси мольная скорость образования продукта \dot{N}_i^Φ зависит не только от сродства, но и от скорости движения поверхности раздела. Поэтому методы линейной неравновесной термодинамики становятся неприменимы, и задача (2.1-2.5) не имеет прямого решения в рамках описываемого подхода.

2.2. Разработка концепции вариационного метода для вывода общего уравнения роста кристаллов

Суть метода линейной неравновесной термодинамики заключается в рассмотрении неравновесных процессов при условиях близких к равновесию. Таким образом, на систему накладываются ограничения, позволяющие упростить описание. Следуя этой же логике, постараемся выявить другие, более общие закономерности протекания процессов роста зародышей, что позволит упростить физико-химическое описание системы, не прибегая к грубому допущению о линейной зависимости сил и потоков.

Одной из проблем исследований в физике является ограниченность, заложенная в самом выборе метода изучения рассматриваемой системы. Так, в нашем случае, обычно делается акцент на взаимосвязи тепловых и диффузионных процессов в фазах зародыша и исходной фазы, а также принимаются во внимание особенности процессов массопереноса на границе раздела фаз. При этом макроразмерности движения поверхности раздела фаз являются лишь косвенным следствием результатов физико-химического исследования. Подойдем к проблеме с более общих позиций.

Вариационное исчисление [67] является всеобъемлющим методом, позволяющим вывести многие уравнения фундаментальных физических законов. Вариационный принцип всегда содержит положения, относящиеся к системе в целом, что очень важно в нашем случае. Вариационные методы относятся к экстремуму некоторого функционала, что применимо к описанию производства энтропии системы и обеспечивает инвариантность описания.

Одним из известных вариационных принципов неравновесной термодинамики является принцип минимального производства энтропии (Гленсдорф и Пригожин [32], де Гроот [27]). Отталкиваясь от этого подхода, примем по аналогии с другими авторами [68-69] условие минимума производства энтропии, но, в отличие от них, не в фиксированный момент времени,

а для некоторого небольшого участка времени, т.е. воспользуемся принципом наименьшего действия [29, 67, 70]. В такой формулировке минимальным должно быть не производство энтропии в данный момент времени, а суммарное производство энтропии за фиксированный произвольный промежуток времени, а именно, функционал

$$\Pi_{[t_1, t_2]} = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt,$$

где $P(t)$ – производство энтропии в момент времени t , $[t_1, t_2]$ – рассматриваемый промежуток времени.

Функция $P(t)$ зависит от многих величин, в том числе, от интересующей нас функции $R(t)$ – радиуса растущей частицы новой фазы. Конкретизируем наш функционал

$$\Pi_{[t_1, t_2]}(R) = \int_{t_1}^{t_2} P(t, R, \dot{R}) dt.$$

Можно считать, что на небольшом интервале времени наша система является замкнутой, при этом минимуму производства энтропии в каждый момент времени t будет соответствовать набор функций, удовлетворяющих этому минимуму. Отклонение любой функции приведет к отклонению интеграла от минимальной величины. Так, если имеется функция $R(t)$, при которой выполняется условие минимума для $\Pi_{[t_1, t_2]}$, то при замене функции $R(t)$ на любую $R(t) + \delta R(t)$ значение функционала $\Pi_{[t_1, t_2]}$ увеличится. Применяя к $\Pi_{[t_1, t_2]}$ уравнение Эйлера-Лагранжа [67, 70, 71], получим

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (2.6)$$

В настоящей работе мы рассматриваем сферическую форму поверхности, но такие же ограничения могут быть введены и для произвольной формы поверхности при определении $R(t)$ и $\dot{R}(t)$ не в качестве скаляров, а векторных величин.

Полученное уравнение позволяет произвести преобразование уравнений неравновесной термодинамики для описания закономерностей на границе растущего зародыша. Далее будет показано, что уравнение (2.6) имеет существенные преимущества перед известными методами. Уравнение не ограничивает класс рассматриваемых процессов задачами линейной неравновесной термодинамики. Кроме того, рассматриваемый вариационный метод не накладывает на систему ограничений стационарности, которые используются в классическом методе минимума производства энтропии Пригожина [27, 32]. Таким образом, общее описание физико-химических процессов в системе зародыш – исходный расплав и уравнение (2.6)

составляют модель, применимую для широкого класса задач, в том числе для локально-неравновесных систем.

2.3. Вариационная теория описания роста зародыша в многокомпонентном расплаве методами неравновесной термодинамики

Для получения пригодных для практических расчетов выражений последовательно преобразуем полученные уравнения (2.2-2.6) [71, 72].

Вначале найдем значение первого слагаемого уравнения (2.6). Для этого вычислим значение частной производной от производства энтропии по скорости изменения радиуса зародыша $\frac{\partial P}{\partial \dot{R}}$. Из выражения (2.2) получим

$$\frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF. \quad (2.7)$$

Первые два интеграла (2.7) характеризуют состояние фаз Φ и Ψ и не зависят от скорости изменения радиуса. Действительно, учитывая допущение о сферической симметрии системы, первые два интеграла в выражении (2.2) можно привести к виду

$$\int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV = 4\pi \left[\int_0^R r^2 \sigma^\Phi dr + \int_R^{R^V} r^2 \sigma^\Psi dr \right]. \quad (2.8)$$

В соответствии с выражениями (2.3) и (2.4) интенсивности производства энтропии σ^Φ и σ^Ψ определены в каждой точке соответствующей фазы и зависят от переменных $T, P, c_1, \dots, c_{k-1}$ в соответствующей точке среды. Соответственно выражение (2.8) зависит от значений переменных $T, P, c_1, \dots, c_{k-1}$ в каждой точке рассматриваемой фазы и радиуса R , но не зависит от скорости изменения радиуса \dot{R} .

Заметим, что, в соответствии с методами вариационного исчисления [67], при взятии производных по R и \dot{R} учитываются только явные вхождения этих величин. Поэтому, частные производные от первых двух интегралов в (2.7) равны нулю. Тогда, с учетом независимости, в нашем случае, величин R и \dot{R} , на основе выражения (2.5) можно переписать (2.7) в виде

$$\frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = \int_{F^\Phi} \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \sum_{i=1}^n \frac{I_i A_i}{T} dF. \quad (2.9)$$

В соответствии с [31, 38, 40] сродство i -ой химической реакции (2.1) можно представить в виде

$$A_i = - \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi + v_i \mu_i^\Phi \right), \quad (2.10)$$

где величины v_{ij} и v_i равны соответственно: $v_{ij} = -M_{\mathfrak{N}_j^\Psi} n_{ij}$, $v_i = M_{\mathfrak{N}_i^\Phi}$, $i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, m$, M – молекулярная масса соответствующего компонента. Величина A_i зависит от переменных $T, P, c_1, \dots, c_{k-1}$ у поверхности растущего зародыша. В свою очередь из указанных переменных от R могут зависеть только концентрации c_i^Φ (через влияющее на химические потенциалы компонентов фазы Φ избыточное капиллярное давление). Для не очень маленьких, закритических частиц этим влияние можно пренебречь, т.е. можно принять, что A_i не зависит от R и \dot{R} . Тогда выражение для первого слагаемого уравнения (2.6) можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{F}^\Phi} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} dF \quad (2.11)$$

или, для нашего случая сферической симметрии,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right). \quad (2.12)$$

Теперь рассмотрим вторую часть выражения (2.6), используя выражение (2.2)

$$\frac{\partial P}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{V}^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{V}^\Psi} \sigma^\Psi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{F}^\Phi} \sigma^\Phi dF. \quad (2.13)$$

Учитывая сферическую симметрию рассматриваемой системы, запишем для первых двух членов

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{V}^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{V}^\Psi} \sigma^\Psi dV = 4\pi \left[\frac{\partial}{\partial R} \int_0^R r^2 \sigma^\Phi dr + \frac{\partial}{\partial R} \int_R^{R^V} r^2 \sigma^\Psi dr \right]. \quad (2.14)$$

Далее, применяя для этого выражения формулу производной интеграла с переменным верхним пределом, получим

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{V}^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{\mathbb{V}^\Psi} \sigma^\Psi dV = 4\pi R^2 \left[\sigma^\Phi - \sigma^\Psi \right]_{r=R}. \quad (2.15)$$

Рядом преобразований, приведенных в Приложении 1, где представлен подробный вывод всех выражений, получили выражение (П1.32) для третьего члена (2.13)

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = 4\pi R^2 \left[\operatorname{div}(\mathbf{n}_F \sigma^F) \right]_{r=R}. \quad (2.16)$$

где \mathbf{n}_F – вектор внешней нормали к поверхности F^Φ . Объединяя (2.13), (2.15) и (2.16), получим

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[\sigma^\Phi + \operatorname{div}(\mathbf{n}_F \sigma^F) - \sigma^\Psi \right]_{r=R}. \quad (2.17)$$

Для получения более детальных выводов подставим в (2.17) выражения (2.3-2.5).

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi R^2 & \left[\mathbf{J}_q^\Phi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \mathbf{J}_q^\Psi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Phi \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T - \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \right) + \right. \\ & \left. + \operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right]_{r=R}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

В выражении (2.18) все величины относятся к поверхности раздела фаз при $r = R$. В дальнейшем мы также будем рассматривать только процессы на поверхности зародыша, поэтому для простоты записи отдельно выделять условие $r = R$ не будем.

Окончательно, объединяя (2.6, 2.12, 2.18), запишем

$$\begin{aligned} R^2 & \left[\mathbf{J}_q^\Phi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \mathbf{J}_q^\Psi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Phi \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T - \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \right) + \right. \\ & \left. + \operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right] - \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial R} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Полученное уравнение представляет собой общее выражение, позволяющее рассчитывать скорость роста зародыша с учетом взаимосвязанных тепловых и диффузионных процессов на границе раздела фаз [72]. При этом выражение не использует упрощений линейной неравновесной термодинамики, что позволяет учесть нелинейные эффекты, связанные с отклонением от равновесия у поверхности растущего зародыша.

Проведем ряд преобразований уравнения (2.19). Для начала перепишем предпоследний член этого выражения. С использованием выражения (2.10) разделим процессы в фазе зародыша и расплава.

$$\operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right)_{r=R} = -\operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{T} \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi + v_i \mu_i^\Phi \right) \right)_{r=R}. \quad (2.20)$$

Еще раз учитывая (2.10), перепишем (2.20) в виде

$$\operatorname{div}\left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T}\right)_{r=R} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \operatorname{div}(\mathbf{n}_F I_i) - \sum_{i=1}^n I_i \mathbf{n}_F \cdot \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \operatorname{grad} \frac{\mu_j^\Psi}{T^\Psi} + v_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i^\Phi}{T^\Phi} \right). \quad (2.21)$$

Для дальнейших выводов воспользуемся выражением $\mu_i = h_i - Ts_i$, связывающим химический потенциал с удельной с парциальной удельной энтропией s_i и энтальпией h_i .

Запишем выражение для градиента $\frac{\mu_i}{T}$ (подробный вывод выражения приведен в Приложении 2)

$$\operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} [\operatorname{grad} \mu_i]_T + h_i \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (2.22)$$

Подставляя полученное выражение в (2.21), получим

$$\begin{aligned} \operatorname{div}\left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T}\right)_{r=R} &= \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \operatorname{div}(\mathbf{n}_F I_i) - \sum_{i=1}^n \frac{I_i \mathbf{n}_F}{T} \cdot \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} [\operatorname{grad} \mu_j^\Psi]_T + v_i [\operatorname{grad} \mu_i^\Phi]_T \right) - \\ &- \sum_{i=1}^n I_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_i^\Psi \mathbf{n}_F \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \sum_{i=1}^n I_i v_i h_i^\Phi \mathbf{n}_F \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Подставляя (2.23) в (2.19), получим

$$\begin{aligned} &R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Phi - \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i v_i h_i^\Phi \right] \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \\ &- R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Psi + \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_i^\Psi \right] \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \\ &- \frac{R^2}{T} \left[\sum_{i=1}^n [\operatorname{grad} \mu_i^\Phi]_T \cdot (\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i) + \sum_{j=1}^m [\operatorname{grad} \mu_j^\Psi]_T \cdot \left(\sum_{i=1}^n v_{ij} I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right) \right] + \\ &+ R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \operatorname{div}(\mathbf{n}_F I_i) - \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Теперь отдельно рассмотрим предпоследний член (2.24). Учитывая сферическую симметрию системы, запишем

$$R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \operatorname{div}(\mathbf{n}_F I_i) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial (r^2 I_i)}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (2.25)$$

Для дальнейшего преобразования этого уравнения рассмотрим выражение для скорости роста зародыша. Скорость роста определяется суммой мольных скоростей образования продукта I_i для каждого из компонентов [36, 38]

$$\rho^\Phi \dot{R} = \sum_{i=1}^n M_{N_i^\Phi} I_i^\Phi. \quad (2.26)$$

Полученное выражение имеет простой смысл, скорость роста зародыша равна сумме вкладов, обусловленных протеканием каждой из реакций (2.1). Далее важно определить, можно ли прогнозировать изменение мольной скорости образования продукта по общей скорости роста зародыша. Безусловно это можно точно сделать только в случае одной реакции (2.1), т.е. когда $n=1$. Такое условие выполняется для однокомпонентного зародыша или зародыша неизменного стехиометрического состава.

В общем случае напишем это соотношение в виде

$$\sum_{i=1}^n \frac{M_{\aleph_i^\Phi}}{\rho^\Phi \dot{R}} I_i^\Phi = 1$$

и введем величины

$$\chi_i = \frac{M_{\aleph_i^\Phi} I_i^\Phi}{\rho^\Phi \dot{R}} \quad (2.27)$$

Так как $\sum_{i=1}^n \chi_i = 1$, то величины $\chi_i(t)$ могут рассматриваться как коэффициенты участия i -го компонента в образовании новой фазы. Тогда мольная скорость I_i образования продукта \aleph_i^Φ на единице площади поверхности раздела фаз может быть выражена как

$$I_i = \chi_i \frac{\rho^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \dot{R}. \quad (2.28)$$

Применительно к задаче роста кристаллов необходимо учитывать, что подвижность компонентов в растущем кристалле мала. Поэтому в первом приближении коэффициент χ_i можно принять равным средней концентрации i -го компонента в растущем зародыше

$$I_i = c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \dot{R} = \frac{\rho_i^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \dot{R}. \quad (2.29)$$

Таким образом, можно считать, что величины I_i определяют переход компонентов на единице поверхности и зависит от скорости изменения радиуса \dot{R} , но не зависит от радиуса R и координаты r .

Поскольку мольная скорость образования продукта I_i определена только на поверхности раздела фаз и не зависит от r , можно еще упростить выражение (2.25)

$$R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \mathbf{div}(\mathbf{n}_F I_i) = 2R \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} I_i. \quad (2.30)$$

Теперь, используя (2.29), запишем выражение для последнего члена (2.24)

$$\frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) = \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{A_i}{T} \right) = 2R \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} I_i + R^2 \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right). \quad (2.31)$$

Подставляя (2.30) и (2.31) в (2.24), окончательно получим

$$\begin{aligned}
& \left[\mathbf{J}_q^\Phi - \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i v_i h_i^\Phi \right] \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \\
& - \left[\mathbf{J}_q^\Psi + \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_i^\Psi \right] \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \\
& - \frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^n [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T \cdot (\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i) + \sum_{j=1}^m [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \cdot \left(\sum_{i=1}^n v_{ij} I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right) \right] - \\
& - \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right) = 0.
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Для упрощения полученного выражения отдельно рассмотрим третье слагаемое

$$- \frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^n [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T \cdot (\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i) + \sum_{j=1}^m [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \cdot \left(\sum_{i=1}^n v_{ij} I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right) \right]. \tag{2.33}$$

Преобразуем полученное уравнение к балансовому выражению известного типа [38, 40]. Из уравнения Гиббса-Дюгема [31] следует, что при постоянном давлении $\sum_{i=1}^n c_i^\Phi [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T = 0$ и

$\sum_{j=1}^m c_j^\Psi [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T = 0$. Поэтому выполняется условие

$$- \frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^n c_i^\Phi [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T - \sum_{j=1}^m c_j^\Psi [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \right] \mathbf{n}_F \sum_{k=1}^n v_k I_k = 0. \tag{2.34}$$

Вычтем это выражение из (2.33) и получим

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T \cdot \left(\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i - c_i^\Phi \mathbf{n}_F \sum_{k=1}^n v_k I_k \right) - \\
& - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \cdot \left(\sum_{i=1}^n (v_{ij} + c_j^\Psi v_i) I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right).
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Используя (2.35), перепишем выражение (2.32)

$$\begin{aligned}
& \left[\mathbf{J}_q^\Phi - \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i v_i h_i^\Phi \right] \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \\
& - \left[\mathbf{J}_q^\Psi + \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_i^\Psi \right] \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \\
& - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T \cdot \left(\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i - c_i^\Phi \mathbf{n}_F \sum_{k=1}^n v_k I_k \right) - \\
& - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \cdot \left(\sum_{i=1}^n (v_{ij} + c_j^\Psi v_i) I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right) -
\end{aligned}$$

$$-\sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi}{M_{\mathbb{N}_i^\Phi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right) = 0. \quad (2.36)$$

Полученное выражение отражает вклады тепловых и диффузионных процессов в каждой из фаз.

2.4. Сопоставление результатов разработанного вариационного метода с результатами других теорий.

Одним из главных преимуществ разработанного вариационного метода является его общность. Многие случаи роста частиц новой фазы, рассматриваемые различными теориями роста кристаллов, охватываются предлагаемым методом, как частные случаи.

Последний член уравнения (2.36) характеризует нелинейные эффекты. При условии локального равновесия выполняются равенства $A_i = 0$ и $\frac{dA_i}{dt} = 0$. В этом случае последний член левой части уравнения обращается в нуль. Уравнение (2.36) принимает вид

$$\begin{aligned} & \left[\mathbf{J}_q^\Phi - \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i v_i h_i^\Phi \right] \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \\ & - \left[\mathbf{J}_q^\Psi + \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_i^\Psi \right] \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) - \\ & - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{grad} \mu_i^\Phi \right]_T \cdot \left[\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i - c_i^\Phi \mathbf{n}_F \sum_{k=1}^n v_k I_k \right] - \\ & - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \left[\mathbf{grad} \mu_j^\Psi \right]_T \cdot \left[\sum_{i=1}^n (v_{ij} + c_j^\Psi v_i) I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Полученное выражение (2.37) не учитывает эффекты, связанные с высокой скоростью движения границы раздела фаз. Такие выражения могут быть получены классическими методами нелинейной неравновесной термодинамики и гидродинамики [38, 40, 71-73]. Поэтому при локальном отклонении от равновесия это выражение не может быть использовано.

В более общем случае условие локального равновесия у поверхности растущего зародыша не выполняется. Учитывая выражение для сродства (2.10) и равенство $v_i = M_{\mathbb{N}_i^\Phi}$, перепишем последний член выражения (2.36),

$$-\sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi}{M_{\mathbb{N}_i^\Phi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right) = \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi A_i}{M_{\mathbb{N}_i^\Phi}} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \frac{d\mu_j^\Psi}{dt} \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi v_{ij}}{M_{\mathbb{N}_i^\Phi}} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \rho_i^\Phi \frac{d\mu_i^\Phi}{dt}. \quad (2.38)$$

Подставляя (2.38) в (2.36), получим

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{T^2} \left[\mathbf{J}_q^\Phi - \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i v_i h_i^\Phi \right] \cdot \mathbf{grad} T^\Phi + \frac{1}{T^2} \left[\mathbf{J}_q^\Psi + \mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \sum_{j=1}^m v_{ij} h_i^\Psi \right] \cdot \mathbf{grad} T^\Psi + \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi A_i}{M_{\mathbb{N}_i^\Phi}} \frac{dT}{dt} - \\
& -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T \cdot \left(\mathbf{J}_i^\Phi + \mathbf{n}_F v_i I_i - c_i^\Phi \mathbf{n}_F \sum_{k=1}^n v_k I_k \right) + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \rho_i^\Phi \frac{d\mu_i^\Phi}{dt} - \\
& -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^m [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \cdot \left(\sum_{i=1}^n (v_{ij} + c_j^\Psi v_i) I_i \mathbf{n}_F - \mathbf{J}_j^\Psi \right) + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \frac{d\mu_j^\Psi}{dt} \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\Phi v_{ij}}{M_{\mathbb{N}_i^\Phi}} = 0.
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Полученное выражение отличается от (2.37) нестационарными членами, которые отражают нелинейные тепловые и диффузионные эффекты на поверхности растущего зародыша. Рассматривая полученные нестационарные члены, можно провести аналогию с известной теорией локального неравновесия (Local Non-equilibrium Model, LNM) [20-26, 74], представленной выражением (1.3). Выражение (1.3) имеет другую природу. Между тем оно также учитывает влияние нестационарных членов на протекание процесса.

Таким образом, нами получено общее решение системы уравнений роста зародыша в многокомпонентном металлическом расплаве как для случая локального равновесия на границе раздела фаз, так и для случая, когда условия локального равновесия не выполняются.

2.5. Математическая модель роста зародыша новой фазы из многокомпонентного металлического расплава

Разработанная теория позволяет построить модель роста зародыша новой фазы, учитывающую тепловые и диффузионные процессы в фазе зародыша и исходного расплава, а также процессы на границе раздела фаз с учетом возможного отклонения от локального равновесия. Для этого запишем уравнения для каждой из фаз и для границы раздела фаз. Полученные уравнения сведем в одну таблицу (Таблица 2.1).

Для границы раздела фаз применим выражение (2.19). С учетом сферической симметрии системы это выражение запишется в виде (2.44).

Для фазы Φ и фазы Ψ выражения должны быть дополнены уравнениями теплопроводности и диффузии. Для этого необходимо выполнить преобразование выражений (2.3-2.4) методами линейной неравновесной термодинамики. В работах [27-32, 38, 40, 71, 72] подробно рассмотрен порядок таких выводов, в результате которых получаем уравнения теплопроводности и диффузии (2.40, 2.41) для фазы Φ и аналогичные уравнения (2.42, 2.43) для фазы Ψ .

Таким образом, нами разработана математическая модель роста зародыша новой фазы из многокомпонентного металлического расплава, учитывающая возможное отклонение концентрации компонентов от локального равновесия у поверхности растущего зародыша. Математическая модель разработана из «общих принципов» без внесения эмпирических допущений. При этом модель позволяет учитывать взаимосвязанные тепловые и диффузионные процессы в фазе расплава и в фазе растущего зародыша, а также процессы на границе раздела фаз. Было показано, что частным случаем предложенной модели является описание рассматриваемой системы, которое может быть получено методами линейной неравновесной термодинамики.

В следующих главах продемонстрировано применение теории для задач роста кристаллов в различных металлических системах.

Система уравнений для описания роста кристалла из многокомпонентного расплава

1. Основные уравнения фазы Φ

1) уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Phi}{\rho^\Phi c_p^\Phi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right); \quad (2.40)$$

2) уравнение диффузии компонентов

$$\frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = \rho^\Phi D_i^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \right). \quad (2.41)$$

2. Основные уравнения фазы Ψ

1) уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Psi}{\rho^\Psi c_p^\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right); \quad (2.42)$$

2) уравнение диффузии компонентов

$$\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right), \quad (2.43)$$

где для соответствующих фаз λ^Φ и λ^Ψ – коэффициенты теплопроводности, c_p^Φ и c_p^Ψ – коэффициенты теплоемкости, ρ^Φ и ρ^Ψ – плотность, D_i^Φ и D_i^Ψ – коэффициенты диффузии.

3. Уравнения на границе раздела фаз

$$R^2 \left[-\frac{1}{(T^\Phi)^2} J_q^\Phi \frac{\partial T^\Phi}{\partial r} + \frac{1}{(T^\Psi)^2} J_q^\Psi \frac{\partial T^\Psi}{\partial r} - \frac{1}{T(R)} \left(\sum_{j=1}^n J_j^\Phi \left[\frac{\partial \mu_j^\Phi}{\partial r} \right]_T - \sum_{j=1}^m J_j^\Psi \left[\frac{\partial \mu_j^\Psi}{\partial r} \right]_T \right) \right]_{r=R} +$$

$$+ \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right)_{r=R} = \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T(R)} \frac{\partial I_i}{\partial R} \right). \quad (2.44)$$

2.6. Заключение к главе 2

1. Сформулированы положения новой вариационной теории роста частиц новой фазы в многокомпонентных расплавах. Описание методами неравновесной термодинамики взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих в исходной фазе, на поверхности раздела фаз и внутри некоего среднестатистического зародыша, сопоставлено с вариационным описанием роста зародыша как макротела. В результате получено общее уравнение роста зародыша в многокомпонентном расплаве.

2. Разработанный подход позволил найти решение уравнений неравновесной термодинамики для системы растущий зародыш – многокомпонентный расплав в нелинейном случае. Подход позволяет описывать протекающие в системе взаимосвязанные тепловые и диффузионные процессы с учетом возможного отклонения от равновесных условий на поверхности растущего зародыша. Таким образом, разработанный подход является обобщением, включающим в качестве частного случая линейную задачу роста зародыша при условии локального равновесия на поверхности растущего зародыша.

3. Рассмотрены возможные варианты применения теории, в том числе для описания процессов роста кристаллов, обусловленных эффектом захвата примеси. Изучено влияние отклонения от условий равновесия у поверхности кристалла на форму уравнений роста. Получено уравнение роста кристалла в многокомпонентном металлическом расплаве при условии локально-равновесного и общего, локально-неравновесного случая.

3. Применение теории роста кристаллов в многокомпонентных металлических расплавах при условии отклонения от равновесия

Для применения теории важно рассмотреть наиболее характерные типы металлических систем, изучить особенности роста при условии локального равновесия и при отклонении от локального равновесия. При таком подходе мы сможем сравнить полученную теорию с имеющимися подходами, связанными с исследованием кристаллизации расплавов, получить новые зависимости для оценки эффектов захвата примеси. Кроме того, важно выполнить математическое моделирование конкретных систем и произвести практические расчеты кристаллизации.

Следуя этой логике, в первых двух разделах при помощи полученной теории будут изучены два ключевых типа высокотемпературной кристаллизации металлических систем:

Раздел 3.1. Рост зародышей из многокомпонентного твердого раствора.

Раздел 3.2. Рост зародышей из многокомпонентного эвтектического расплава.

Такой выбор не случаен, рост кристаллов из твердого раствора и из эвтектического расплава представляют собой два ключевых механизма роста зародышей с точки зрения процессов на границе раздела фаз. При росте кристаллов из многокомпонентного твердого раствора на границе раздела фаз можно говорить о переходе каждого из компонентов через границу раздела фаз. При этом состав зародыша определяется диффузионными процессами и может изменяться.

Другой механизм наблюдается при эвтектической кристаллизации, при которой формируется зародыш стехиометрического состава. Поэтому процесс на границе раздела фаз можно представить как химическую реакцию образования стехиометрического соединения из компонентов расплава.

Оба механизма будут рассмотрены на практических примерах особенностей роста кристаллов в аморфных сплавах. Исследование кристаллизации аморфных материалов является характерным примером для демонстрации эффекта захвата примеси. В первом разделе изучим кристаллизацию твердого раствора при отжиге аморфной ленты сплава Finemet. Во втором разделе рассмотрим процесс роста зародышей при сверхскоростном охлаждении многокомпонентного металлического расплава Fe-B.

Третий раздел «Раздел 3.3. Затвердевание переохлажденного эвтектического расплава при разливке на медный вращающийся барабан» будет посвящен практическим исследованиям кристаллизации при получении аморфной ленты сплава 2БДСР на вращающемся барабане.

Исследование позволит изучить протекание процессов роста кристаллов в реальных условиях. Указанный процесс предполагает сверхскоростное охлаждение расплава, что приводит к образованию фаз, рост которых может быть обусловлен эффектом захвата примеси. Поэтому моделирование такого процесса позволит в полной мере раскрыть возможности разработанной теории.

При проведении расчетов будут изучены связанные процессы зарождения и взаимного роста кристаллов различных фаз в изменяющемся температурном поле. Результаты расчетов будут сопоставлены с реальным процессом получения аморфной ленты на установке разлива типа «Сириус».

3.1. Рост зародышей из многокомпонентного твердого раствора

3.1.1. Построение математической модели роста частиц новой фазы из раствора.

Рост частиц новой фазы из раствора многокомпонентного расплава характеризуется переходом атомов из исходного расплава в частицу новой фазы через фазовую границу. При этом частица имеет, как правило, нестехиометрический состав. В случае если химических реакций на границе раздела фаз не происходит, и, следовательно, растущая частица состоит из тех же компонентов, что и материнская фаза, переход атомов через фазовую границу можно, в соответствии с (2.1), представить в виде

$$\mathfrak{N}_i^\Psi \longrightarrow \mathfrak{N}_i^\Phi, \quad i=1, \dots, n. \quad (3.1)$$

Необходимо отметить, что на практике не обязательно все реагенты из исходной фазы будут переходить в кристалл. Скорость некоторых переходов может быть равна нулю, следовательно, эти атомы будут оставаться в исходном расплаве.

При изучении высокотемпературных процессов кристаллизации ключевое влияние на рост кристаллов оказывают диффузионные процессы, при этом изменением температуры вблизи растущего зародыша можно пренебречь [38, 40, 71-72]. Поэтому, применяя нашу теорию и учитывая (2.3-2.5), можно записать следующие уравнения для производства энтропии в упрощенном виде

$$\sigma^\Phi = \sum_{i=1}^n \sigma_i^\Phi = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Phi \cdot \mathbf{X}_i^\Phi, \quad \mathbf{X}_i^\Phi = -\frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T, \quad (3.2)$$

$$\sigma^\Psi = \sum_{i=1}^n \sigma_i^\Psi = \sum_{j=1}^n \mathbf{J}_i^\Psi \cdot \mathbf{X}_i^\Psi, \quad \mathbf{X}_i^\Psi = -\frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_i^\Psi]_T, \quad (3.3)$$

$$\sigma^F = \sum_{i=1}^n \sigma_i^F = \sum_{i=1}^n I_i A_i^*, \quad A_i^* = \frac{A_i}{T}. \quad (3.4)$$

Здесь величины σ_i^Φ , σ_i^Ψ и σ_i^F обозначают вклад в интенсивности производства энтропии в соответствующих фазах и на поверхности раздела фаз, обусловленный диффузией i -ого компонента.

Поскольку рост зародыша определяется переходом компонентов из исходной фазы Ψ в фазу Φ , то из полученных выражений видно, что выражение (2.2) для производства энтропии в нашей системе можно записать в виде

$$P = \sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n \left(\int_{V^\Phi} \sigma_i^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma_i^\Psi dV + \int_{F^\Phi} \sigma_i^F dF \right). \quad (3.5)$$

При такой записи, поскольку каждое P_i является положительной величиной, учитывая выводы предыдущего раздела, можно утверждать, что условие минимума производства энтропии должно соблюдаться для каждого вклада P_i . Следовательно, выражение (2.6) для такой системы можно записать в новом виде

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P_i}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P_i}{\partial R} = 0, \quad i=1, \dots, n. \quad (3.6)$$

Тогда, учитывая (3.2-3.6), по аналогии с (2.12) запишем для первого слагаемого (3.6)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P_i}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial R} \right). \quad (3.7)$$

Далее, повторяя рассуждения вывода формул (2.26-2.29) с учетом допущения о линейной зависимости скорости изменения радиуса и скорости увеличения массы i -ого продукта на поверхности зародыша, воспользуемся выражением (2.29)

$$I_i = c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \dot{R} = \frac{\rho_i^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \dot{R}. \quad (3.8)$$

Теперь, применяя (3.8), перепишем (3.7) в новой форме

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P_i}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(c_i^\Phi R^2 \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{A_i}{T} \right) = 4\pi \left[2R \frac{A_i}{T} I_i + c_i^\Phi R^2 \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right) \right]. \quad (3.9)$$

Рассуждая таким же образом, для второго слагаемого (3.6) по аналогии с (2.18) запишем

$$\frac{\partial P_i}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[-\frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_i^\Phi \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T - \mathbf{J}_i^\Psi \cdot \frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \right) + \text{div} \left(\mathbf{n}_F I_i \frac{A_i}{T} \right) \right]_{r=R}. \quad (3.10)$$

Учитывая сферическую симметрию системы и постоянство температуры, преобразуем выражение (3.10) к скалярной форме

$$\frac{\partial P_i}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[-\frac{1}{T} \left(J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 I_i \frac{A_i}{T} \right) \right]_{r=R} \quad (3.11)$$

или

$$\frac{\partial P_i}{\partial R} = 4\pi \left[-\frac{R^2}{T} \left(J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + 2RI_i \frac{A_i}{T} + R^2 I_i \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{A_i}{T} \right) \right]_{r=R}. \quad (3.12)$$

Окончательно объединяя (3.6), (3.9) и (3.12), а также учитывая наше допущение о незначительном изменении температуры вблизи растущего зародыша, получим

$$I_i = \left[\frac{\left(J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{dA_i}{dt}}{\frac{\partial A_i}{\partial r}} \right]_{r=R}, \quad i=1, \dots, n. \quad (3.13)$$

Перепишем выражение (3.13) в более удобном виде. В нашем случае выражение для сродства химических реакций (2.10) приобретает упрощенный вид

$$A_i = M_{\aleph_i^\Phi} (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi), \quad (3.14)$$

и (3.13) можно переписать в виде

$$I_i = \left[\frac{\left(J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + c_i^\Phi \rho^\Phi \frac{d(\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi)}{dt}}{M_{\aleph_i^\Phi} \frac{\partial (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi)}{\partial r}} \right]_{r=R}. \quad (3.15)$$

Следуя рассуждениям предыдущей главы, можем заключить, что член $c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{dA_i}{dt}$ характеризует влияние локально-неравновесных эффектов, в нашем случае эффектов «захвата примеси», на мольную скорость образования продукта \aleph_i^Φ на единице площади поверхности раздела фаз. При соблюдении условия локального равновесия ($A_i = 0$) этот член обращается в нуль, а выражение (3.15) приобретает форму обычного уравнения, которое может быть получено методами линейной неравновесной термодинамики,

$$I_i = \left[\frac{J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}}{\frac{\partial A_i}{\partial r}} \right]_{r=R}, \quad i=1, \dots, n. \quad (3.16)$$

В качестве примера использования выражений (3.15, 3.16) рассмотрим случай, когда концентрация компонентов в зародыше меняется несущественно. Тогда диффузионный поток $J_i^\Phi = 0$ внутри зародыша можно принять равным нулю, а выражение (3.15) можно переписать в форме

$$I_i = \frac{1}{M_{N_i^\Phi}} \left[-J_i^\Psi + c_i^\Phi \rho^\Phi \frac{d\mu_i^\Psi}{dt} \Big/ \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right]_{r=R}. \quad (3.17)$$

При этом идеальных растворов, когда $\mu_i^\Psi = \mu_i^{\Psi 0} + R_G T \ln c_i^\Psi$ (R_G – универсальная газовая постоянная), выражение (3.17) еще более упрощается

$$I_i = \frac{1}{M_{N_i^\Phi}} \left[-J_i^\Psi + c_i^\Phi \rho^\Phi \frac{dc_i^\Psi}{dt} \Big/ \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right]_{r=R}. \quad (3.18)$$

При отклонении от локального равновесия ($A_i \neq 0$) член

$$c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{dc_i^\Psi}{dt} \Big/ \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \quad (3.19)$$

в (3.18) отражает влияние локально-неравновесных эффектов.

В свою очередь при локальном равновесии второе слагаемое (3.18) становится равной нулю, а скорость образования продукта становится просто равной диффузионному потоку

$$I_i = - \left[\frac{J_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi}} \right]_{r=R}. \quad (3.20)$$

Отметим некоторую аналогию полученного выражения с теорией локального неравновесия (Local Non-equilibrium Model, LNM) [20-21]. Несмотря на отличие подходов, в рамках теории локального неравновесия уравнение диффузии (1.3) также расширяется дополнительным членом, который имеет вид

$$\tau_D \frac{\partial J(r, t)}{\partial t}, \quad (3.21)$$

где τ_D – время релаксации. Оба выражения (3.19) и (3.21) отражают нестационарные эффекты, обусловленными изменением концентрации компонентов у поверхности растущего кристалла. Выражение (3.21) получено на основе волновой модели диффузии, построенной на базе теории Максвелла-Каттанео [74]. Наше выражение (3.18) является уравнением, полученным из общей теории для конкретного случая роста зародыша из многокомпонентного расплава.

Между тем нужно отметить и различие в подходах. Теория локального равновесия строится на учете нестационарных эффектов, влияющих на диффузионный поток. Поэтому выражение (3.21) содержит производную по времени от потока. Наш подход строится на учете нелинейных эффектов на поверхности зародыша. Выражение (3.19) включает производную от концентрации по времени на границе раздела фаз.

Оба выражения (3.19) и (3.21) при условии локального равновесия обращаются в нуль. Поэтому применительно к нашей теории можно записать выражения как для более общего локально-неравновесного случая, так и для частного случая локального равновесия на поверхности кристалла, растущего из твердого раствора. Полученные в этой главе выражения с различными допущениями для случая локального равновесия и для случая отклонения от локального равновесия приведены в Таблице 3.1. Полученные уравнения могут быть использованы для практических расчетов.

Система уравнений для описания процессов на поверхности зародыша
для раствора смешения.

Выполняется условие локального равновесия на границе раздела фаз ($A_i = 0$)	Условие локального равновесия на границе раздела фаз не выполняется ($A_i \neq 0$)
В общем случае:	
$I_i = \frac{J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}}{\frac{\partial A_i}{\partial r}}$	$I_i = \frac{\left(J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{dA_i}{dt}}{\frac{\partial A_i}{\partial r}}$
$I_i = \frac{J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}}{M_{N_i^\Phi} \frac{\partial (\mu_j^\Psi - \mu_i^\Phi)}{\partial r}}$	$I_i = \frac{\left(J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + c_i^\Phi \rho^\Phi \frac{d(\mu_j^\Psi - \mu_i^\Phi)}{dt}}{M_{N_i^\Phi} \frac{\partial (\mu_j^\Psi - \mu_i^\Phi)}{\partial r}}$
Для идеальных растворов, при постоянстве концентрации компонентов внутри зародыша:	
$I_i = -\frac{J_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi}}$	$I_i = -\frac{J_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi}} + c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{dc_i^\Psi}{dt} \bigg/ \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}$

3.1.2. Рост кристаллов при отжиге металлических сплавов. Применим полученные уравнения к процессу роста кристаллов при отжиге аморфных лент сплава Finemet. Сплавы Finemet получили широкое распространение из-за своих уникальных магнитных свойств. Обширное экспериментальное исследование этих сплавов [75-76] является хорошей основой для проверки теоретических моделей роста.

Выберем для анализа сплав распространенного состава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. При нагреве происходит зарождение кристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ [77-82]. Рост зародыша определяется совокупностью тепловых и диффузионных процессов, протекающих в расплаве, на поверхности и в самом зародыше.

Процессы кристаллизации при отжиге аморфных металлических сплавов характеризуются рядом особенностей. Рост кристаллов происходит со столь большой скоростью, что у поверхности кристаллов концентрация компонентов отклоняется от локально-равновесных значений. В данном расчете будем считать, что сплав моментально нагрет до фиксированной и одинаковой по всему объему сплава температуры T . Поэтому для вычисления мольной скорости образования продукта на единице площади поверхности раздела фаз, используя формулу (3.18), запишем

$$I_i = -\frac{J_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi}} + c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{dc_i^\Psi}{dt} \bigg/ \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}. \quad (3.22)$$

Для упрощения выражения применим уравнение Фика для диффузионного потока

$$J_i^\Psi = -\rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \quad \text{и уравнение диффузии} \quad \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = \frac{D_i^\Psi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right) \quad [33-34].$$

Подставляя эти выражения в (3.32) и вычисля вторую частную производную, перепишем

$$I_i = \frac{\rho^\Psi D_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} + \frac{2c_i^\Phi \rho^\Phi D_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi} R} + \frac{c_i^\Phi \rho^\Phi D_i^\Psi}{M_{N_i^\Phi}} \frac{\partial^2 c_i^\Psi}{\partial r^2} \bigg/ \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}. \quad (3.23)$$

Как подтверждают исследования рассматриваемого сплава [82-83] концентрации Si и Fe в расплаве вблизи поверхности зародыша изменяется резко. При удалении от поверхности зародыша происходит замедление скорости изменения концентрации. Поэтому для проведения практических расчетов по уравнению (3.23) будем считать, что концентрация i -ого компонента на значительном расстоянии R^V от центра зародыша (рис. 3.1) существенно не изменяется и равна средней концентрации c_{iM}^Ψ в расплаве. Таким образом, учитывая неизменность концентрации на расстоянии R^V , аппроксимируем изменение концентрации i -ого компонента в интервале $[R, R^V]$ параболической функцией.

Для проведения расчетов на основе (3.23) используем параболическую формулу вида $c_i^\Psi = Ar^2 + Br + C$, где A , B и C – некоторые постоянные коэффициенты. Принимая неизменность концентрации на удалении от поверхности зародыша, тогда

$$\left. \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right|_{r=R^V} = 2AR^V + B = 0 \text{ и } B = -2AR^V.$$

Далее можно записать $c_i^\Psi = A(r^2 - 2R^V r) + C$. Отсюда для $r = R$ и $r = R^V$ соответственно получаем

$$c_{iF}^\Psi = A(R^2 - 2R^V R) + C$$

и

$$c_{iM}^\Psi = -A(R^V)^2 + C.$$

Теперь можно получить выражения

$$C = c_{iM}^\Psi + A(R^V)^2, \quad A = \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{(R - R^V)^2}.$$

Используя выражения для коэффициентов A и C , получим

$$c_i^\Psi = \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{(R - R^V)^2} (r - R^V)^2 + c_{iM}^\Psi,$$

$$\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} = 2 \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{(R - R^V)^2} (r - R^V),$$

$$\frac{\partial^2 c_i^\Psi}{\partial r^2} = 2 \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{(R - R^V)^2}.$$

Следовательно, при $r = R$ можно записать

$$\left. \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right|_{r=R} = 2 \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{R - R^V}. \quad (3.24)$$

$$\left. \frac{\partial^2 c_i^\Psi}{\partial r^2} \right|_{r=R} = \frac{1}{R - R^V}. \quad (3.25)$$

Подставляя (3.24) и (3.25) в (3.23), запишем

$$I_i = \frac{2\rho^\Psi D_i^\Psi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{R - R^V} + \frac{c_i^\Phi \rho^\Phi D_i^\Psi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \left(\frac{2}{R} + \frac{1}{R - R^V} \right). \quad (3.26)$$

Скорость роста частицы определяется выражением (П1.8)

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho^\Phi} \sum_{i=1}^n M_{\aleph_i^\Phi} I_i. \quad (3.27)$$

Подставляя (3.26) в выражение для скорости роста частицы (3.27), получим

$$\frac{dR}{dt} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{2\rho^{\Psi} D_i^{\Psi}}{\rho^{\Phi}} \frac{c_{iF}^{\Psi} - c_{iM}^{\Psi}}{R - R^V} \right] + \sum_{i=1}^n \left[c_i^{\Phi} D_i^{\Psi} \left(\frac{1}{R} + \frac{c_{iF}^{\Psi} - c_{iM}^{\Psi}}{R - R^V} \right) \right]. \quad (3.28)$$

Значения концентрации c_{iF}^{Ψ} компонентов на поверхности кристалла определить весьма сложно, особенно с учетом отклонения этих концентраций от равновесных. Для расчета воспользуемся экспериментальными значениями концентрации этих компонентов в оставшейся аморфной матрице после отжига изучаемого сплава, полученными в рамках исследований [82, 83].

Для вычисления коэффициентов диффузии воспользовались экспериментальными значениями [84, 85]. Радиус R^V принимался равным экспериментальному значению половины среднего расстояния между центрами образовавшихся кристаллов и составил 20 нм [82, 83]. Концентрацию c_i^{Φ} принимали равной среднему значению концентрации соответствующего компонента в образовавшихся кристаллах $c_i^{\Phi} = c_{iM}^{\Phi}$ [82, 83].

На рисунке 3.1 отображены результаты расчетов при различных температурах отжига аморфного сплава. Расчеты проводились на начальном этапе роста кристаллов (до 500 секунд отжига). Как видно из графика при температуре 350°C рост кристаллов новой фазы не происходит. При температурах выше 400°C происходит все более активный рост кристаллов, что соответствует результатам экспериментов [82, 83]. Как видно из графика, при температуре выше 400°C наблюдается резкое изменение скорости роста зародыша. При дальнейшем росте температуры скорость роста зародыша продолжает активно увеличиваться. Так при температуре 450°C скорость роста зародыша превышает скорость роста при температуре 400°C в десятки раз (чтобы не нарушить наглядность графика, изменение скорости роста зародыша при температуре 450°C не отражено на рисунке 3.1).

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что на первом этапе образуется большое количество центров кристаллизации малого размера, начинается активный рост кристаллов. В результате расплав обедняется строительным материалом, и рост замедляется.

Полученные результаты соответствуют результатам экспериментов. В работах [82-83] получены результаты, подтверждающие резкое уменьшение скорости роста кристаллов со временем при отжиге.

Для оценки закономерностей роста мы сделали дополнительные расчеты [86-95]. Второй член уравнения отражает рост зародыша за счет захвата примеси. Мы ввели дополнительный коэффициент ω , равный отношению выражения (3.28) к этому же выражению с нулевым

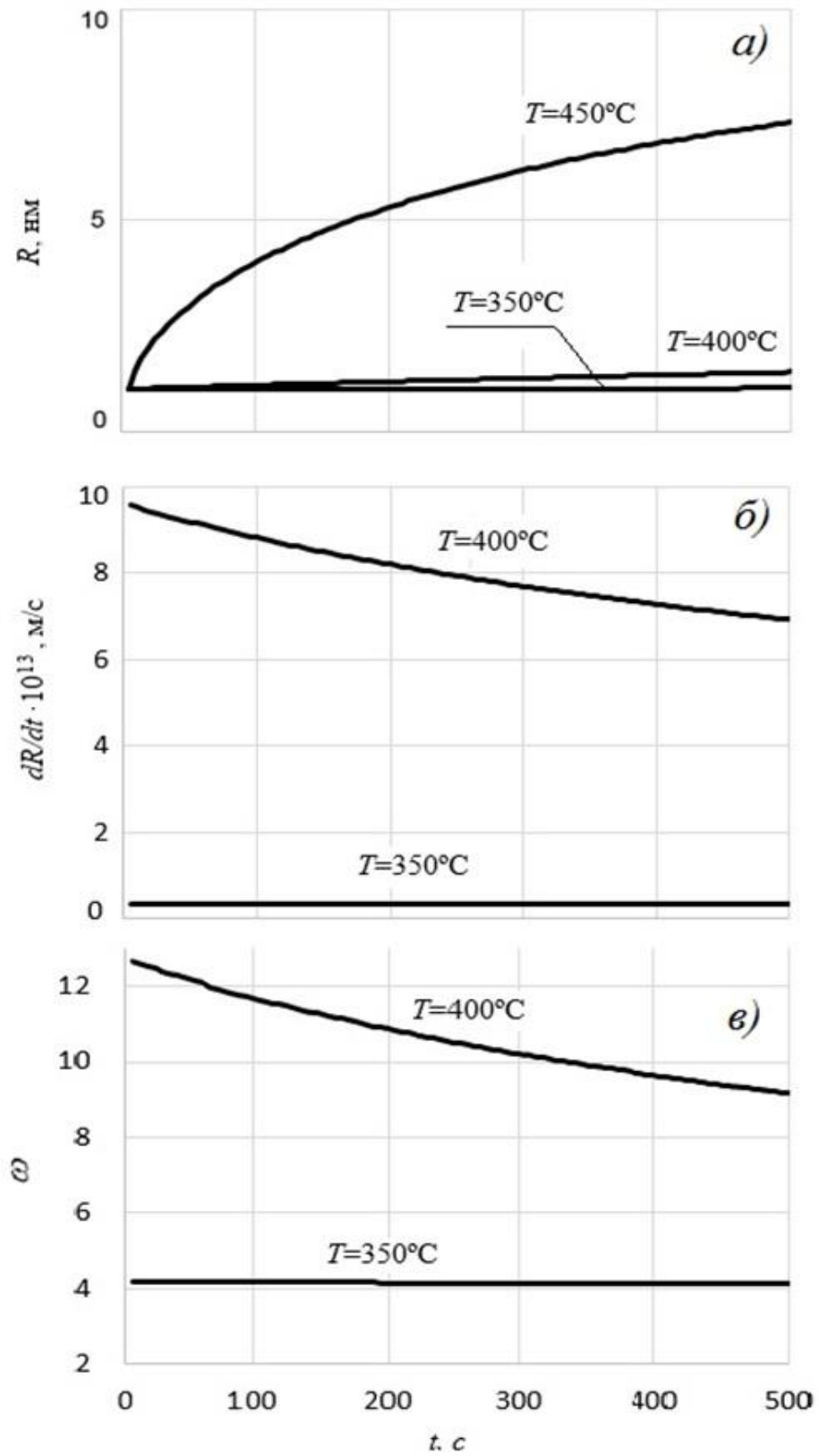


Рис. 3.1. Изменение в зависимости от времени t при различных значениях температуры T (а) радиуса зародыша R , (б) скорости роста dR/dt и (в) ω – отношения скорости роста частиц, рассчитанной по «неравновесной» формуле, к скорости роста при условии локального равновесия

вторым членом. Таким образом, ω отражает во сколько раз реальная скорость роста превышает скорость роста, рассчитанную по обычной «равновесной» формуле. Как видно из графика при температуре 350°C диффузионный рост и эффекты, связанные с захватом примеси, примерно одинаково влияют на скорость роста. При увеличении температуры отжига ситуация резко изменяется. На первом этапе роста ключевое влияние оказывают эффекты захвата примеси, со временем влияние диффузионные эффекты начинают преобладать.

Таким образом, применение полученной теории к практической системе позволило изучить закономерности роста кристаллов при отжиге аморфных лент сплава Finemet с учетом влияния эффектов захвата примеси.

3.2. Рост кристаллов из многокомпонентного эвтектического расплава

3.2.1. *Общее рассмотрение процесса роста кристаллов из эвтектического расплава.*

В этом разделе рассмотрим модельный случай кристаллизации в двухкомпонентной эвтектической системе. Рассмотрение таких систем имеет важное значение для практического изучения кристаллизации расплавов, в частности, для изучения металлических расплавов при их значительном переохлаждении. Проводятся обширные многолетние исследования таких систем [6, 24, 96-105], в том числе с участием автора [69, 106-119]. При этом важной задачей является построение общей теории, которая могла бы позволить провести математическое моделирование макро-процесса затвердевания расплава с учетом особенностей роста отдельных зародышей при изменении концентрации компонентов в расплаве, а также с учетом влияния эффектов «захвата примеси». В этом смысле применение нашей вариационной теории может стать основой для дальнейших исследований различных многокомпонентных металлических эвтектических систем в условиях существенного переохлаждения.

Для демонстрации преимущества разработанной теории рассмотрим простейшую двухкомпонентную эвтектическую систему. Имеем двухкомпонентный расплав компонентов А и В, в котором возможно выделение кристаллов чистого компонента А и химического соединения $A_{n_A}B_{n_B}$ (n_A и n_B – соответствующие стехиометрические коэффициенты), которое мы для краткости в некоторых случаях будем обозначать символом Z^E . Добавляя значок Е, мы будем предполагать, что при росте кристаллов соблюдается условие локального равновесия на его поверхности.

Пусть система обладает простейшей эвтектической диаграммой (рис. 3.3а) с эвтектической точкой О. Линии A_LO и Z_LO определяют равновесие между расплавом и веществами А и Z^E соответственно.

Рассмотрим случай, когда расплав с долей c компонента В (меньшей c_0) медленно охлаждается до температуры T_1 . В результате такого равновесного охлаждения, мы получили бы твердую фазу А и раствор состава c_1 . При реальной кристаллизации расплава со значительной скоростью охлаждения говорить о соблюдении общего условия равновесия невозможно. Между тем, ввиду того, что скорость перескока частиц из расплава на поверхность кристаллического зародыша значительно больше скорости диффузии компонентов в расплаве, можно говорить о локальном равновесии у поверхности зародыша. В гипотетическом случае моментального переохлаждения нашего расплава в растворе с течением времени начнут появляться зародыши компонента А. Можно считать, что на их поверхностях будет

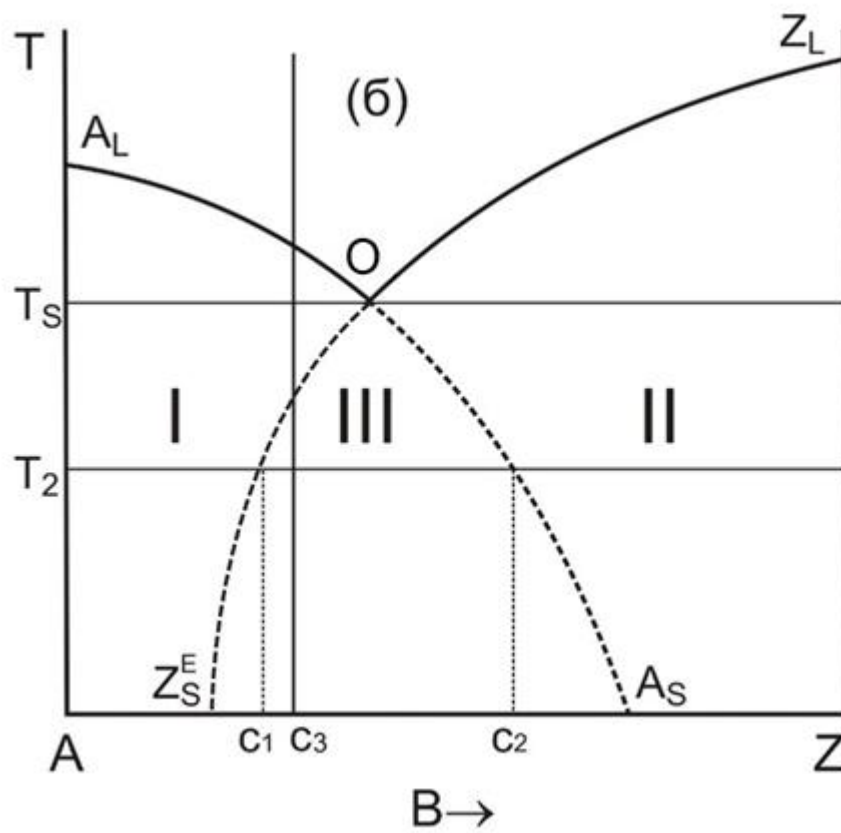
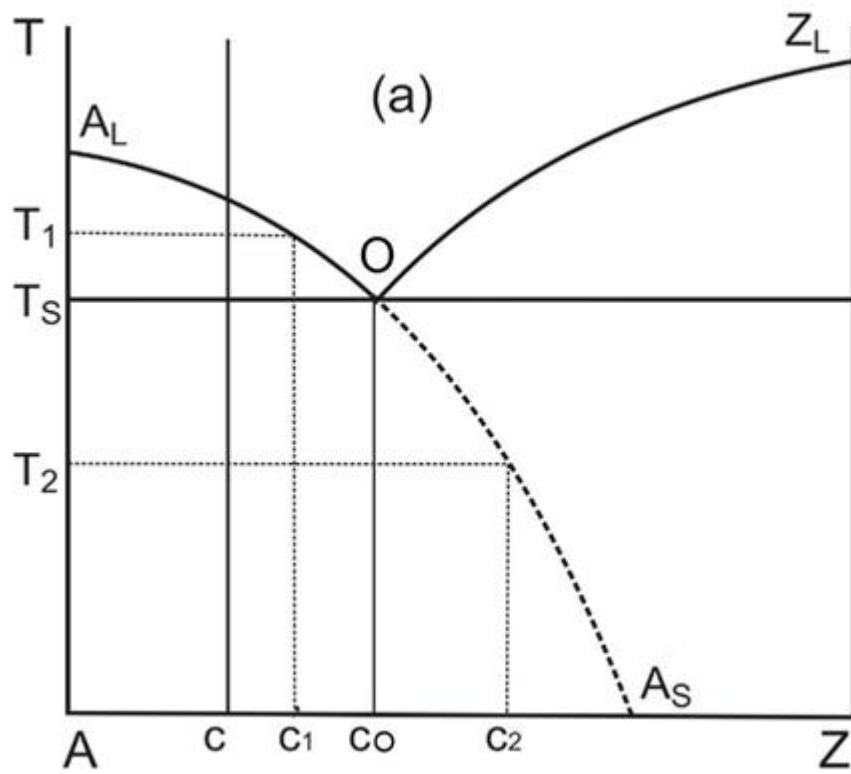


Рис.3.3. Модельная диаграмма состояния двухкомпонентной системы:
а – неполная диаграмма; б – расширенная диаграмма

реализовано локальное равновесие зародышей фазы А с расплавом, т.е. у поверхности расплав будет иметь (без учета поверхностных эффектов) состав c_1 . Полное равновесие установится лишь позднее, когда зародыши компонента А вырастут в макрофазу.

Таким образом, равновесные диаграммы состояния могут быть использованы и при неравновесном охлаждении. Линии на диаграммах показывают состав расплава в непосредственной близости к зародышам новых фаз.

Продолжая указанные рассуждения, можно рассмотреть случай моментального охлаждения расплава ниже температуры T_s . Совершенно аналогично, при росте кристаллических зародышей у их поверхности установится локальное равновесие с расплавом. Как видно из рис.3.3а, в соответствии с линией $A_L O$, чем больше переохлаждение, тем более расплав у поверхности зародыша обеднен компонентом А и обогащен компонентом В. Следует ожидать, что при моментальном переохлаждении расплава до температуры ниже T_s это изменение будет продолжаться в соответствии с некоторым гладким продолжением линии $A_L O$ в область низких значений температуры. Так при температуре T_2 образующиеся зародыши компонента А будут находиться в динамическом равновесии с расплавом некоторого состава c_2 .

Аналогичные рассуждения могут быть проведены и для заэвтектических расплавов, только выделяться здесь будут зародыши фазы Z^E .

Таким образом, используя описанную ниже методику вычисления констант равновесия, проведем продолжения линий $A_L O$ и $Z_L O$ в область низких значений температуры и получим диаграмму состояния, изображенную на рис. 3.3б. Диаграмма отражает локальное равновесие выделяющихся кристаллических фаз А и Z^E с окружающим их пока еще незакристаллизовавшимся раствором.

При мгновенном переохлаждении расплава до температуры T_2 в расплаве, в котором валовая доля компонента В меньше c_2 , будут выделяться зародыши фазы А, окруженные раствором состава c_2 . В растворе, в котором валовая доля компонента В больше c_1 , будут выделяться зародыши фазы Z^E , окруженные раствором состава c_1 . Таким образом, в соответствии с диаграммой на рис.3.3б, все растворы можно разделить на три группы:

- I. растворы с валовой долей компонента В меньшей c_1 . Здесь могут выделяться лишь зародыши фазы А, окруженные раствором состава c_1 ;
- II. растворы с валовой долей компонента В большей c_2 . Здесь могут выделяться лишь зародыши фазы Z^E , окруженные раствором состава c_1 ;
- III. растворы с валовой долей компонента В большей c_1 и меньшей c_2 . Здесь, в принципе, могут образовываться и зародыши фазы А, и зародыши фазы Z^E .

Рассмотрим теперь процессы, происходящие в переохлажденном расплаве с течением времени. Предположим, что расплав состава c_3 переохлажден до температуры T_2 . В расплаве могут образовываться зародыши фаз А и Z^E , причем в зависимости от кинетических характеристик системы будут образовываться либо зародыши одной из фаз, либо обеих. Пусть в расплаве образуется больше зародышей фазы А. Тогда по мере образования и роста зародышей фазы А расплав вблизи них будет обедняться компонентом А, его состав будет смещаться в сторону c_2 . В конце концов, система перейдет в состояние, при котором образование зародышей фазы А может прекратиться. При этом возможно два случая:

- а) зародыши второй фазы Z^E к этому моменту так и не начнут выделяться – процесс зародышеобразования (при данной температуре) остановится;
- б) еще до этого момента начнут выделяться зародыши второй фазы – будет образовываться эвтектика.

В случае быстрого непрерывного охлаждения расплава картина процесса усложняется. В зависимости от преимущественного выделения зародышей каждой из фаз при соответствующей температуре возможно колебательное изменение состава охлаждаемого раствора, например, выделение вначале зародышей фазы А, затем фазы Z^E , потом опять А и так далее.

Рассмотрим теперь влияние динамических параметров более подробно. Опять будем рассматривать эвтектический расплав состава c_3 (рис. 3.3б), охлажденный до температуры T_2 (ниже температуры ликвидус). В результате переохлаждения в расплаве могут образовываться зародыши состава А и Z^E . Проанализируем, как влияет рост зародыша одной из фаз, например, А, на процесс зарождения новых кристаллов.

В процессе роста зародыша из близлежащих объемов расплава происходит потребление компонента А, содержание компонента А в этих объемах убывает, и, следовательно, возрастает доля второго компонента В. У поверхности зародыша устанавливается концентрация c_2 компонента В, близкая к равновесной. Вблизи растущего зародыша создаются условия, благоприятствующие образованию зародышей второй фазы. Однако возможности такого механизма ограничиваются тем, что объем этих зон повышенного содержания второго компонента очень мал, он соизмерим с размером зародыша.

В ряде систем некоторое влияние на процесс кристаллизации могут оказывать локальные изменения температуры у поверхности растущего зародыша. При переходе молекул из расплава на поверхность зародыша выделяется теплота кристаллизации. Выделение теплоты кристаллизации может привести к изменению температуры расплава, что повлияет на протекание процессов зародышеобразования. Интенсивность зародышеобразования и скорость

роста кристаллических зародышей могут значительно уменьшиться. В таком случае тепловые процессы в исследуемом расплаве будут лимитировать процесс кристаллизации расплава.

Подводя итог этим рассуждениям, мы можем заключить, что продление линий равновесия OZ_s^E и OA_s представляет собой аналог диаграммы состояния в области низких температур при условии быстрого переохлаждения расплава. Эти линии соответствуют значениям концентрации компонентов, которые устанавливаются у поверхности растущего зародыша при соблюдении условия локального равновесия.

Между тем для ряда сплавов при их быстром переохлаждении могут образовываться метастабильные зародыши Z , более богатые компонентом A (то есть более бедные компонентом B), чем зародыши Z^E . В качестве примера роста таких зародышей можно привести рост метастабильных зародышей Fe_3B наряду с зародышами Fe_2B и Fe в переохлажденном эвтектическом расплаве $Fe-B$ [105]. Поэтому для фазы Z линия равновесия $Z'_L Z_s$ будет представлять собой дополнительную составляющую диаграммы равновесия в области низких температур (рис. 3.4).

Таким образом, в нашей модельной системе возможно образование зародышей не только видов Z^E и A , но и дополнительно вида Z , стехиометрического состава более богатого компонентом A . Поясним этот эффект на основе участка модельной диаграммы 3.4. При моментальном переохлаждении расплава эвтектического состава до температуры T_1 должны образовываться зародыши составов Z^E и A . При росте этих зародышей на их поверхности устанавливаются локальные равновесные концентрации соответственно c_3 и c_2 .

Допустим, что в нашей системе также начали образовываться метастабильные зародыши фазы Z более богатые фазой A . Рост метастабильного зародыша фазы Z становится возможным в случае, если концентрация компонента B у его поверхности отклоняется от равновесных величин, соответствующих линии $Z'_L Z_s$. Такое отклонение может происходить при сильном переохлаждении расплава за счет высокой скорости роста зародыша, когда фронт кристаллизации захватывает исходную фазу и концентрация компонента B на поверхности кристалла снижается. В результате образуется зародыш состава Z [6].

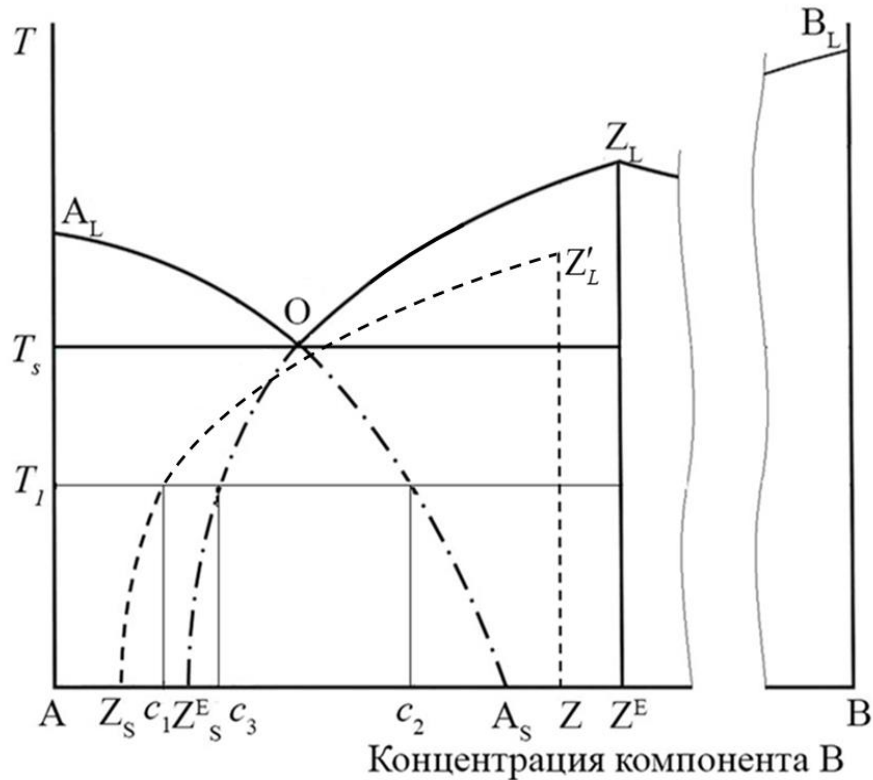


Рис.3.4. Модельная диаграмма состояния с образованием метастабильной фазы.

Линии OZ_s^E и OA_s отражают равновесие между расплавом и фазами Z^E и A .

Линия $Z'_L Z_s$ соответствует концентрации на поверхности зародышей Z при отсутствии локального равновесия.

Приведенная выше логика объясняет возможность возникновения различных фаз в переохлажденных эвтектических расплавах [106, 107]. Разработанная нами теория может быть применена к описанию роста кристаллов различных эвтектических фаз. Рассмотрим практическое применение теории для расчета кристаллизации переохлажденного расплава. При этом для оценки результатов расчета выберем хорошо изученную систему Fe-B, являющуюся основой получения различных аморфных металлических сплавов [98-104]. Изучение этой системы позволит рассмотреть закономерности роста эвтектических фаз Fe_2B и Fe совместно с метастабильной фазой Fe_3B .

Теоретическое исследование затвердевания переохлажденного расплава предполагает изучение различных взаимосвязанных процессов, а именно: вопросов изучения вероятности зарождения кристаллов различных фаз, исследование их взаимосвязанного роста, определение закономерностей протекания тепловых процессов в различных слоях расплава. Для

математического моделирования затвердевания расплава разобьем наше исследование на две стадии:

1. Исследование процессов образования и роста новой фазы на микроскопическом уровне:
 - скорость роста зародыша (раздел 3.2.2);
 - термодинамика образования зародышей (раздел 3.2.3);
 - интенсивность зародышеобразования (3.2.4).
2. Исследование процессов образования новой фазы на макроскопическом уровне (3.2.5).
 Построение математической модели, учитывающей:
 - а) образование зародышей новой фазы;
 - б) их дальнейший рост;
 - в) связанное с этим изменение концентраций компонентов расплава.

При этом на первом этапе исследования рассмотрим модельный случай моментального переохлаждения расплава для заданной температуры. Практическое исследование влияния реального режима охлаждения расплава на процессы затвердевания будет приведено в разделе 3.3.

Кроме того, мы будем рассматривать только концентрационное взаимное влияние растущих кристаллов друг на друга, не учитывая механического влияния растущих частиц. Такое допущение обусловлено закономерностями быстрого затвердевания металлических расплавов, когда кристаллы не успевают вырасти, и формируется аморфное состояние вещества.

3.2.2. Построение математической модели роста кристалла из эвтектического расплава. Для описания процесса роста кристаллов воспользуемся вариационной теорией, предложенной в Главе 2. Для большей общности получаемых выражений мы будем рассматривать многокомпонентный расплав, состоящий из m компонентов. В дальнейшем, в соответствии с нашей практической целью исследования, мы будем приводить полученные выражения к более частному случаю двухкомпонентного эвтектического расплава.

По аналогии с предыдущим разделом будем рассматривать сферический зародыш, растущий в расплаве (рис. 3.1). При этом для простоты предположим, что в расплаве образуются зародыши только трех видов:

- зародыши фазы А и фазы Z^E , у которых у поверхности соблюдаются условия локального равновесия;

- зародыши фазы Z с локальным отклонением концентрации компонентов от равновесных значений у поверхности.

Поскольку в случае эвтектики каждый растущий зародыш будет иметь свой неизменный стехиометрический состав Z , Z^E или A , то в общем случае выражение процесса перехода компонентов через поверхность растущего зародыша можно представить в более простом виде, чем выражение (2.1),



Далее применим разработанную вариационную теорию. С учетом особенностей роста (3.44), принимая во внимание неизменность стехиометрического состава зародыша, можно записать уравнения для производства энтропии (2.2-2.5, 2.10) в более простой форме

$$P = \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \int_{F^\Phi} \sigma^F dF, \quad (3.45)$$

$$\sigma^\Phi = \mathbf{J}_q^\Phi \cdot \mathbf{X}_q^\Phi, \quad \mathbf{X}_q^\Phi = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (3.46)$$

$$\sigma^\Psi = \mathbf{J}_q^\Psi \cdot \mathbf{X}_q^\Psi + \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot \mathbf{X}_j^\Psi, \quad \mathbf{X}_q^\Psi = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right), \quad \mathbf{X}_j^\Psi = -\frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T, \quad (3.47)$$

$$\sigma^F = I A^*, \quad A^* = \frac{A}{T}, \quad (3.48)$$

где величина I является мольной скоростью образования продукта \mathfrak{Z}^Φ на единице площади поверхности раздела фаз, A – сродство химической реакции (3.44) на границе зародыш-расплав, являющееся упрощенной формой выражения (2.10), $\nu_{\mathfrak{Z}} = M_{\mathfrak{Z}}$, $M_{\mathfrak{Z}}$ – молекулярная масса продукта химической реакции (3.44), $\nu_i^\Psi = M_i n_i$, M_i – молекулярная масса i -ого компонента расплава, n_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента в реакции (3.44).

Преобразование выражений (3.44-3.48) можно выполнить с использованием полученного выражения (2.6)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (3.49)$$

Найдем отдельно выражения для первого и второго слагаемого. Поскольку в нашем случае выражение (3.44) имеет упрощенный вид, протекает только одна химическая реакция $n = 1$, то используя формулу (2.12) мы можем упрощенно записать выражение для первого слагаемого (3.49)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \frac{A}{T} \frac{\partial I}{\partial \dot{R}} \right). \quad (3.50)$$

Кроме того, перепишем выражение для мольной скорости образования продукта \aleph^Φ . Для $n = 1$ выражение (2.28) тоже приобретает упрощенный вид

$$I = \frac{\rho^\Phi}{M_\aleph} \dot{R}. \quad (3.51)$$

Тогда

$$\frac{\partial I}{\partial R} = 0, \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial I}{\partial \dot{R}} = \frac{\rho^\Phi}{M_\aleph}. \quad (3.53)$$

Подставляя (3.53) в (3.50), с учетом (3.51) получим

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = 4\pi \left[2RI \frac{A}{T} + \frac{\rho^\Phi}{M_\aleph} R^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{T} \right) \right]. \quad (3.54)$$

Не оговаривая каждый раз, отметим, что все величины, используемые ниже, относятся к поверхности раздела фаз.

Теперь найдем значение частной производной от производства энтропии по радиусу зародыша $\frac{\partial P}{\partial R}$. Для этого воспользуемся выражениями предыдущего раздела (2.17) и (2.18) и перепишем их в упрощенной форме с учетом (3.45-3.48), а также с учетом постоянства стехиометрического состава растущего зародыша

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Phi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Phi} \right) - \mathbf{J}_q^\Psi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Psi} \right) + \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot \frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T + \text{div} \left(\mathbf{n}_F I \frac{A}{T} \right) \right]. \quad (3.55)$$

Для проведения практических расчетов мы будем использовать более простые выражения. При росте зародышей в рассматриваемых системах ключевое влияние на рост оказывают диффузионные процессы [71, 106]. При этом тепловые эффекты на границе раздела фаз не оказывают существенное влияние на рост. Поэтому, пренебрегая тепловыми эффектами на границе раздела фаз, запишем

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[\sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot \frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T + \text{div} \left(\mathbf{n}_F I \frac{A}{T} \right) \right]. \quad (3.56)$$

Далее, учитывая сферическую симметрию системы, преобразуем выражение (3.56) к скалярной форме

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[\frac{1}{T} \sum_{i=1}^m J_i^\Psi \left[\frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right]_T + \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 I \frac{A}{T} \right) \right] \quad (3.57)$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi \left[\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^m J_i^\Psi \left[\frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right]_T + 2RI \frac{A}{T} + R^2 I \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{A}{T} \right) \right]. \quad (3.58)$$

Окончательно, подставляя (3.54) и (3.58) в (3.49), получим

$$\frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m J_i^\Psi \left[\frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right]_T - I \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{A}{T} \right) = 0. \quad (3.59)$$

или

$$I = - \frac{\sum_{i=1}^m J_i^\Psi \left[\frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right]_T - T \frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{T} \right)}{T \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{A}{T} \right)}. \quad (3.60)$$

По аналогии с предыдущими разделами можно заключить, что член $T \frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \frac{d}{dt} \left(\frac{A}{T} \right)$ отражает влияние локально-неравновесных эффектов. Поэтому для случая роста в условиях локального равновесия мы получим выражение

$$I = - \frac{\sum_{i=1}^m J_i^\Psi \left[\frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right]_T}{T \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{A}{T} \right)}. \quad (3.61)$$

Для дальнейших выводов перепишем выражение для сродства (2.10) с учетом уравнения для химической реакции (3.44)

$$A = \sum_{i=1}^m \nu_i^\Psi \mu_i^\Psi - \nu_\Sigma \mu^\Phi. \quad (3.62)$$

Подставляя (3.62) в выражение (3.60), запишем

$$I = \frac{- \sum_{i=1}^m J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^m \nu_i^\Psi \mu_i^\Psi - \nu_\Sigma \mu^\Phi \right)}{\frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{i=1}^m \nu_i^\Psi \mu_i^\Psi - \nu_\Sigma \mu^\Phi \right)}. \quad (3.63)$$

Дополнительно для упрощения используя теорию идеальных растворов $\mu_i^\Psi = \mu_i^{\Psi 0} + R_T T \ln c_i^\Psi$ и учитывая постоянство концентрации продукта Σ внутри зародыша, запишем выражение (3.63) в новой форме

$$I = \frac{- \sum_{i=1}^m \frac{J_i^\Psi}{c_i^\Psi} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \sum_{i=1}^m \frac{\nu_i^\Psi}{c_i^\Psi} \frac{dc_i^\Psi}{dt}}{\sum_{i=1}^m \frac{\nu_i^\Psi}{c_i^\Psi} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}}. \quad (3.64)$$

Таким образом, на основе нашей вариационной теории мы получили практические выражения для вычисления скорости роста зародышей в эвтектическом расплаве с учетом влияния локально-неравновесных эффектов на рост кристалла.

3.2.3 Термодинамика образования зародышей. Важной задачей изучения закономерностей процессов кристаллизации является определение вероятности зарождения кристаллов за критического размера в расплаве. В настоящее время разработаны различные теоретические методы описания процессов зарождения кристаллов новой фазы [6, 9, 38, 39, 110-114, 119-128].

Для описания закономерностей образования зародышей удобно воспользоваться теорией кавитации, предложенной Я.Б. Зельдовичем [128]. Преимущество метода заключается в последовательном термодинамическом описании процессов зарождения новой фазы в исходной системе. Такой метод соответствует выбранному нами подходу описания процессов роста новой фазы методами неравновесной термодинамики, что позволяет универсально использовать полученные физико-химические зависимости как для задач зарождения, так и задач роста.

В работах [121-127] метод Я.Б. Зельдовича был расширен А.Д. Дрозиным для описания зарождения кристаллов новой фазы в многокомпонентных металлических расплавах. В дальнейшем метод был применен с участием М.В. Дудорова к рассмотрению процессов зарождения кристаллов в переохлажденных расплавах [106-116].

Применим полученные результаты для нашего случая образования зародышей в эвтектическом металлическом расплаве.

Для этого сначала запишем общие выражения для системы в целом. Пусть в исходном состоянии система состояла только из гомогенного раствора содержащего q_i^0 молекул \mathcal{R}_i^Ψ (3.44), $i=1, \dots, m$. При этом для упрощения будем считать, что система не обменивается с окружающей средой веществом и находится при постоянной температуре T и давлении P^Ψ . Свободная энергия такой системы определяется выражением

$$G^0 = \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i q_i^0, \quad (3.65)$$

где $\tilde{\mu}_i$ – молекулярный химический потенциал i -ого компонента. После образования зародыша система становится гетерогенной. Свободная энергия Гиббса системы равна

$$G^S = U^S - TS^S + P^\Psi V^S, \quad (3.66)$$

где U^S , S^S и V^S – соответственно внутренняя энергия, энтропия и объем гетерогенной системы.

С другой стороны, рассматривая систему зародыш – расплав, запишем фундаментальное уравнение Гиббса системы [31]

$$TdS^S = dU^S + P^\Psi dV^\Psi + P^\Phi dV^\Phi - \gamma dF^\Phi - \tilde{\mu}^\Phi dq^\Phi - \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i^\Psi dq_i^\Psi, \quad (3.67)$$

где γ – межфазное поверхностное натяжение зародыша, q – количество молекул соответствующей фазы.

Дифференцируя (3.66) и используя выражение (3.67), получим

$$dG^S = -(P^\Phi - P^\Psi)dV^\Phi + V^S dP^\Psi - S^S dT + \gamma dF^\Phi + \tilde{\mu}^\Phi dq^\Phi + \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i^\Psi dq_i^\Psi. \quad (3.68)$$

Рассматривая G^S как однородную функцию интенсивных величин T , P^Ψ и экстенсивных параметров $V^\Phi, F^\Phi, q^\Phi, q_1^\Psi, \dots, q_m^\Psi$, применим к выражению (3.68) формулу Эйлера [31]

$$G^S = -(P^\Phi - P^\Psi)V^\Phi + \gamma F^\Phi + \tilde{\mu}^\Phi q^\Phi + \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i^\Psi q_i^\Psi. \quad (3.69)$$

Для преобразования (3.69) примем во внимание, что в соответствии с (3.44)

$$q_i^\Psi = q_i^0 - n_i q^\Phi, \text{ для } i = 1, \dots, m. \quad (3.70)$$

Также, считая, что размер фазы расплава существенно превышает размер зародыша, примем химический потенциал i -ого компонента расплава равным соответствующему химическому потенциалу системы в целом $\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^\Psi$. Тогда (3.65) с учетом (3.70) запишется в виде

$$G^0 = \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i^\Psi q_i^\Psi + \sum_{i=1}^m n_i \tilde{\mu}_i^\Psi q^\Phi, \quad (3.71)$$

вычитая полученную формулу из (3.69), получим выражение для изменения свободной энергии Гиббса системы

$$\Delta G = -(P^\Phi - P^\Psi)V^\Phi + \gamma F^\Phi - A q^\Phi, \quad (3.72)$$

поскольку сродство химической реакции (3.44) с использованием молекулярных химических потенциалов можно записать в виде

$$A = \sum_{i=1}^m n_i \tilde{\mu}_i^\Psi - \tilde{\mu}^\Phi. \quad (3.73)$$

Учитывая постоянство внешних условий T , P^Ψ , q_i^0 , получим $dG^0 = 0$. Тогда имеем $d\Delta G = d(G^S - G^0) = dG^S$. Из (3.68) с учетом (3.70) получим

$$d\Delta G = -(P^\Phi - P^\Psi)dV^\Phi + \gamma dF^\Phi + \mu^\Phi dq^\Phi + \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i^\Psi dq_i^0 - \sum_{i=1}^m \tilde{\mu}_i^\Psi n_i dq^\Phi. \quad (3.74)$$

Учитывая (3.73) и равенство $dq_i^0 = 0$, получим

$$d\Delta G = -(P^\Phi - P^\Psi)dV^\Phi + \gamma dF^\Phi - Adq^\Phi. \quad (3.75)$$

Используя выражения для сферического зародыша

$$V^\Phi = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

$$F^\Phi = 4\pi R^2,$$

а также выражение для межфазного поверхностного натяжения

$$P^\Phi - P^\Psi = 2\gamma/R,$$

перепишем первое слагаемое (3.75) в виде

$$(P^\Phi - P^\Psi)dV^\Phi = \gamma dF^\Phi.$$

Подставляя полученное выражение в (3.75), запишем

$$d\Delta G = -Adq^\Phi \quad (3.76)$$

и

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial q^\Phi} = -A. \quad (3.77)$$

Полученные термодинамические выражения могут быть применены к описанию закономерностей роста растущего зародыша. В частности, выражение (3.72) позволяет рассчитать изменение свободной энергии Гиббса ΔG , связанного с образованием зародыша. Кроме того, можно рассчитать критический размер зародыша [106, 108]. Как известно, функция изменения свободной энергии Гиббса ΔG достигает своего максимума при критическом размере зародыша q_{KP} . Размеры докритического размера нестабильны и могут растворяться, после достижения критического размера зародыши переходят к устойчивому росту. В этом смысле вычисление размеров критических зародышей и расчет вероятностей их образования является важным этапом моделирования макрокристаллизации системы. Для получения этих выражений проделаем дополнительные выкладки.

Химический потенциал зародыша является функцией следующих переменных $\tilde{\mu}^\Phi = \tilde{\mu}^\Phi(T, P^\Phi, F^\Phi)$. Воспользуемся теорией идеальных растворов. Для дальнейших выводов воспользуемся выражением, учитывающим влияние поверхностных эффектов на величину химического потенциала [123-127]

$$\tilde{\mu}^\Phi = \tilde{\mu}^{0\Phi} + v(P^\Phi - P^\Psi), \quad (3.78)$$

где v – парциальный молекулярный объем зародыша.

Для фазы расплава Ψ

$$\tilde{\mu}_i^\Psi = \tilde{\mu}_i^{0\Psi} + kT \ln x_i^\Psi, \quad (3.79)$$

где x_i^Ψ – мольная доля i -ого компонента. Преобразуем выражение для сродства межфазового перехода компонентов (3.73), используя (3.78) и (3.79)

$$A = \sum_{i=1}^m n_i \tilde{\mu}_i^{0\Psi} - \tilde{\mu}^{0\Phi} + kT \ln \prod_{i=1}^m (x_i^\Psi)^{n_i} - \nu (P^\Phi - P^\Psi). \quad (3.80)$$

Принимая во внимание выражение для константы равновесия химической реакции K

$$-kT \ln K = \sum_{i=1}^m n_i \tilde{\mu}_i^{0\Psi} - \tilde{\mu}^{0\Phi}, \quad (3.81)$$

перепишем (3.80) в виде

$$A = kT \ln \varepsilon - \nu (P^\Phi - P^\Psi), \quad (3.82)$$

где $\varepsilon = \frac{\prod_{i=1}^m (x_i^\Psi)^{n_i}}{K}$ – пересыщение раствора по продукту реакции.

Объединяя (3.72) и (3.82), получаем

$$\Delta G = \gamma F^\Phi - q^\Phi kT \ln \varepsilon. \quad (3.83)$$

Для сферической частицы можно дополнительно преобразовать выражение к виду

$$\Delta G = kT \left(\kappa (q^\Phi)^{2/3} - q^\Phi \ln \varepsilon \right), \quad (3.84)$$

где

$$\kappa = (36\pi)^{1/3} v^{2/3} \gamma / kT. \quad (3.85)$$

На основе полученного выражения, учитывая, что для критического размера зародыша q_{KP} выполняется условие

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial q} \right|_{q=q_{KP}} = kT \left(\frac{2}{3} \kappa q_{KP}^{-1/3} - \ln \varepsilon \right) = 0,$$

можно записать

$$q_{KP} = \left(\frac{2\kappa}{3 \ln \varepsilon} \right)^3. \quad (3.86)$$

Тогда для радиуса сферического зародыша критического размера получим

$$R_{KP} = \left(\frac{v}{36\pi} \right)^{1/3} \frac{2\kappa}{\ln \varepsilon}. \quad (3.87)$$

3.2.4 Интенсивность образования зародышей сложного состава в растворе.

Развивая предложенный термодинамический подход [121-128], найдем выражения для интенсивности образования зародышей из исходного многокомпонентного расплава. **На первом этапе** получим выражение для вероятности присоединения одной молекулы к образовавшемуся зародышу. Для этого условно выделим в системе классы зародышей, соответствующие количеству молекул q в зародыше. При статистическом равновесии зародышей с раствором все переходы зародышей из класса в класс взаимно уравновешены. Для достаточно малого отрезка времени Δt число переходов, связанных с увеличением количества молекул в зародыше

$$(q-1) \rightarrow (q), \quad (3.88)$$

равно числу обратных переходов.

Используем выражение для равновесного числа зародышей

$$N^e(q) = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (3.89)$$

где в качестве N_0 будем принимать количество молекул в системе. Поскольку число переходов равно числу обратных переходов, можно записать

$$N^e(q-1)p(q-1)\Delta t = N^e(q)\bar{p}(q)\Delta t, \quad (3.90)$$

где $p(q)$ и $\bar{p}(q)$ – такие величины, что для достаточно малого времени Δt их произведение на интервал времени Δt равно вероятности приобретения или потери одной молекулы.

Скорость роста зародыша определяется разностью вероятностей переходов $(q) \rightarrow (q+1)$ и $(q) \rightarrow (q-1)$, т.е. $p(q) - \bar{p}(q)$. С учетом (3.90) получим

$$p(q) - \bar{p}(q) = p(q) - p(q-1) \frac{N^e(q-1)}{N^e(q)}. \quad (3.91)$$

С другой стороны, изменение количества молекул в зародыше определяется ранее полученным выражением для мольной скорости образования продукта \aleph^Φ (3.64). Следовательно, можем записать

$$\frac{1}{N^e(q)} (p(q)N^e(q) - p(q-1)N^e(q-1)) = IF^\Phi N_A, \quad (3.92)$$

где N_A – число Авогадро.

Рассматривая $p(q)$ и $N^e(q)$ как функции непрерывных аргументов [119-124], получаем

$$\frac{1}{N^e(q)} \frac{\partial (p(q)N^e(q))}{\partial q} = IF^\Phi N_A. \quad (3.93)$$

Преобразуем полученное выражение, для этого вычислим производную от произведения с учетом (3.77) и (3.89)

$$\frac{\partial p(q)}{\partial q} + A \frac{p(q)}{kT} = IF^\Phi N_A. \quad (3.94)$$

Учитывая предыдущие рассуждения, важно отметить, что околоскритических зародышей вероятности присоединения и убытия примерно выравниваются $\frac{\partial p(q)}{\partial q} = 0$, поэтому для зародышей таких размеров можно переписать (3.94)

$$p(q) = \frac{kT}{A} IF^\Phi N_A. \quad (3.95)$$

На втором этапе, следуя методике Я.Б. Зельдовича [128] получим выражение интенсивности образования зародышей сложного состава в растворе. Для этого введем дополнительные обозначения $N(q)$ – количество зародышей из q молекул в системе, соответственно, отметим, что $N^e(q)$ – это равновесное количество зародышей из q молекул в системе.

При статистическом равновесии зародышей с раствором взаимные переходы зародышей из класса в класс уравновешены. Из (3.90) получим

$$\bar{p}(q) = p(q-1) \frac{N^e(q-1)}{N^e(q)}. \quad (3.96)$$

Пусть интервал времени настолько мал, что вероятностями переходов зародышей за это время в не соседние классы можно пренебречь. Введем величину $J(q)$ такую, что произведение $J(q)\Delta t$ равно математическому ожиданию избытка числа переходов $\{q-1\} \rightarrow \{q\}$ над числом обратных переходов. Тогда

$$J(q) = N(q-1)p(q-1) - N(q)\bar{p}(q). \quad (3.97)$$

В дальнейшем величину $J(q)$ будем называть интенсивностью образования зародышей размера q .

Используя (3.96), преобразуем полученное выражение к виду

$$J(q) = -N^e(q-1)p(q-1) \left(\frac{\frac{N(q)}{N^e(q)} - \frac{N(q-1)}{N^e(q-1)}}{1} \right). \quad (3.98)$$

Полученное выражение можно рассматривать как разностный аналог выражения

$$J(q) = -N^e(q) p(q) \frac{d}{dq} \left(\frac{N(q)}{N^e(q)} \right). \quad (3.99)$$

Проинтегрируем выражение

$$\frac{d}{dq} \left(\frac{N(q)}{N^e(q)} \right) = - \frac{J(q)}{N^e(q) p(q)}. \quad (3.100)$$

Для этого воспользуемся традиционным допущением о стационарности процесса зародышеобразования, т.е. допущением о независимости числа зародышей от времени

$$\Delta N(q) = (J(q) - J(q+1)) \Delta t = 0,$$

следовательно,

$$J(q) = J(q+1) = J = \text{const}.$$

Тогда интеграл от выражения (3.100) запишется в виде

$$\frac{N(q)}{N^e(q)} = -J \int_0^q \frac{dq}{N^e(q) p(q)} + B, \quad (3.101)$$

где B – постоянная интегрирования. Рассмотрим полученное выражение при $q \rightarrow \infty$. Равновесное количество зародышей $N^e(q)$ также будет стремиться к бесконечности, при этом реальное количество $N(q)$ будет ограничено, как минимум, количеством молекул в системе. Поэтому при $q \rightarrow \infty$, левая часть равенства (3.101) обращается в ноль, и, следовательно, получаем

$$B = J \int_0^\infty \frac{dq}{N^e(q) p(q)}. \quad (3.102)$$

Подставляя (3.102) в (3.101), получим

$$\frac{N(q)}{N^e(q)} = J \int_q^\infty \frac{dq}{N^e(q) p(q)}. \quad (3.103)$$

С другой стороны, при $q \rightarrow 0$ количество зародышей фактическое количество зародышей приближается к равновесному количеству, т.е. $\frac{N(q)}{N^e(q)} \rightarrow 1$, а выражение (3.104) запишется в

виде

$$J = 1 / \int_0^\infty \frac{dq}{N^e(q) p(q)}. \quad (3.104)$$

Для описания равновесного количества зародышей используем формулу (3.89) и перепишем выражение (3.104)

$$J = N_0 \int_0^\infty \frac{dq}{\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) p(q)}. \quad (3.105)$$

Для дальнейших выводов разложим функцию $\Delta G(q)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $q = q_{KP}$, ограничиваясь членом второго порядка и учитывая равенство $\left. \frac{\partial \Delta G(q)}{\partial q} \right|_{q=q_{KP}} = 0$,

$$\Delta G(q) = \Delta G(q_{KP}) - \frac{1}{2} kT G_2 (q - q_{KP})^2, \quad (3.106)$$

где

$$G_2 = -\frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \Delta G(q_{KP})}{\partial q^2}. \quad (3.107)$$

Тогда, учитывая (3.84), получим

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa q_{KP}^{-4/3} > 0. \quad (3.108)$$

При этом (3.105) с учетом (3.106) примет вид

$$J = N_0 \int_0^\infty \exp\left(\frac{\Delta G(q_{KP})}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} G_2 (q - q_{KP})^2\right) \frac{1}{p(q)} dq. \quad (3.109)$$

Для упрощения интеграла в знаменателе примем важные допущения. Поскольку в подынтегральном выражении $p(q)$ с ростом q меняется значительно слабее экспоненты, то будем считать, что $p(q) = p(q_{KP})$. Выведем этот член из-под интеграла. В соответствии с (3.108) $G_2 > 0$, поэтому подынтегральная функция представляет собой экспоненциальный пик, смещенный вправо.

Поэтому без потери точности можно расширить пределы интегрирования

$$\begin{aligned} \int_0^\infty p(q) \exp\left(\frac{\Delta G(q_{KP})}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} G_2 (q - q_{KP})^2\right) dq &\approx \\ &\approx \frac{\exp\left(\frac{\Delta G(q_{KP})}{kT}\right)}{p(q_{KP})} \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{1}{2} G_2 (q - q_{KP})^2\right) dq. \end{aligned}$$

Применяя формулу

$$\int_{-\infty}^\infty \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

где $\alpha > 0$, перепишем (2.105)

$$J = N_0 p(q_{KP}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G(q_{KP})}{kT}\right). \quad (3.110)$$

Таким образом, мы получили выражение для интенсивности образования зародышей в эвтектическом многокомпонентном металлическом расплаве.

3.2.5 Исследование кристаллизации многокомпонентного эвтектического расплава. Сложность изучения кристаллизации в многокомпонентном расплаве заключается в необходимости взаимосвязанного исследования процессов роста кристаллических зародышей различного размера. Вследствие потребления компонентов расплава непрерывно меняется его состав, что, в свою очередь, приводит к изменению условий образования и роста зародышей. В этой связи моделирование кристаллизации эвтектического расплава требует взаимного решения уравнений образования и роста зародышей с макроуравнениями, отражающими изменение количества зародышей различного размера и связанного с этим изменением концентрации компонентов в расплаве.

Для описания макроэффектов воспользуемся методикой, изложенной в ряде наших работ [106-108, 110]. Выделим произвольный объем расплава. Будем рассматривать изменение числа зародышей в пространстве их размеров q (q – количество частиц (молекул) в зародыше) и времени t . Пусть $N(t, q)$ – такая величина, что для малого интервала Δq размеров зародышей произведение $N(t, q) \Delta q$, равно числу зародышей, находящихся в выбранном объеме и имеющих размер от q до $q + \Delta q$. Тогда общее число зародышей размера от некоторого q_H до $q_H + \Delta q$ в заданном объеме равно

$$\int_{q_H}^{q_H + \Delta q} N(t, q) dq. \quad (3.111)$$

Изменение числа таких частиц происходит за счет того, что, с одной стороны, частицы, имеющие размеры меньшие чем q_H и растущие со скоростью $b(t, q)$, достигают размеров интервала, а с другой стороны, частицы этого интервала вырастая, покидают его. Тогда скорость изменения числа частиц можно представить с одной стороны, как производную интеграла (3.111), а с другой стороны, как разность скорости поступления и ухода частиц из интервала размеров

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{q_H}^{q_H + \Delta q} N(t, q) dq = N(t, q_H) b(t, q_H) - N(t, q_H + \Delta q) b(t, q_H + \Delta q). \quad (3.112)$$

Так как q_H и $q_H + \Delta q$ фиксированы, то знак производной по времени можно внести под знак интеграла. Разность между первым и вторым членом в правой части выражения (3.112) можно с использованием формулы Ньютона-Лейбница [108, 110] записать в виде определенного интеграла. Получаем

$$\int_{q_H}^{q_H+\Delta q} \frac{\partial N(t, q)}{\partial t} dq = - \int_{q_H}^{q_H+\Delta q} \frac{\partial (N(t, q)b(t, q))}{\partial q} dq. \quad (3.113)$$

Переносим все члены в левую часть, после преобразований окончательно получаем

$$\frac{\partial N(t, q)}{\partial t} + \frac{\partial (N(t, q)b(t, q))}{\partial q} = 0. \quad (3.114)$$

Для решения полученного уравнения необходимо определить **граничные условия**. Для оценки количества зародышей граничного размера воспользуемся стационарной формулой интенсивности зародышеобразования (3.100) [106-108]. Интегрируя это выражение от 0 до q и учитывая, что при $q \rightarrow \infty$ отношение $\frac{N(q)}{N^e(q)}$ стремится к нулю, получаем

$$\frac{N(q)}{N^e(q)} = J \int_q^{\infty} \frac{dq}{N^e(q)p(q)}. \quad (3.115)$$

Уравнение (3.115) справедливо лишь для больших частиц, когда флуктуации незначительны и существуют макроскопические скорости роста. Более мелкие частицы подчиняются флуктуационным законам образования зародышей, которые описываются уравнениями интенсивности зародышеобразования. Переход от микро к макроскопическим законам роста происходит плавно. Однако для упрощения задачи выберем некоторый фиксированный граничный размер q_Γ зародыша, начиная с которого начинают действовать макроскопические законы роста. Будем считать этот размер равным

$$q_\Gamma = k_\Gamma q_{KP}, \quad (3.116)$$

где k_Γ – некоторый постоянный коэффициент, несколько превышающий единицу.

Теперь из полученного выражения (3.115) определим значение N_Γ , для этого положим $q = q_\Gamma$. Учитывая выражение (3.89) для равновесного количества зародышей $N^e(q)$, находим

$$N_\Gamma = \frac{N^e(q_\Gamma)J}{N_0} \int_{q_\Gamma}^{\infty} \frac{dq}{\exp\left(-\frac{\Delta G(q)}{kT}\right)p(q)}. \quad (3.117)$$

Экспонента в интеграле имеет резкий максимум при $q = q_\Gamma$, и значение всего интеграла определяется поведением подынтегральной функции в окрестности точки q_Γ . Естественно, что член $1/p(q)$ изменяется в этой окрестности значительно плавнее, чем экспонента. Поэтому с целью упрощения подынтегрального выражения заменим $1/p(q)$ постоянной, равной значению этого частного в точке $q = q_\Gamma$.

$$N_r = \frac{N^e(q_r)J}{N_0 p(q_r)} \int_{q_r}^{\infty} \frac{dq}{\exp\left(-\frac{\Delta G(q)}{kT}\right)}. \quad (3.118)$$

Для вычисления интеграла разложим функцию $\Delta G(q)$ в окрестности точки q_r , ограничиваясь первой производной

$$\Delta G(q) = \Delta G(q_r) + \Delta G'(q_r)(q - q_r). \quad (3.119)$$

Подставляя (3.119) в (3.118), получим

$$N_r = \frac{N^e(q_r)J}{N_0 p(q_r)} \int_{q_r}^{\infty} \frac{dq}{\exp\left(-\frac{\Delta G(q_r) + \Delta G'(q_r)(q - q_r)}{kT}\right)}. \quad (3.120)$$

При вычислении интеграла будем учитывать, что функция $\Delta G'(q) < 0$ при $q = q_r > q_{KP}$.

Поэтому

$$\exp\left(\frac{\Delta G'(q_r)q}{kT}\right) \rightarrow 0,$$

при $q \rightarrow \infty$.

Следовательно, (3.120) с учетом (3.89) можно окончательно переписать в виде

$$N_r = \frac{J}{p(q_r)\Delta G'(q_r)}. \quad (3.121)$$

Главным преимуществом рассматриваемого подхода изучения процесса кристаллизации является возможность определять количество образующихся зародышей и их размеры для каждой из фаз в произвольный момент времени. На основе таких данных можно выделить определенные этапы протекания процесса, получить зависимости для изменения концентрации компонентов в расплаве, и в конечном счете, определить критерии кристаллизации.

Перейдем от общих рассуждений о кристаллизации многокомпонентных расплавов к рассмотрению двухкомпонентного эвтектического расплава. Получим уравнения для изменения количества компонентов A и B в процессе кристаллизации расплава. Отдельно для фаз каждого типа A , Z^E и Z рассмотрим функции изменения количества зародышей $N_A(t, q)$, $N_{Z^E}(t, q)$ и $N_Z(t, q)$ соответственно. Очевидно, что отдельных классов частиц также можно применить рассуждения настоящего раздела. Количество частиц (молекул) A в образовавшихся кристаллических зародышах фаз A , Z^E и Z равны соответственно

$$\int_{q_{rA}}^{\infty} N_A(t, q) q dq, \quad n_A^E \int_{q_{rZ^E}}^{\infty} N_{Z^E}(t, q) q dq, \quad n_A \int_{q_{rZ}}^{\infty} N_Z(t, q) q dq \quad (3.122)$$

Важно отметить, что стехиометрические коэффициенты уравнения (3.44) будут отличаться для случая роста зародыша при условии локального равновесия и при локально-неравновесном росте. Поэтому мы используем обозначения стехиометрических коэффициентов n_i^E для роста в условиях локального равновесия, обозначение n_i – для условий отклонения от локального равновесия.

Используя (3.122), получим выражение для количества $N_A^l(t)$ оставшихся частиц A в расплаве

$$N_A^l(t) = N_{\text{исх}}(1 - c^0) - \int_{q_{\Gamma A}}^{\infty} N_A(t, q) q dq - n_A^E \int_{q_{\Gamma Z^E}}^{\infty} N_{Z^E}(t, q) q dq - n_A \int_{q_{\Gamma Z}}^{\infty} N_Z(t, q) q dq, \quad (3.123)$$

где $N_{\text{исх}}$ – общее количество частиц в выделенном объеме, c^0 – исходная мольная доля компонента B в расплаве.

Аналогично находим выражение для количества частиц B в расплаве

$$N_B^l(t) = N_{\text{исх}} c^0 - n_{B^E} \int_{q_{\Gamma Z^E}}^{\infty} N_{Z^E}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{\Gamma Z}}^{\infty} N_Z(t, q) q dq, \quad (3.124)$$

Из уравнений (3.123) и (3.124) определим выражение для изменения концентрации компонента A в расплаве в зависимости от времени

$$c(t) = \frac{N_A^l(t)}{N_A^l(t) + N_B^l(t)}. \quad (3.125)$$

Таким образом, получена комплексная математическая модель кристаллизации эвтектического расплава. Совместное решение уравнений (3.64, 3.95, 3.110, 3.114, 3.121, 3.123-3.125) позволяет провести практические расчеты роста кристаллов в изменяющемся температурном и концентрационном поле. При этом модель позволяет оценить влияние локально-неравновесных эффектов на процесс кристаллизации.

3.2.6 Модель зарождения и роста зародышей при сверхскоростном охлаждении эвтектического расплава Fe-B. В качестве эвтектического расплава выберем типовую эвтектическую систему Fe-B. Система Fe-B является основой для различных многокомпонентных аморфизируемых металлических сплавов, детально исследуемых в последние сорок лет [69, 129-138]. Процесс аморфизации происходит при сверхбыстром переохлаждении расплава. Поэтому, несмотря на обширность теоретических и экспериментальных работ, закономерности роста кристаллов остаются недостаточно изученными.

Сложность исследования во многом определяется различным характером протекания процесса кристаллизации при изменении скорости переохлаждения расплава [69, 136-138]. При незначительном переохлаждении расплава Fe-B эвтектического состава в системе образуются кристаллы железа и кристаллы Fe_2B . При скоростном переохлаждении расплавы образуются кристаллы железа и кристаллы метастабильной фазы Fe_3B . Образование фазы метастабильной Fe_3B , очевидно, определяется эффектом «захвата примеси». При глубоком переохлаждении рост кристалла происходит с высокой скоростью, фронт кристаллизации захватывает избыточное количество атомов Fe. Как следствие, на поверхности кристалла происходит отклонение от локального равновесия.

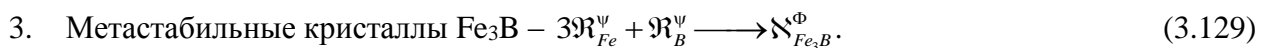
Учитывая указанные особенности кристаллизации системы Fe-B, использование разрабатываемой вариационной теории может позволить комплексно исследовать, протекающие в системе процессы.

Для удобства использования расчета мольной скорости образования продуктов будем использовать мольные величины. Учитывая соотношение для массовых и мольных химических потенциалов $\tilde{\mu}_i^\Psi = \mu_i^\Psi M_i$ и используя теорию идеальных растворов, на основе выражений (3.63, 3.64) запишем выражение с мольными долями компонентов x_i^Ψ в расплаве

$$I = \frac{-\sum_{i=1}^m \frac{J_i^\Psi}{M_i x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{dx_i^\Psi}{dt}}{\sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}}. \quad (3.126)$$

Детальное обсуждение вывода этого выражения для двухкомпонентного расплава приведено в нашей работе [139]. Для описания кристаллизации в системе Fe-B будем учитывать, что в процессе кристаллизации образуются зародыши трех нижеперечисленных видов.

Уравнения химических реакций (3.44) запишутся в виде



Теперь для каждого типа реакции на основе уравнения (3.126) запишем уравнения мольной скорости образования продукта. Начнем с более общего уравнения 3) для

метастабильных кристаллов. Перепишем уравнение (3.126), учитывая, что сумма мольных долей компонентов равна единице,

$$I_{Fe_3B} = - \frac{\left(\frac{J_{Fe}^{\Psi}}{M_{Fe}x_{Fe}^{\Psi}} - \frac{J_B^{\Psi}}{M_Bx_B^{\Psi}} \right) \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}{\left(\frac{n_{Fe}}{x_{Fe}^{\Psi}} - \frac{n_B}{x_B^{\Psi}} \right) \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}} + \frac{\rho^{\Phi}}{M_N} \frac{dx_{Fe}^{\Psi}}{dt} \bigg/ \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}. \quad (3.130)$$

Дополнительно преобразуем полученное выражение учитывая, что сумма диффузионных потоков у поверхности растущего зародыша равна нулю

$$I_{Fe_3B} = - \frac{1}{M_B} \frac{\left(M_Bx_B^{\Psi} + M_{Fe}x_{Fe}^{\Psi} \right) \frac{J_{Fe}^{\Psi}}{M_{Fe}}}{n_{Fe}x_B^{\Psi} - n_Bx_{Fe}^{\Psi}} + \frac{\rho^{\Phi}}{M_N} \frac{dx_{Fe}^{\Psi}}{dt} \bigg/ \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}. \quad (3.131)$$

Используя уравнение Фика $\frac{J_i}{M_i} = - \frac{1}{v^{\Psi}} D_i \frac{\partial x_i^{\Psi}}{\partial r}$ (D_i – где коэффициент диффузии i -ого компонента в расплаве, v^{Ψ} – удельный молярный объем расплава), запишем

$$I_{Fe_3B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^{\Psi}} \frac{\left(M_Bx_B^{\Psi} + M_{Fe}x_{Fe}^{\Psi} \right) \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}{n_{Fe}x_B^{\Psi} - n_Bx_{Fe}^{\Psi}} + \frac{\rho^{\Phi}}{M_N} \frac{dx_{Fe}^{\Psi}}{dt} \bigg/ \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}. \quad (3.132)$$

Используя уравнение диффузии для второго слагаемого и пренебрегая производной второго порядка, перепишем (2.132) в виде

$$I_{Fe_3B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^{\Psi}} \frac{\left(M_Bx_B^{\Psi} + M_{Fe}x_{Fe}^{\Psi} \right) \frac{\partial x_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}{n_{Fe}x_B^{\Psi} - n_Bx_{Fe}^{\Psi}} + 2 \frac{\rho^{\Phi} D_{Fe}}{M_N R}. \quad (3.133)$$

Для дополнительной простоты получаемых выражений воспользуемся решением стационарным уравнения диффузии железа на поверхность растущего зародыша

$$\frac{\partial x_{Fe}}{\partial r} = \frac{x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}}{R},$$

где x_{Fe}^{Ψ} и x_{FeM}^{Ψ} – мольная доля железа на поверхности растущего зародыша и на некотором расстоянии от его поверхности. Величину x_{FeM}^{Ψ} можно принять равной средней концентрации железа в расплаве.

Применяя полученное выражение к (3.133), окончательно запишем

$$I_{Fe_3B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^{\Psi}} \frac{\left(M_Bx_B^{\Psi} + M_{Fe}x_{Fe}^{\Psi} \right) \frac{x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}}{R}}{n_{Fe}x_B^{\Psi} - n_Bx_{Fe}^{\Psi}} + 2 \frac{\rho^{\Phi} D_{Fe}}{M_N R}. \quad (3.134)$$

В предыдущих разделах детально обсуждалось, что последнее слагаемое выражения (3.134) характеризует влияние локально-неравновесных эффектов, связанных с отклонением от равновесия у поверхности растущего зародыша. Поэтому для реакций 1) и 2), для которых

выполняется условие локального равновесия это слагаемое обращается в нуль. Таким образом, следуя изложенной логике, для реакции 2) по аналогии с (3.134) запишем

$$I_{Fe_2B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R}. \quad (3.135)$$

Выражение для роста кристаллов железа (реакция 1) можно получить непосредственно из уравнения (3.126). Учитывая, что количество реагентов реакции рано единице ($m = 1$), а также $n_{Fe} = 1$, запишем

$$I_{Fe} = -\frac{J_{Fe}^\Psi}{M_{Fe}}. \quad (3.136)$$

Окончательно, используя уравнение Фика и стационарным уравнения диффузии железа, получим

$$I_{Fe} = \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R}. \quad (3.137)$$

Для дальнейших выводов рассмотрим в общем виде выражение для сродства химической реакции воспользуемся выражением (3.82). При этом примем важное допущение. В рамках приводимых рассуждений мы говорим о множестве кристаллов, образующихся и растущих в исходной фазе. При этом мы рассматриваем среднестатистический зародыш. Упрощенно в таком случае можно принять допущение, что у поверхности такого зародыша устанавливаются концентрации компонентов x_{iM}^Ψ равные средним концентрациям в растворе [38, 106, 117]. Следовательно, формула (3.82) принимает вид

$$A = R_G T \ln \varepsilon_M - v(P^\Phi - P^\Psi),$$

где $\varepsilon_M = \prod_{i=1}^m (x_{iM}^\Psi)^{n_i} / K$ – среднее пересыщение раствора по продукту реакции. При этом случае, когда у поверхности растущего зародыша устанавливается локальное равновесие. можно записать $R_G T \ln \varepsilon - v(P^\Phi - P^\Psi) = 0$, где ε – пересыщение раствора у поверхности зародыша при условии равновесия.

Тогда выражение для сродства химических реакций можно записать в виде

$$\frac{A}{kT} = \ln \varepsilon_M - \ln \varepsilon. \quad (3.138)$$

Применим полученные в предыдущих разделах уравнения (3.84, 3.85, 3.86, 3.95, 3.108, 3.110, 3.114, 3.121, 3.123-2.125, 3.133, 3.134, 3.136, 3.138) для описания роста кристаллов указанных типов. Система уравнений, будет состоять из следующих основных частей:

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe

$$\kappa_{Fe} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe} / kT, \quad (3.139)$$

$$q_{KPF_{Fe}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe}}{3 \ln \varepsilon_{Fe}} \right)^3, \quad (3.140)$$

$$\varepsilon_{Fe} = \frac{x_{Fe}^\Psi}{K_{Fe}}, \quad (3.141)$$

$$\Delta G_{Fe} = kT \left(\kappa q_{Fe}^{2/3} - q_{Fe}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe} \right), \quad (3.142)$$

$$J_{Fe} = N_0 p_{Fe} (q_{KPF_{Fe}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe}(q_{KPF_{Fe}})}{kT} \right), \quad (3.143)$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe} q_{KPF_{Fe}}^{-4/3}, \quad (3.144)$$

$$\frac{A_{Fe}}{kT} = \ln \varepsilon_{FeM} - \ln \varepsilon_{Fe}, \quad (3.145)$$

$$I_{Fe} = \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R}. \quad (3.146)$$

$$b_{Fe}(t, q) = I_{Fe} F^\Phi N_A = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (3.147)$$

$$p(q_{Fe}) = \frac{kT}{A_{Fe}} b_{Fe}(t, q) = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{\ln \varepsilon_{FeM} - \ln \varepsilon_{Fe}}, \quad (3.148)$$

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe₂B

$$\kappa_{Fe_2B} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe_2B}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe_2B} / kT, \quad (3.149)$$

$$q_{KPF_{Fe_2B}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe_2B}}{3 \ln \varepsilon_{Fe_2B}} \right)^3, \quad (3.150)$$

$$\varepsilon_{Fe_2B} = \frac{(x_{Fe}^\Psi)^2 x_B^\Psi}{K_{Fe_2B}}, \quad (3.151)$$

$$\Delta G_{Fe_2B} = kT \left(\kappa q_{Fe_2B}^{2/3} - q_{Fe_2B}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe_2B} \right), \quad (3.152)$$

$$J_{Fe_2B} = N_0 p_{Fe_2B} (q_{KPF_{Fe_2B}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe_2B}(q_{KPF_{Fe_2B}})}{kT} \right), \quad (3.153)$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe_2B} q_{KPF_{Fe_2B}}^{-4/3}, \quad (3.154)$$

$$\frac{A_{Fe_2B}}{kT} = \ln \varepsilon_{Fe_2BM} - \ln \varepsilon_{Fe_2B}, \quad (3.155)$$

$$I_{Fe_2B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R}, \quad (3.156)$$

$$b_{Fe_2B}(t, q) = I_{Fe_2B} F^\Phi N_A = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (3.157)$$

$$\begin{aligned} p(q_{Fe_2B}) &= \frac{kT}{A_{Fe_2B}} b_{Fe_2B}(t, q) = \\ &= 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{\ln \varepsilon_{Fe_2BM} - \ln \varepsilon_{Fe_2B}}, \end{aligned} \quad (3.158)$$

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe_3B

$$\kappa_{Fe_3B} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe_3B}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe_3B} / kT, \quad (3.159)$$

$$q_{KPF_{Fe_3B}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe_3B}}{3 \ln \varepsilon_{Fe_3B}} \right)^3, \quad (3.160)$$

$$\varepsilon_{Fe_3B} = \frac{(x_{Fe}^\Psi)^3 x_B^\Psi}{K_{Fe_3B}}, \quad (3.161)$$

$$\Delta G_{Fe_3B} = kT \left(\kappa q_{Fe_3B}^{2/3} - q_{Fe_3B}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe_3B} \right), \quad (3.162)$$

$$J_{Fe_3B} = N_0 p_{Fe_3B}(q_{KPF_{Fe_3B}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe_3B}(q_{KPF_{Fe_3B}})}{kT} \right), \quad (3.163)$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe_3B} q_{KPF_{Fe_3B}}^{-4/3}. \quad (3.164)$$

$$\frac{A_{Fe_3B}}{kT} = \ln \varepsilon_{Fe_3BM} - \ln \varepsilon_{Fe_3BF}, \quad (3.165)$$

$$I_{Fe_3B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R} + 2 \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_\Sigma R}, \quad (3.166)$$

$$\begin{aligned} b_{Fe_3B}(t, q) &= I_{Fe_3B} F^\Phi N_A = \\ &= 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi R N_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_\Sigma}, \end{aligned} \quad (3.167)$$

$$p(q_{Fe_3B}) = \frac{kT}{A_{Fe_3B}} b_{Fe_3B}(t, q) =$$

$$= \frac{4\pi R N_A}{\ln \varepsilon_{Fe_3B} - \ln \varepsilon_{Fe_3BF}} \left[\frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 2 \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_N} \right] \quad (3.168)$$

- уравнения распределения частиц по размерам,

$$\frac{\partial N_{Fe}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe} b_{Fe})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe}, \infty), \quad (3.169)$$

$$\frac{\partial N_{Fe_2B}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe_2B} b_{Fe_2B})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe_2B}, \infty), \quad (3.170)$$

$$\frac{\partial N_{Fe_3B}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe_3B} b_{Fe_3B})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe_3B}, \infty), \quad (3.171)$$

$$N_{\Gamma Fe} = \frac{J_{Fe}}{p_{Fe}(q_{\Gamma Fe}) \Delta G'_{Fe}(q_{\Gamma Fe})}, \quad (3.172)$$

$$N_{\Gamma Fe_2B} = \frac{J_{Fe_2B}}{p_{Fe_2B}(q_{\Gamma Fe_2B}) \Delta G'_{Fe_2B}(q_{\Gamma Fe_2B})}, \quad (3.173)$$

$$N_{\Gamma Fe_3B} = \frac{J_{Fe_3B}}{p_{Fe_3B}(q_{\Gamma Fe_3B}) \Delta G'_{Fe_3B}(q_{\Gamma Fe_3B})}, \quad (3.174)$$

- уравнения баланса компонентов системы,

$$N_{Fe}^l(t) = N_{ucx} (1 - c^0) - \int_{q_{\Gamma Fe}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - \\ - n_{Fe}^E \int_{q_{\Gamma Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_{Fe} \int_{q_{\Gamma Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (3.175)$$

$$N_B^l(t) = N_{ucx} c^0 - n_B^E \int_{q_{\Gamma Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{\Gamma Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (3.176)$$

$$c(t) = \frac{N_{Fe}^l(t)}{N_{Fe}^l(t) + N_B^l(t)}, \quad (3.177)$$

- начальные условия,

$$N_{Fe}(0, q_{Fe}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe} \leq q_{Fe} < \infty, \quad (3.178)$$

$$N_{Fe_2B}(0, q_{Fe_2B}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe_2B} \leq q_{Fe_2B} < \infty, \quad (3.179)$$

$$N_{Fe_3B}(0, q_{Fe_3B}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe_3B} \leq q_{Fe_3B} < \infty, \quad (3.180)$$

$$c(0) = c_{HAC}, \quad (3.181)$$

где $c_{нач}$ – начальная мольная доля Fe в расплаве, $b(t, q)$ – скорость роста зародыша соответствующей фазы.

3.2.7. Моделирование диаграммы состояния расплава Fe-B. Для проведения расчетов по разработанной в предыдущем разделе математической модели необходимо оценить значения концентрации компонентов у поверхности растущего зародыша каждого типа. Как было указано ранее в случае локального равновесия у поверхности зародыша можно использовать диаграмму равновесия для определения значений концентрации компонентов.

Расчеты проводили на базе диаграммы состояния, приведенной в работе [140] (рис. 3.5). При обычном охлаждении расплава эвтектического состава образуются фазы Fe и Fe₂B. При скоростном охлаждении ниже температуры 1387 К наряду с этими фазами образуются и метастабильные кристаллы Fe₃B.

Для определения равновесных концентраций построим диаграмму состояния в область низких температур. Методика таких построений в настоящее время достаточно проработана [102, 103, 130, 132].

В данной работе для оценки закономерностей протекания процессов в исследуемой системе используем упрощенный метод. Результаты расчетов могут быть далее уточнены, например, с использованием подхода CALPHAD [136]. Для упрощения примем допущение [106], что для каждой из кристаллических фаз Fe, Fe₂B и Fe₃B изменение стандартной удельной энтропии Δs^0 и энтальпии Δh^0 при образовании кристаллов не зависит от температуры.

Тогда для вычисления константы равновесия для каждой из фаз можно воспользоваться известным выражением [31]

$$\Delta g^0 = \Delta h^0 - T \Delta s^0 = R_G T \ln K, \quad (3.182)$$

где K – константа равновесия, Δg^0 – соответственно изменение стандартной удельной свободной энергии Гиббса, R_G – универсальная газовая постоянная.

Зная значение константы равновесия $K(T_e)_{эв}$ в эвтектической точке при температуре T_e , найдем изменение удельной энтропии

$$\Delta s^0 = \Delta h^0 / T_e - R_G \ln(K(T_e)). \quad (3.183)$$

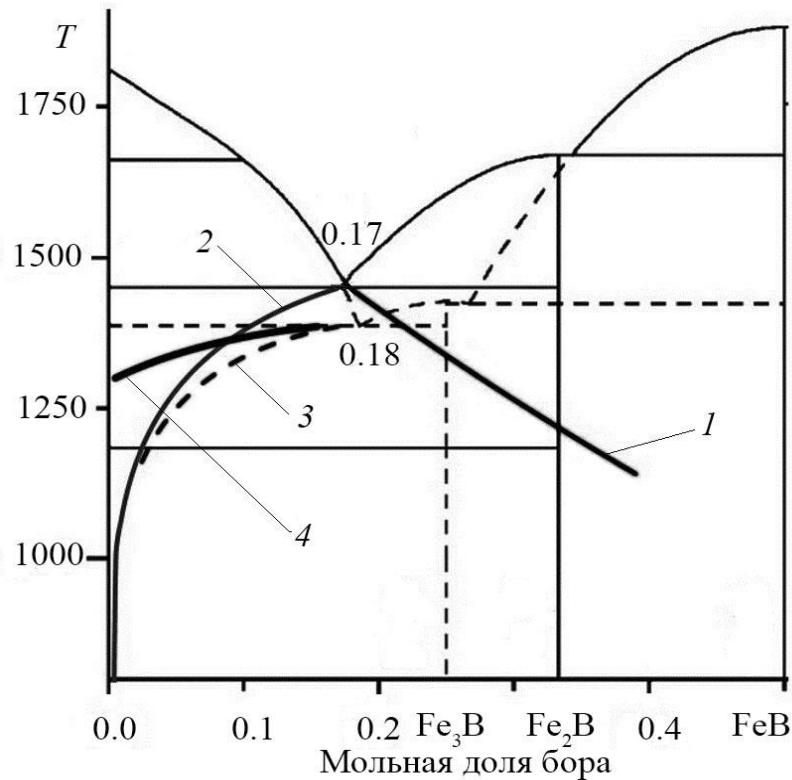


Рис. 3.5. Модельная диаграмма состояния системы Fe-B с учетом отклонения от локального равновесия на поверхности растущего зародыша. Продолжения линий равновесия в область низких температур: 1 – линия локального равновесия Fe - расплав, 2 – линия локального равновесия Fe₂B - расплав, 3 – линия локального равновесия Fe₃B - расплав, 4 – линия, учитывающая отклонение от равновесия для зародышей Fe₃B.

Подставляя это выражение в выражение (3.182), получаем выражение для константы равновесия

$$K = K(T_e)_{\text{эв}} \exp\left(\frac{\Delta h^0}{R_G} \frac{T_e - T}{TT_e}\right). \quad (3.184)$$

Необходимые значения параметров из (3.184) брали из литературы в соответствии со следующей таблицей (таблица 3.2).

При этом, как обсуждалось ранее, для зародышей Fe и Fe₂B можно принять условие локального равновесия, т.е. значение концентрации у поверхности можно принять равной соответствующей концентрации на равновесной диаграмме состояния на основе формулы (3.184).

Таблица 3.2

Термодинамические параметры в эвтектической точке диаграммы состояния системы Fe-B

Кристаллическая фаза	Мольная доля бора	Температура, К	Δh_{Fe}^0 , кДж/моль	Литературный источник
Fe	0,17	1 452	-12 350	[141]
Fe ₂ B	0,17	1 452	-54 470	[142]
Fe ₃ B	0,18	1 387	-67 900	[141]

Для зародышей Fe₃B такое условие локального равновесия выполняться не будет. Поэтому сделаем дополнительные выводы. В условиях локального равновесия мольная доля бора у поверхности зародыша соответствует значению на равновесной диаграмме состояния X_B^E . При росте кристаллов Fe₃B у поверхности устанавливается концентрация X_B , отличающаяся от равновесной X_B^E . Разложим мольную скорость образования продукта I_z для зародышей Fe₃B вблизи равновесия как функцию концентрации компонента, соответствующей диаграмме состояния. Ограничимся членами первого порядка [119]

$$I_{Fe_3B}(X_B) = I_{Fe_3B}^E + (X_B - X_B^E) \frac{\partial I_{Fe_3B}^E}{\partial X_B}. \quad (3.185)$$

Для преобразования полученного выражения нужно учитывать, что при условии локального равновесия на границе раздела фаз можно воспользоваться уравнением линейной неравновесной термодинамики $I_{Fe_3B}^E = \alpha \frac{A_{Fe_3B}}{T}$. Подставляя это выражение в (3.185), получим

$$I_{Fe_3B}(X_B) = I_{Fe_3B}^E + (X_B - X_B^E) \frac{\alpha}{T} \frac{\partial A_{Fe_3B}}{\partial X_B}. \quad (3.186)$$

Для дальнейших выводов воспользуемся выражением для сродства химической реакции (3.138)

$$A = R_G T (\ln \varepsilon_M - \ln \varepsilon). \quad (3.187)$$

Учитывая равенство $\varepsilon_M = \prod_{i=1}^m (x_{iM}^\Psi)^{n_i} / K$, запишем

$$A = R_G T \ln \left(\prod_{i=1}^m \left((x_{iM}^\Psi)^{n_i} / (x_i^\Psi)^{n_i} \right) \right). \quad (3.188)$$

Перепишем полученное выражения для случая роста зародышей Fe_3B

$$A = R_G T \ln \left(\frac{(1 - x_{BM}^\Psi)^3}{(1 - x_B^\Psi)^3} \frac{x_{BM}^\Psi}{x_B^\Psi} \right).$$

Поскольку разница $x_i^\Psi - x_{iM}^\Psi$ для каждого из компонентов является малой величиной, то используем упрощением

$$-\ln \frac{x_i^\Psi}{x_{iM}^\Psi} = \ln \left(1 + \frac{x_i^\Psi - x_{iM}^\Psi}{x_{iM}^\Psi} \right) \approx \frac{x_i^\Psi - x_{iM}^\Psi}{x_{iM}^\Psi}.$$

Тогда для фазы Fe_3B выражение (3.188) примет вид

$$\frac{A_{\text{Fe}_3\text{B}}}{R_G T} \approx (x_{BM}^\Psi - x_B^\Psi) \left(\frac{1}{x_{BM}^\Psi} - \frac{3}{1 - x_{BM}^\Psi} \right). \quad (3.189)$$

Величина x_B^Ψ соответствует значению концентрации на диаграмме состояния X_B . При локальном равновесии $x_B^\Psi = X_B^E$. Следовательно, можно записать

$$\frac{\partial A_{\text{Fe}_3\text{B}}}{\partial X_B} = -R_G T \left(\frac{1}{x_{BM}^\Psi} - \frac{3}{1 - x_{BM}^\Psi} \right). \quad (3.190)$$

Тогда, подставляя (3.190) в (3.186), а также учитывая (3.189) и равенство $I_{\text{Fe}_3\text{B}}^E = \alpha \frac{A_{\text{Fe}_3\text{B}}}{T}$, можно записать

$$\frac{I_{\text{Fe}_3\text{B}}}{I_{\text{Fe}_3\text{B}}^E} = 1 - \frac{X_B^E - X_B}{X_B^E - x_{BM}^\Psi}. \quad (3.191)$$

Далее для вычисления мольной скорости образования продукта в зародыше при условии отклонения от локального равновесия воспользуемся формулой (3.126)

$$I_{\text{Fe}_3\text{B}} = - \frac{\sum_{i=1}^m \frac{J_i^\Psi}{M_i x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}}{\sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}} + \frac{\rho^\Phi \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{dx_i^\Psi}{dt}}{M_\Sigma \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}}. \quad (3.192)$$

В соответствии с логикой, представленной в предыдущем разделе, для условия локального равновесия второе слагаемое обращается в нуль, и выражение (3.192) запишется в более упрощенном виде

$$I_{Fe_3B}^E = - \frac{\sum_{i=1}^m \frac{J_i^\Psi}{M_i x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}}{\sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}}. \quad (3.193)$$

Важно отметить, что величины x_i^Ψ в (3.192) и (3.193) отличаются друг от друга, поскольку соответствуют мольной доле компонента при «равновесном» и «неравновесном» росте. Между тем учитывая, что ключевое влияние на эффекты, связанные с отклонением от равновесных условий, оказывает член $\frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{dx_i^\Psi}{dt}$ в уравнении, то с определенным допущением будем

считать, что в отношении $\frac{I_{Fe_3B}^E}{I_{Fe_3B}}$ первое слагаемое обратится в 1, т.е. получим

$$\frac{I_{Fe_3B}^E}{I_{Fe_3B}} = 1 - \frac{\frac{\rho^\Phi}{M_\Sigma} \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{x_i^\Psi} \frac{dx_i^\Psi}{dt}}{\sum_{i=1}^m \frac{J_i^\Psi}{M_i x_i^\Psi} \frac{\partial x_i^\Psi}{\partial r}}. \quad (3.194)$$

Используя уравнение Фика и стационарное выражение для градиента концентрации по аналогии с выводом формулы (3.137), преобразуем полученное выражение непосредственно для нашего двухкомпонентного зародыша Fe_3B

$$\frac{I_{Fe_3B}^E}{I_{Fe_3B}} = 1 - 2 \frac{\nu^\Psi M_B}{M_\Sigma} \rho^\Phi \frac{n_{Fe} X_B - n_B X_{Fe}}{M_B X_B + M_{Fe} X_{Fe}} \frac{1}{x_{FeM}^\Psi - X_{Fe}}. \quad (3.195)$$

Объединяя (3.191) и (3.195), окончательно получим

$$\frac{X_B^E - X_B}{X_B^E - x_{BM}^\Psi} = 2 \frac{\nu^\Psi M_B}{M_\Sigma} \rho^\Phi \frac{n_{Fe} X_B - n_B X_{Fe}}{M_B X_B + M_{Fe} X_{Fe}} \frac{1}{x_{FeM}^\Psi - X_{Fe}}. \quad (3.196)$$

Полученное выражение позволило рассчитать продолжение линии равновесия в область низких температур. Результаты вычислений приведены на диаграмме Fe-B (рис.3.5). Линия 1 (Fe), линия 2 (Fe_2B) и линия 3 (Fe_3B) являются продолжением соответствующих линий равновесия область низких температур. Расчеты этих линий проводились по уравнению (3.184). Расчеты продолжения линии равновесия Fe_3B при условии отклонения от локального равновесия (линия 4) проводились методом Ньютона на основе уравнения (3.196).

Как видно из графика, «неравновесная» линия 4 Fe_3B существенно отклоняется от «равновесной». Эффект отклонения линии Fe_3B от равновесных значений определяется повышенной скоростью роста кристаллов. Для роста зародышей Fe_3B требуется в полтора раза больше железа, чем для зародышей Fe_2B , и не требуется большого количества бора. В исходном эвтектическом расплаве $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ концентрация бора существенно меньше концентрации бора в зародыше Fe_2B . Поэтому рост кристалла Fe_2B лимитируется диффузией бора к поверхности зародыша.

Для атомов Fe_3B очевидно наблюдается совершенно другой механизм роста. Концентрация бора в зародыше не столь существенно отличается от концентрации в расплаве по сравнению с предыдущим случаем. Кроме того, одновременно с ростом зародышей Fe_3B происходит рост кристаллов Fe и Fe_2B , что способствует увеличению концентрации бора в расплаве. В результате, в расплаве образуются зоны, в которых мольная доля бора достигает доли в зародыше Fe_3B . Образование таких зон способствует росту зародыша со скоростью, превышающей диффузионный подвод компонентов из расплава в соответствии с эффектом бездиффузионного роста.

Такое понимание механизма роста зародышей Fe_3B подтверждается экспериментальными исследованиями, которые показывают, что зоны метастабильных кристаллов Fe_3B представляют собой вкрапления в формирующуюся эвтектическую структуру кристаллов Fe и Fe_2B [134].

3.2.8. Практические расчеты затвердевания сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. Полученные выводы позволяют провести расчеты по уравнениям математической модели (3.139-3.181). Расчеты проводились для расплава эвтектического состава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$.

В качестве основы для решения задачи использовался алгоритм и комплекс программ, ранее разработанный нами для решения задачи кристаллизации эвтектического расплава [106]. Имеющийся алгоритм был расширен для учета эффектов, связанных с образованием метастабильной фазы Fe_3B [69, 119].

Уравнения математической модели решались с использованием разностных методов [44, 45]. Для построения разностной задачи задали расчетную сетку с координатой времени t и координатой размеров частиц q . Узлы на оси q располагали в геометрической прогрессии. Для решения задачи уравнения (3.139-3.181) записывались в разностном виде. На первом этапе определялись начальные условия, задавались начальная температура и концентрация компонентов в расплаве. Начальное количество зародышей каждого из размеров задавалось

равным нулю, для этого отдельно определялись расчетные сетки для продуктов каждой из реакций (3.127-3.129).

Расчеты проводились последовательно для каждого временного слоя. Сначала определялось значение шага по времени τ и вычислялись граничные значения N_{Fe} , N_{Fe_2B} и N_{Fe_3B} . После этого для текущего временного слоя вычисляли значения количества зародышей каждой из фаз в каждом из узлов сетки. На основе полученных значений определяли значение концентрации бора в расплаве, при этом для уточнения полученных значений использовался численный метод Ньютона. Расчеты проводили до достижения некоторого заданного времени окончания расчета. Для использования метода Ньютона система уравнений (3.139-3.181) дополнялась необходимыми производными, которые были записаны в разностном виде. При построении разностных уравнений с целью улучшения сходимости процесса решения использовали неявные разностные схемы [44, 45, 106]. Для решения уравнений разработан комплекс программ на языке программирования C++. Подробное описание алгоритма приведено в Приложении 3.

Для проведения расчетов использовались физико-химические параметры системы, приведенные в таблице 3.3.

На первом этапе расчетов вычислялись изменения критического размера зародышей (рис. 3.6), интенсивности зарождения зародышей (рис. 3.7). Как видно из графиков, в интервале температур 1100-1200 К интенсивность зарождения зародышей фазы Fe_3B слишком низкая. Поэтому, как подтверждают последние экспериментальные исследования [135, 136, 138], в этом интервале температур превалирует образование и рост зародышей фазы Fe и Fe_2B . При дальнейшем переохлаждении в интервале температур 800-900 К интенсивность зарождения Fe_3B становится выше интенсивности зарождения Fe . При более глубоких переохлаждениях интенсивность зарождения Fe_3B приближается к интенсивности зарождения Fe_2B . Следовательно, на этом этапе создаются благоприятные условия для зарождения кристаллов всех трех фаз.

Между тем, несмотря на то что интенсивность зарождения фазы Fe_3B меньше, чем интенсивность фазы Fe_2B , скорость зародышей фазы Fe_3B существенно выше скорости роста зародышей Fe_2B . Для оценки этого эффекта проводились дополнительные расчеты.

Для случае роста зародыша стехиометрического состава можно применить к уравнениям (3.146, 3.156, 3.66) выражение (3.51), связывающее скорость роста \dot{R} кристалла соответствующей фазы и мольную скорость I образования продукта на его поверхности.

Таблица 3.3

Физические характеристики системы

Физико-химические характеристики для расплава Fe-B		
1. Предэкспоненциальный множитель в уравнении для коэффициента диффузии D_0 , м ² /с	$6.297 \cdot 10^{-7}$	[106]
2. Энергия активации диффузии бора в расплаве Fe-B, Дж/моль	80000	[106]
Для зародышей железа в расплаве Fe-B		
3. Межфазное натяжение, Дж/м ²	0.204	[143]
4. Удельный объем твердого железа, м ³ /кг	$1.376462 \cdot 10^{-4}$	[144]
Для зародышей Fe ₂ B и Fe ₃ B в расплаве Fe-B		
5. Межфазное натяжение, Дж/м ²	0.3	[145]
6. Удельный объем твердого бора [м ³ /кг]	$4.248 \cdot 10^{-4}$	[146]
7. Удельный объем твердого Fe ₂ B и Fe ₃ B, м ³ /кг	$1.398601 \cdot 10^{-4}$	[147]

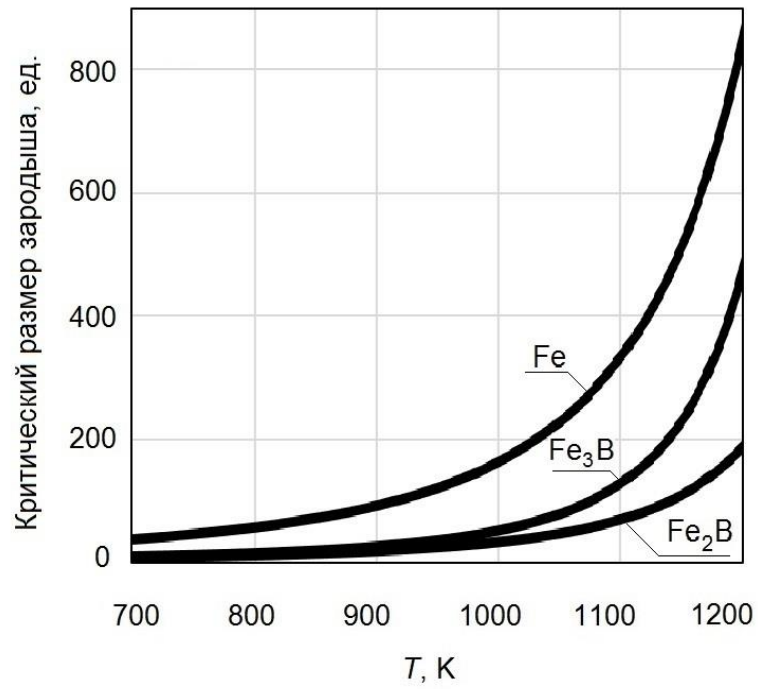


Рис.3.6. Изменение критического размера зародышей в зависимости от температуры

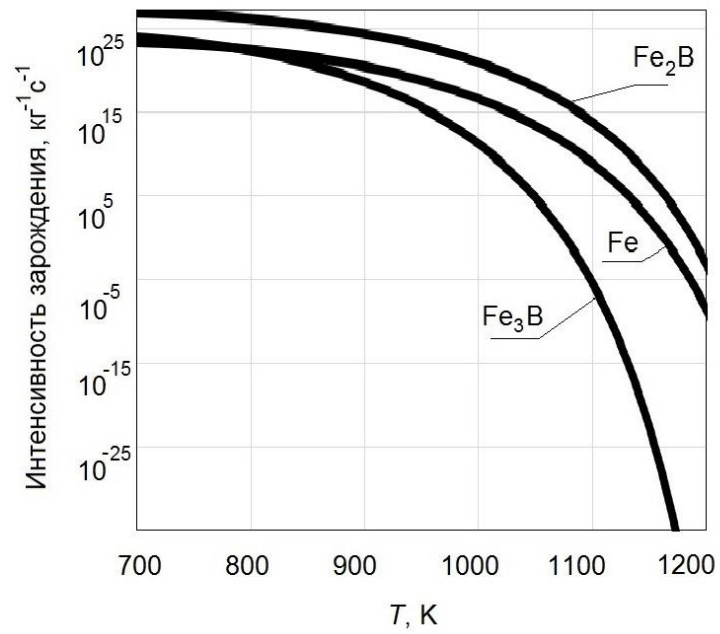


Рис.3.7. Изменение интенсивности зарождения зародышей в зависимости от температуры

Расчеты проводились для расплава эвтектического в широком интервале переохлаждений ниже температуры эвтектической точки $T_{ЭВ1} = 1452$ К для фаз Fe и Fe₂B, а также ниже температуры метастабильной эвтектики $T_{ЭВ2} = 1387$ К для фазы Fe₃B. Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 3.8. На рисунке отображено изменение скорости роста \dot{R} кристаллов каждой из фаз Fe (1), Fe₂B (2) и Fe₃B (3) в зависимости от температуры расплава. При переохлаждении ниже эвтектической температуры $T_{ЭВ1} = 1452$ К растут кристаллы железа и Fe₂B. При переохлаждении ниже температуры $T_{ЭВ2} = 1387$ К начинается рост метастабильной фазы Fe₃B. В результате при глубоком переохлаждении в полученном сплаве образуются кристаллы трех фаз.

Значительное влияние на рост фазы Fe₃B оказывают эффекты «захвата примеси», обусловленные высокой скоростью роста кристаллов этой фазы (рис. 3.8). Для проверки полученных результатов дополнительно проведены расчеты [151] при помощи известной LKT-модели (Lipton-Kurz-Trivedi) [148-150]. LKT-модель строится на определении скорости перехода компонентов на поверхности зародыша в зависимости от фактора переохлаждения ΔT . Фактор ΔT вычисляется с учетом соответствующих эффектов.

Исследование роста кристаллов в расплаве Fe-B при глубоких переохлаждениях показало [134], что переохлаждение расплава у поверхности кристалла ΔT можно представить в виде суммы вкладов ΔT_C и ΔT_R . Вклад ΔT_C учитывает переохлаждение расплава у поверхности, а вклад ΔT_R учитывает дополнительное переохлаждение, обусловленное формой кристалла. При этом ΔT_C может быть рассчитано по формуле $\Delta T_C = m_1 c_0 \left(1 - \frac{1}{1 - I(P_c)} \right)$, где m_1 – уклон линии ликвидуса, c_0 – концентрация бора в расплаве, $I(P_c) = 2P^2 \exp(P)/(2P+1)$ – функция Иванцова, $P_c = R\dot{R}/2D$ – число Пекле. Для нахождения скорости роста применялся численный метод Ньютона, при этом считали $m_1 = 35$ К [134], параметр ΔT_R принимался равным 0,1 от ΔT_C [134], расчет проводился для кристаллов небольших размеров $R = 1 \cdot 10^{-7}$ м.

Результат расчета скорости роста кристаллов Fe₃B методом LKT приведен пунктирной линией на рис.3.8 [151]. Расчеты обоими методами демонстрируют схожие результаты, достаточные для оценки закономерностей процессов роста кристаллов. Оба метода используют значительное количество допущений, влияющих на результат расчета. Между тем, разработанный нами метод имеет преимущества, обусловленные обобщенным описанием системы зародыш–расплав методами неравновесной термодинамики с учетом влияния локально-неравновесных эффектов на рост.

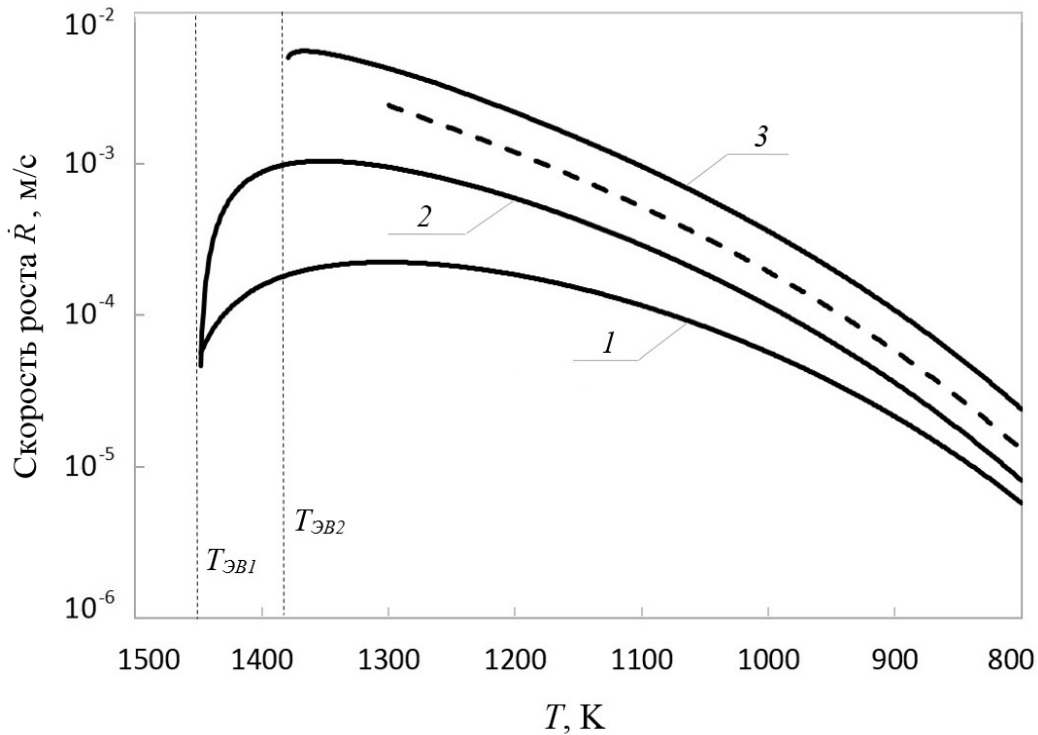


Рис. 3.8. Изменение скорости роста \dot{R} кристаллов Fe (1), Fe_2B (2) и Fe_3B (3) в зависимости от температуры расплава T . Пунктирной линией обозначены результаты расчета скорости роста кристаллов Fe_3B , полученные методом ЛКТ. $T_{\text{эв1}}=1452$ К – температура эвтектической точки, $T_{\text{эв2}}=1387$ К – температура метастабильной эвтектики, связанной с образованием фазы Fe_3B

Достоверность сделанных предположений проверялась на втором этапе расчетов [152-154]. Расчеты проводились в целом по модели (3.139-3.181). Для каждого момента времени рассчитывали количество образующихся в выбранном объеме (1 кг) зародышей каждой из фаз. Расчеты проводились до кристаллизации расплава 50%. При большей доле кристаллизации оказывают эффекты, связанные с взаимным влиянием кристаллов, что не учитывает наша модель.

Расчеты проводились для различных переохлаждений расплава. При моментальном переохлаждении расплава до температуры 1100 К происходит образование и рост зародышей железа и Fe_2B , образование и рост Fe_3B незначительно влияют на кристаллизацию расплава, что подтверждается экспериментальными исследованиями и результатами расчетов других авторов [134-137].

При переохлаждении расплава до температуры 1000 К (рис. 3.9) начинает проявляться влияние роста зародышей Fe_3B на кристаллизацию расплава.

Как видно из графика, в процессе кристаллизации количество зародышей Fe_3B активно растет и на финальном этапе превышает сто тысяч единиц. При этом расстояние между зародышами составляет 0.1 мкм, что примерно соответствует их размерам. При переохлаждении расплава до температуры 900 К (рис. 3.10) влияние роста зародышей Fe_3B на кристаллизацию расплава еще более усиливается.

В обоих случаях при температуре 900 К и 1000 К расчет подтверждает взаимный рост зародышей каждого состава, что также соответствует результатам экспериментов [134]. На последних этапах кристаллизации за счет активного роста кристаллов Fe_2B и кристаллов Fe_3B , раствор обедняется бором, что приводит к более активному росту кристаллов железа, при этом рост кристаллов Fe_2B и Fe_3B замедляется. Такой рост способствует формированию сложной эвтектической структуры на основе кристаллов железа и Fe_2B с вкраплениями кристаллов фазы Fe_3B .

Обобщая результаты проведенных в главе исследований, важно отметить эффективность применения разработанной теории для описания процессов кристаллизации эвтектических расплавов. Полученная теория позволяет описать процесс роста кристаллов как при условии соблюдения локального равновесия, так и при отклонении от локального равновесия на поверхности растущего зародыша. Полученные уравнения роста кристаллов каждой из фаз стали основой для построения общей теории кристаллизации многокомпонентного расплава. С одной стороны, теория позволяет прогнозировать протекание процессов на микро-уровне. Получены уравнения роста одного выбранного кристалла для каждой из исследуемой фаз в многокомпонентной системе. С другой стороны, на основе теории проведено моделирование протекания процессов на макро-уровне, исследованы закономерности взаимного роста кристаллов различных фаз с учетом их влияния на изменение средних концентраций компонентов в системе.

Важным результатом проведенной работы стала разработка методики расчета кристаллизации переохлажденных эвтектических сплавов [151-154]. Разработанное программное обеспечение позволяет прогнозировать закономерности кристаллизации переохлажденных эвтектических сплавов при различных условиях.

В результате работы получены новые результаты в части кристаллизации эвтектического расплава Fe-B при глубоком переохлаждении. Исследование показало, что механизм роста зародышей Fe_3B принципиально отличается от роста зародышей Fe и Fe_2B . Скорость роста околоритических зародышей фазы Fe_3B превышает скорость роста зародышей Fe и Fe_2B . Наблюдается эффект бездиффузионного роста, когда быстро растущая поверхность кристаллов Fe_3B захватывает атомы бора.

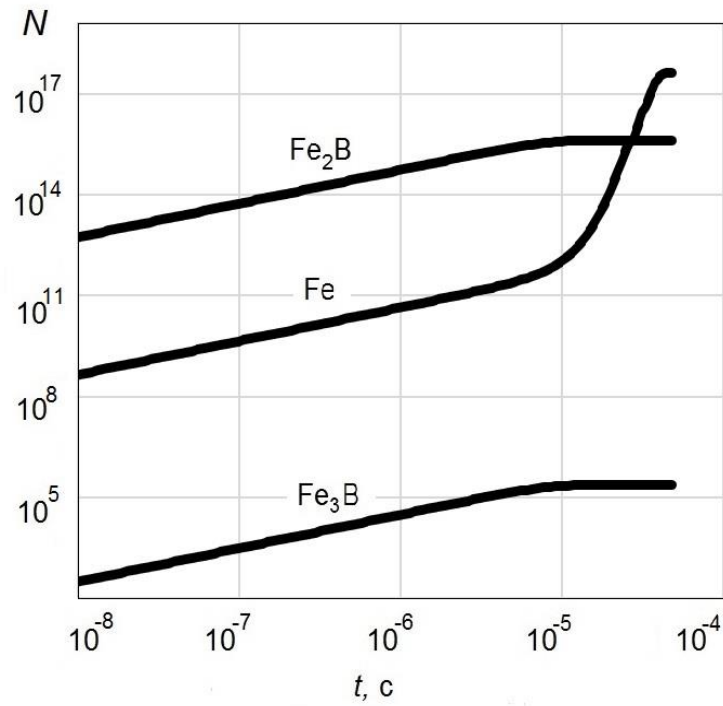


Рис.3.9. Изменение количества зародышей от времени протекания процесса при $T=1000\text{K}$.

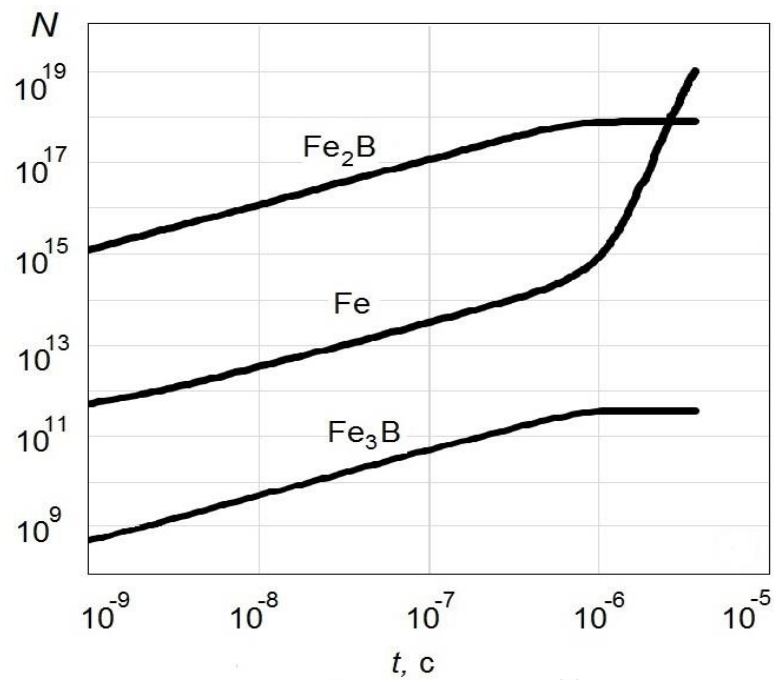


Рис.3.10. Изменение количества зародышей от времени протекания процесса при $T=900\text{K}$.

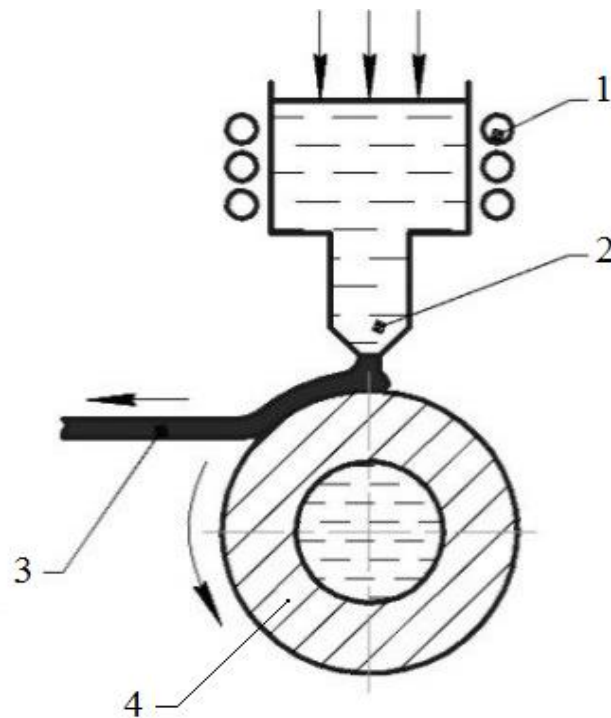
3.3. Затвердевание переохлажденного эвтектического расплава при разливке на медный вращающийся барабан

3.3.1. Общее описание процесса. Разработанная теория и проведенные в предыдущем разделе расчеты в первую очередь отражают модельный случай кристаллизации расплава, моментально переохлажденного до некоторой температуры. Такой подход позволил изучить закономерности протекающих процессов в переохлажденном расплаве. Между тем также важно провести практические расчеты, которые можно непосредственно сопоставить с результатами экспериментов, тем более, что разработанная методика численного решения полученных уравнений позволяет расширить существующую модель и учесть дополнительные факторы, влияющие на протекание процессов в расплаве.

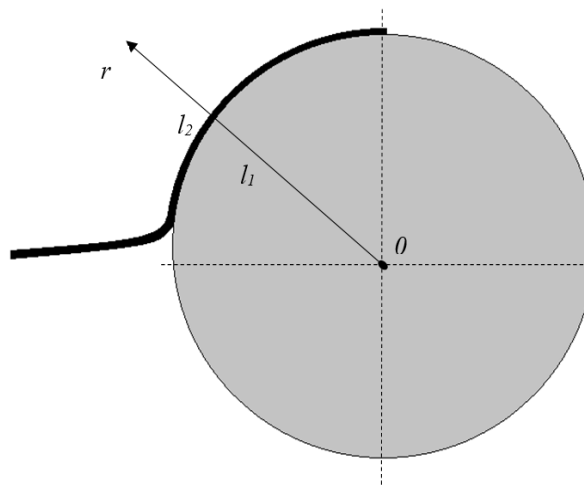
В этой связи мы продемонстрируем модель протекания процессов кристаллизации при реальном процессе получения аморфной ленты на медном вращающемся барабане [72, 102, 103, 106, 118]. На рисунке 3.11 представлена схема такой установки разливки. Металлический сплав нагревается в печи сопротивления 1. Полученный расплав 2 из тигля разливается на медный вращающийся барабан 4. Барабан вращается с высокой скоростью, что обеспечивает сверхскоростной режим охлаждения формирующейся ленты 3. В результате протекания процесса получается лента малой толщины.

Мы будем рассматривать металлические ленты эвтектического состава. Особенность представленного процесса позволяет спрогнозировать изменение температуры для каждого слоя ленты. Поэтому мы можем расширить представленную в предыдущем разделе математическую модель уравнениями распределения температуры в выбранном слое. Исследование затвердевания аморфной ленты на медном барабане позволит изучить закономерности взаимного роста кристаллов (в том числе метастабильных фаз) в изменяющемся температурном поле в различных слоях затвердевающего расплава. Дополнительно методика позволит получить прогноз изменения свойств получаемой ленты в зависимости от режима работы установки разливки. Полученный результат может быть сопоставлен с результатами экспериментов, позволяющими оценить условия получения аморфного сплава.

3.3.2. Исследование закономерностей распределения температуры при закалке расплава. Для проведения исследования кристаллизации с использованием ранее разработанного метода необходимо получить зависимость температуры в каждом из слоев ленты



а)



б)

Рис.3.11

а) схема установки разливки аморфной ленты.

б) схематическое изображение барабана установки и ленты.

от времени. Воспользуемся следующим известным подходом [72, 102, 106]. Зададим ось r , перпендикулярную поверхности барабана (рис.3.11б), с центром, совпадающим с осью барабана

(точка 0). Ось r вращается вместе с барабаном, поэтому распределение температуры в каждом микрообъеме расплава и слое барабана определяется временем и соответственно координатой r . Таким образом, изучая изменение температуры вдоль оси r , мы исследуем закономерность изменения температуры во вращающемся слое ленты или слое барабана, отстающим на расстояние r от 0 (оси барабана).

Для изучения тепловых процессов примем допущение, что тепловые потоки направлены строго перпендикулярно поверхности ленты, и их направление совпадает с осью r . Такое допущение оправдано и традиционно применяется при таком описании [72, 102, 106, 155, 156]. Тепловые потоки, связанные с излучением с боковой поверхности барабана, малы, так как боковая поверхность барабана за время разлива не успевает нагреваться до высоких температур. Также несущественно влияет на изменение температуры в барабане и ленте излучение с боковой поверхности ленты, поскольку площадь излучающей поверхности не велика.

Точку пересечения оси r с поверхностью барабана обозначим l_1 , а точку пересечения оси r с внешней поверхностью ленты – l_2 . Следовательно, расстояние между точками l_1 и l_2 будет равно толщине ленты, расстояние между точками 0 и l_1 равно радиусу барабана.

Теперь запишем уравнения теплопередачи для каждого из участков оси r . Для описания распределения температуры $T(r, t)$ в ленте и барабане воспользуемся уравнением теплопроводности в цилиндрической системе координат [102, 106, 112, 155, 156]. Для барабана в интервале r от 0 до l_1 получаем

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (3.197)$$

где a_1 – температуропроводность материала барабана. Аналогично для ленты в интервале от l_1 до l_2 тепловые процессы опишем уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (3.198)$$

где a_2 – температуропроводность расплава. На границе ленты и барабана $r = l_1$ имеем равенство тепловых потоков

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+0}, \quad (3.199)$$

λ_1 и λ_2 – теплопроводности материала барабана и расплава соответственно.

Значения теплопроводности и температуропроводности имеют сложную зависимость от температуры. Кроме того, эти величины имеют сложную зависимость от состава материала

[102, 155, 156]. Поэтому из-за отсутствия экспериментальных данных будем принимать их постоянными, не зависящими от температуры.

Процесс кристаллизации начинается при температуре жидкого расплава и заканчивается за тысячные доли секунды при температуре 600 градусов [102, 155, 156]. Тепловой поток с внешней поверхности ленты (рис.3.11б) передается излучением, описываемым уравнением Стефана-Больцмана. Конвективный обмен с внешней средой не оказывает существенного влияния на процесс охлаждения, как было показано, например, в работе [102].

Принимая равенство теплового потока излучением и теплового потока теплопроводностью на поверхности ленты, запишем граничное условие у поверхности

$$-\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+l_2-0} = \sigma (T_5^4 - T_{\text{пов}}^4), \quad (3.200)$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана, T_5 – температура поверхности ленты, $T_{\text{пов}}$ – температура некоторой удаленной поверхности, на которую происходит излучение (стены помещения, конструкция установки непрерывной разливки).

Граничные условия в точке 0 получаем из равенства теплового потока нулю

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (3.201)$$

Добавляя к уравнениям (3.197-3.201) начальные условия, получаем математическую модель распределения температуры в расплаве и барабане при скоростной разливке.

- Уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad 0 < r < l_1, \quad (3.202)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad l_1 < r < l_2. \quad (3.203)$$

- Граничные условия:

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+0}, \quad (3.204)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+l_2-0} = \sigma (T_5^4 - T_{\text{пов}}^4), \quad (3.205)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (3.206)$$

- Начальные условия:

$$T(r, 0) = T_B, \quad 0 \leq r \leq l_1, \quad (3.207)$$

$$T(r, 0) = T_P, \quad l_1 \leq r \leq l_2, \quad (3.208)$$

где T_B и T_P - начальная температура барабана и расплава соответственно.

Указанная математическая модель решалась при помощи численных методов. Для решения уравнений разработан комплекс программ на языке C++. Подробное описание алгоритма решения приведено в Приложении 3.

Расчеты проводились применительно к действующей технологии разлива аморфной ленты на медный барабан. В качестве предмета исследования выбраны характеристики установки разлива расплава, полученные на Ашинском металлургическом заводе (таблица 3.4).

Таблица 3.4

Характеристики установки разлива ленты Ашинского металлургического завода

Тип установки	Сириус
Исследуемый сплав типа FINEMET	1CP
Наружный диаметр диска-холодильника (барабана)	770-880 мм
Скорость вращения диска, требуемая для получения аморфной ленты	20-24 м/с
Толщина получаемой аморфной ленты	28-35 мкм

В рамках изучаемого процесса на Ашинском металлургическом заводе применяется сплав 1CP, тепло-физические характеристики которого близки к изучаемому сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. Поэтому

для упрощения проводили расчеты для эвтектического расплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. Используемые теплофизические характеристики системы приведены в таблице 3.5.

Проведенный расчет позволил определить значение температуры в ленте на любом расстоянии от барабана и в произвольный момент времени. Полученные результаты соответствуют результатам других исследований [102, 103, 106, 118, 129, 152–160].

Расчет проводился для слоев ленты, находящихся на расстоянии 5, 10, 15, 20, 30 и 34 мкм от поверхности барабана. На рисунке 3.12 представлены графики зависимости температуры от времени для различных слоев ленты толщиной 35 мкм. Как видно из графика, с увеличением расстояния от поверхности барабана скорость охлаждения существенно уменьшается. У поверхности барабана охлаждение расплава происходит наиболее интенсивно. На расстоянии 5 мкм – за время меньшее 10 мкс расплав остывает до температуры 700 К.

Излучение с поверхности расплава не оказывает существенного влияния на изменение температуры в ленте, поэтому температура в удаленных слоях относительно долго остается высокой. Однако по истечении 100 мкс происходит существенное охлаждение ленты, по всей толщине устанавливается температура, не превышающая 400 К.

Важной задачей практических исследований аморфных лент является изучение распределения температуры во внешнем слое формирующейся ленты. Поскольку скорость охлаждения внешнего слоя наименьшая, в первую очередь в этом слое возможно образование кристаллов, снижающих качество получаемого продукта.

Как видно из графика (рис. 3.12), значения температуры во внешних слоях (на расстоянии 30 мкм и 34 мкм от поверхности барабана) практически совпадают. Более наглядно этот эффект представлен на графике (рис. 3.13) распределения значений температуры по сечению ленты (d – расстояние от поверхности барабана) через 10^{-5} секунды после начала процесса охлаждения. Как видно из графика, вдоль сечения ленты наблюдается значительный градиент температуры. Разница температуры между слоем у поверхности барабана и внешним слоем достигает 600 К.

Таким образом, может наблюдаться эффект, когда часть ленты затвердела и перешла в аморфное состояние, а во внешней части ленты процесс замедлен, и она может перейти в кристаллическое состояние. При этом, как видно из графика, у внешней поверхности формируется зона глубиной около 5 мкм, в которой температура максимальная. Соответственно в этой части ленты может не успевать проходить процесс аморфизации.

Таблица 3.5

Теплофизические характеристики системы

Параметр	Значение	Источник
1. Температура окружающей среды, К	293	
Характеристики расплава Fe ₈₃ B ₁₇		
2. Теплопроводность расплава, Вт/(м•К)	34	[129]
3. Температуропроводность расплава, м ² /с	$2.02 \cdot 10^{-5}$	[129]
Характеристики медного барабана		
5. Теплопроводность меди, Вт/(м•К)	384	[129]
6. Температуропроводность, м ² /с	$1.03 \cdot 10^{-4}$	[129]
7. Начальная температура барабана, К	293	

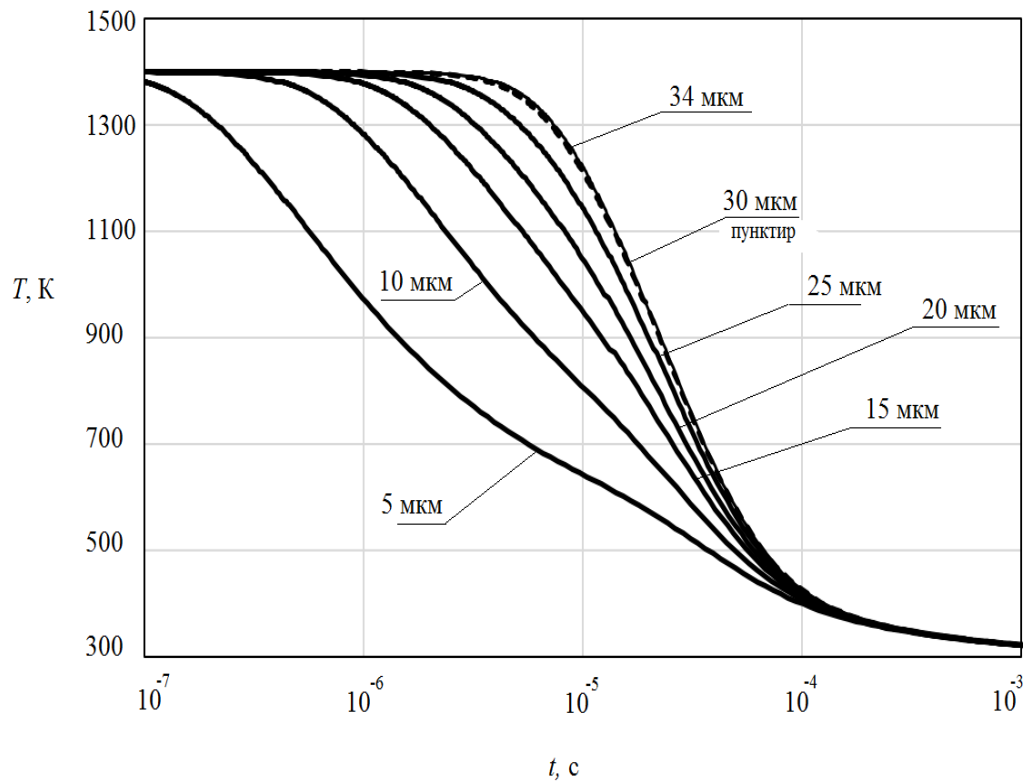


Рис. 3.12. Кривые охлаждения различных слоев ленты при остывании расплава на медном барабане. Расчет проводился для слоя ленты, находящегося на расстоянии 5, 10, 15, 20, 30 и 34 мкм от поверхности барабана.

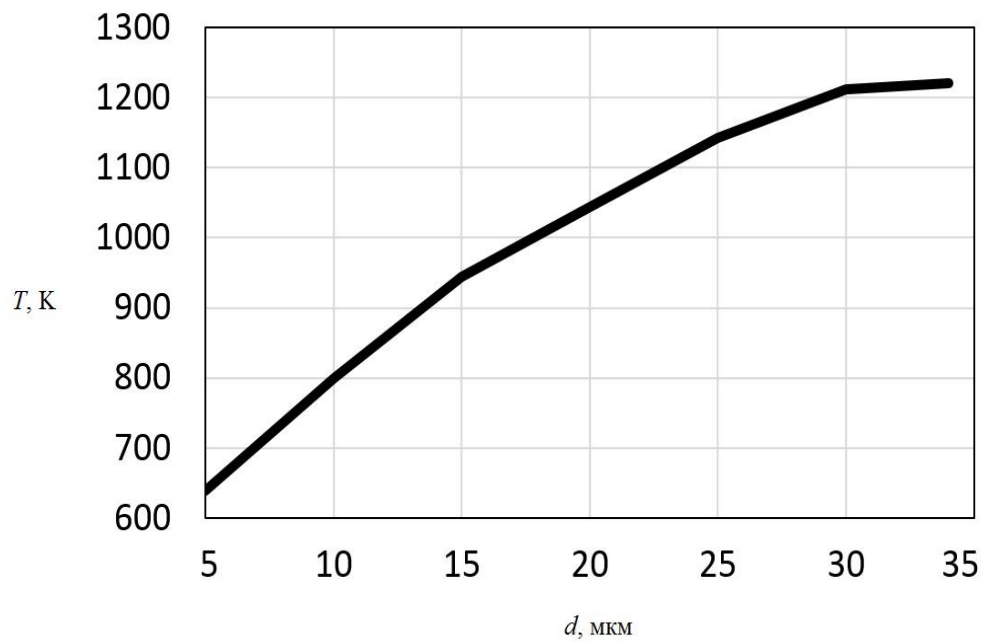


Рис.3.13. Распределение значений температуры по сечению ленты (d – расстояние от поверхности барабана) через $1 \cdot 10^{-5}$ секунды после начала процесса охлаждения

Одним из способов уменьшения кристаллизации при сохранении действующего режима охлаждения может стать уменьшения толщины ленты. Для оценки влияния толщины ленты на закономерности распределения температуры проведем дополнительный расчет по нашей математической модели для ленты максимальной толщины 35 мкм и ленты минимальной толщины 28 мкм, получаемых на установке разлива Сириус.

Для сравнения в качестве расчетной точки в обоих случаях выбирали слой ленты на расстоянии 90% толщины ленты, отмеренной от поверхности барабана, т.е. $d = 25.2$ мкм от поверхности барабана для ленты толщиной 28 мкм, и соответственно $d = 31.5$ мкм для ленты толщиной 35 мкм.

На рис.3.14 представлено распределение температуры в ленте в зависимости от времени для ленты толщиной 28 и 35 мкм. Как видно из графика, температурные кривые существенно отличаются друг от друга. Так в момент начала кристаллизации (10^{-5} секунд от начала процесса) разница в значениях температуры составляет около 100 градусов. Такая разница может стать ключевым фактором, влияющим на степень кристаллизации ленты.

Между тем более детальное исследование полученных результатов требует учета закономерностей кристаллизации. Построенная модель распределения температуры достаточно проста в решении, это позволяет использовать полученные уравнения совместно с уравнениями модели затвердевания переохлажденного расплава для описания процессов образования и роста зародышей новой фазы в условиях динамически изменяющейся температуры расплава.

3.3.3. Моделирование процесса кристаллизации расплава при охлаждении расплава на медном барабане. Построенная математическая модель распределения температуры по толщине ленты позволяет рассчитать изменение температуры на выбранном расстоянии от поверхности барабана, провести моделирование процесса образования и роста зародышей при заданном режиме охлаждения расплава. Тем самым, можно изучить характер процесса затвердевания расплава, охлаждаемого на барабане, определить условия получения аморфной ленты.

Рассмотрим некоторый малый произвольный объем расплава. Предположим, что температура во всем выбранном объеме моментально изменяется в соответствии с режимом остывания некоторого слоя ленты. Тогда можно считать, что протекание процессов образования и роста зародышей в выбранном объеме соответствует протеканию подобных процессов в некотором микрообъеме, находящемся на заданном расстоянии от поверхности барабана.

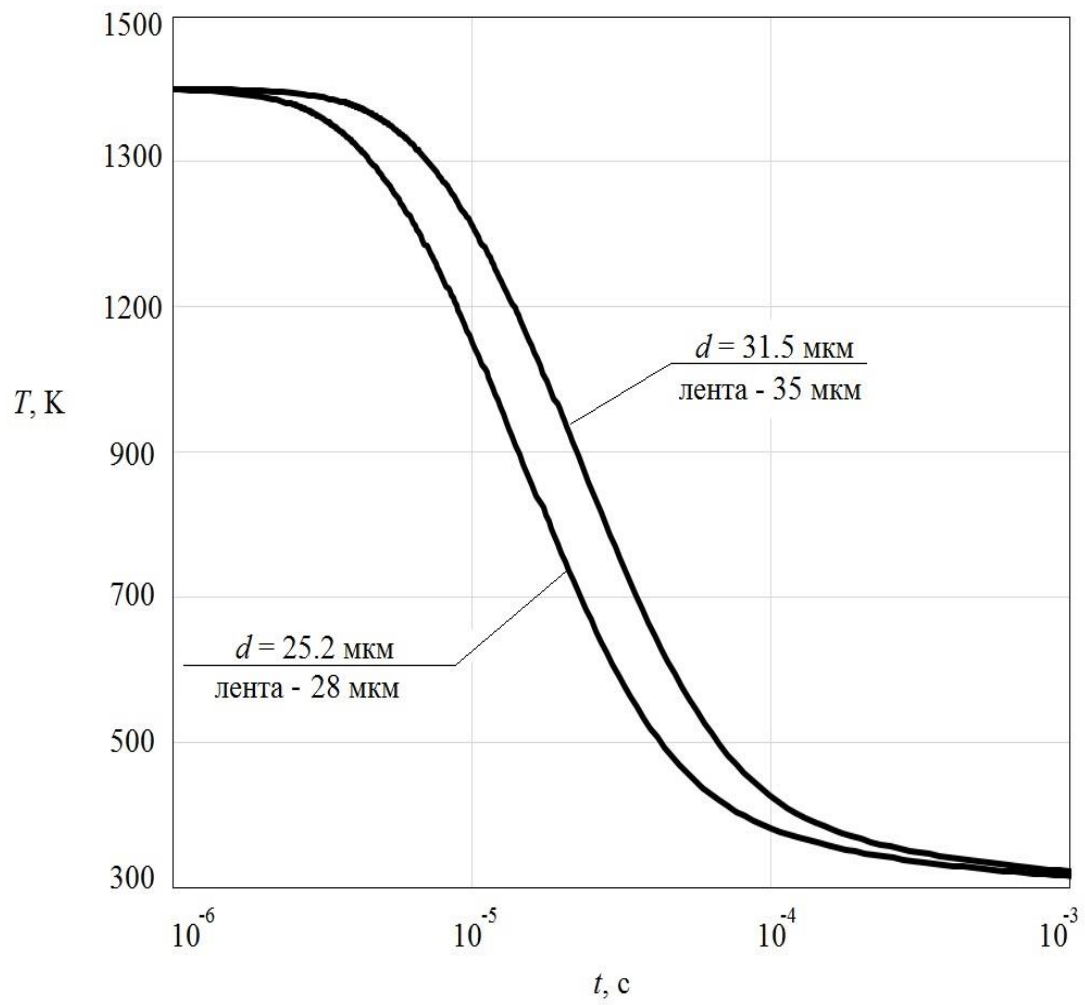


Рис. 3.14. Распределение температуры в ленте в зависимости от времени. Расчет проводился на расстоянии 25.2 мкм от поверхности барабана для ленты 28 мкм и на расстоянии 31.5 мкм для ленты толщиной 35 мкм.

Для описания процесса образования и роста зародышей в выделенном объеме запишем вместе уравнения математической модели затвердевания переохлажденного расплава (3.139-3.181) и уравнения распределения температуры по сечению ленты (3.202-3.208).

Система уравнений будет состоять из следующих основных частей:

- Уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad 0 < r < l_1, \quad (3.209)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad l_1 < r < l_2. \quad (3.210)$$

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=l_1+0}, \quad (3.211)$$

$$-\lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=l_1+l_2-0} = \sigma (T_5^4 - T_{\text{ПОВ}}^4), \quad (3.212)$$

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (3.213)$$

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe

$$\kappa_{Fe} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe} / kT, \quad (3.214)$$

$$q_{KPFe} = \left(\frac{2\kappa_{Fe}}{3 \ln \varepsilon_{Fe}} \right)^3, \quad (3.215)$$

$$\varepsilon_{Fe} = \frac{x_{Fe}^\Psi}{K_{Fe}}, \quad (3.216)$$

$$\Delta G_{Fe} = kT \left(\kappa q_{Fe}^{2/3} - q_{Fe}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe} \right), \quad (3.217)$$

$$J_{Fe} = N_0 p_{Fe} (q_{KPFe}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe}(q_{KPFe})}{kT} \right), \quad (3.218)$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe} q_{KPFe}^{-4/3}, \quad (3.219)$$

$$\frac{A_{Fe}}{kT} = \ln \varepsilon_{FeM} - \ln \varepsilon_{Fe}, \quad (3.220)$$

$$I_{Fe} = \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R}. \quad (3.221)$$

$$b_{Fe}(t, q) = I_{Fe} F^\Phi N_A = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (3.222)$$

$$p(q_{Fe}) = \frac{kT}{A_{Fe}} b_{Fe}(t, q) = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{\ln \varepsilon_{FeM} - \ln \varepsilon_{Fe}}, \quad (3.223)$$

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe_2B

$$\kappa_{Fe_2B} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe_2B}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe_2B} / kT, \quad (3.224)$$

$$q_{KPF_{Fe_2B}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe_2B}}{3 \ln \varepsilon_{Fe_2B}} \right)^3, \quad (3.225)$$

$$\varepsilon_{Fe_2B} = \frac{(x_{Fe}^\Psi)^2 x_B^\Psi}{K_{Fe_2B}}, \quad (3.226)$$

$$\Delta G_{Fe_2B} = kT \left(\kappa q_{Fe_2B}^{2/3} - q_{Fe_2B}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe_2B} \right), \quad (3.227)$$

$$J_{Fe_2B} = N_0 p_{Fe_2B}(q_{KPF_{Fe_2B}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe_2B}(q_{KPF_{Fe_2B}})}{kT} \right), \quad (3.228)$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe_2B} q_{KPF_{Fe_2B}}^{-4/3}, \quad (3.229)$$

$$\frac{A_{Fe_2B}}{kT} = \ln \varepsilon_{Fe_2BM} - \ln \varepsilon_{Fe_2B}, \quad (3.230)$$

$$I_{Fe_2B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R}, \quad (3.231)$$

$$b_{Fe_2B}(t, q) = I_{Fe_2B} F^\Phi N_A = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (3.232)$$

$$\begin{aligned} p(q_{Fe_2B}) &= \frac{kT}{A_{Fe_2B}} b_{Fe_2B}(t, q) = \\ &= 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{\ln \varepsilon_{Fe_2BM} - \ln \varepsilon_{Fe_2B}}, \end{aligned} \quad (3.233)$$

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe_3B

$$\kappa_{Fe_3B} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe_3B}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe_3B} / kT, \quad (3.234)$$

$$q_{KPF_{Fe_3B}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe_3B}}{3\ln \varepsilon_{Fe_3B}} \right)^3, \quad \varepsilon_{Fe_3B} = \frac{(x_{Fe}^\Psi)^3 x_B^\Psi}{K_{Fe_3B}}, \quad (3.235)$$

$$\Delta G_{Fe_3B} = kT \left(\kappa q_{Fe_3B}^{2/3} - q_{Fe_3B}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe_3B} \right), \quad (3.236)$$

$$J_{Fe_3B} = N_0 p_{Fe_3B} (q_{KPF_{Fe_3B}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe_3B}(q_{KPF_{Fe_3B}})}{kT} \right), \quad (3.237)$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe_3B} q_{KPF_{Fe_3B}}^{-4/3}. \quad (3.238)$$

$$\frac{A_{Fe_3B}}{kT} = \ln \varepsilon_{Fe_3BM} - \ln \varepsilon_{Fe_3BF}, \quad (3.239)$$

$$I_{Fe_3B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R} + 2 \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_s R}, \quad (3.240)$$

$$b_{Fe_3B}(t, q) = I_{Fe_3B} F^\Phi N_A = \\ = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi R N_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_s}, \quad (3.241)$$

$$p(q_{Fe_3B}) = \frac{kT}{A_{Fe_3B}} b_{Fe_3B}(t, q) = \\ = \frac{4\pi R N_A}{\ln \varepsilon_{Fe_3BM} - \ln \varepsilon_{Fe_3BF}} \left[\frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 2 \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_s} \right] \quad (3.242)$$

- уравнения распределения частиц по размерам,

$$\frac{\partial N_{Fe}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe} b_{Fe})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe}, \infty), \quad (3.243)$$

$$\frac{\partial N_{Fe_2B}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe_2B} b_{Fe_2B})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe_2B}, \infty), \quad (3.244)$$

$$\frac{\partial N_{Fe_3B}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe_3B} b_{Fe_3B})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe_3B}, \infty), \quad (3.245)$$

$$N_{\Gamma Fe} = \frac{J_{Fe}}{p_{Fe}(q_{\Gamma Fe}) \Delta G'_{Fe}(q_{\Gamma Fe})}, \quad (3.246)$$

$$N_{\Gamma Fe_2B} = \frac{J_{Fe_2B}}{p_{Fe_2B}(q_{\Gamma Fe_2B}) \Delta G'_{Fe_2B}(q_{\Gamma Fe_2B})}, \quad (3.247)$$

$$N_{\Gamma Fe_3B} = \frac{J_{Fe_3B}}{p_{Fe_3B}(q_{\Gamma Fe_3B}) \Delta G'_{Fe_3B}(q_{\Gamma Fe_3B})}, \quad (3.248)$$

- уравнения баланса компонентов системы,

$$N_{Fe}^l(t) = N_{ucx}(1 - c^0) - \int_{q_{\Gamma Fe}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - \\ - n_{Fe}^E \int_{q_{\Gamma Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_{Fe} \int_{q_{\Gamma Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (3.249)$$

$$N_B^l(t) = N_{ucx} c^0 - n_B^E \int_{q_{\Gamma Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{\Gamma Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (3.250)$$

$$c(t) = \frac{N_{Fe}^l(t)}{N_{Fe}^l(t) + N_B^l(t)}, \quad (3.251)$$

- начальные условия,

$$N_{Fe}(0, q_{Fe}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe} \leq q_{Fe} < \infty, \quad (3.252)$$

$$N_{Fe_2B}(0, q_{Fe_2B}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe_2B} \leq q_{Fe_2B} < \infty, \quad (3.253)$$

$$N_{Fe_3B}(0, q_{Fe_3B}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe_3B} \leq q_{Fe_3B} < \infty, \quad (3.254)$$

$$c(0) = c_{нач}, \quad (3.255)$$

$$T(r, 0) = T_B, \quad 0 \leq r \leq l_1, \quad (3.256)$$

$$T(r, 0) = T_P, \quad l_1 \leq r \leq l_2. \quad (3.257)$$

Полученная математическая модель решалась на компьютере. При решении объединялись созданные ранее в рамках разделов 3.2.7 и 3.3.2 разностные задачи. Описание обобщенного алгоритма приведено в Приложении 3.

При вычислениях использовали значения физико-химических величин, приведенные в таблицах 3.2–3.5.

По аналогии с предыдущими расчетами проведем расчеты кристаллизации на расстоянии 90% толщины ленты, отмеренной от поверхности барабана: 25.2 мкм от поверхности барабана для ленты 28 мкм и на расстоянии 31.5 мкм для ленты толщиной 35 мкм.

На рисунках 3.15 и 3.16 приведены результаты расчета для ленты толщиной 35 мкм. Как видно из графика, зависимости количества зародышей от времени протекания процесса (рис. 3.15) активный рост зародышей после $1 \cdot 10^{-5}$ секунд после начала процесса, при достижении температуры 1100 К. Активное образование кристаллических зародышей происходит в интервале времени от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ секунды.

На рисунке 3.16 приведен график изменения температуры слоя ленты и мольной доли железа в расплаве в зависимости от времени протекания процесса охлаждения. Рост кристаллической фазы способствует изменению концентрации железа в расплаве. В интервале времени от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ секунды мольная доля железа в расплаве изменяется от эвтектического значения 0,83 до 0,855. Далее после $1 \cdot 10^{-4}$ секунд температура слоя ленты достигает 400 К. Процессы зарождения и роста кристаллов останавливаются.

Важно обратить внимание на закономерности процесса образования зародышей различных фаз. Модельные расчеты, проведенные в предыдущем разделе при температурах 900 К и 1000 К (рис. 3.9-3.10), показали, что количество зародышей фазы Fe и Fe₂B в десятки раз превышает количество зародышей Fe₃B. Такая особенность процесса определяется меньшей интенсивностью зарождения метастабильных кристаллов Fe₃B при небольших переохлаждениях.

Указанный эффект проявляется и при реальном режиме охлаждения (рис. 3.15). Количество зародышей Fe₃B, образующихся в слое ленты значительно меньше количества зародышей железа и Fe₂B. Отличается от модельного случая закономерность образования и роста кристаллов временем протекания процесса. Как видно из графика, образование кристаллов происходит интервале времени $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ секунды. За счет роста кристаллов изменяется химический состав исходной фазы. Мольная доля железа (рис. 3.16) отклоняется от эвтектического значения и почти достигает значения 0,855. Далее при продолжительности протекания процесса $1 \cdot 10^{-4}$ секунды температура достигает 400 К. Процессы кристаллизации останавливаются, оставшаяся часть исходной фазы расплава затвердевает, переходит в аморфное состояние. Очевидно, что предотвращение кристаллизации ленты может обеспечиваться за счет более интенсивного охлаждения, особенно в указанном интервале времени. В этом смысле изучение кристаллизации ленты меньшей толщины (28 мкм) на расстоянии 25,2 мкм от поверхности барабана позволит продемонстрировать влияние на кристаллизацию более активного охлаждения в интервале времени от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ секунды.

Результаты расчета для ленты толщиной 28 мкм приведены на рисунках 3.17 и 3.18. Для удобства сравнения результатов расчета на рисунках сплошной линией отображены результаты расчета для ленты толщиной 28 мкм, пунктирной линией дополнительно отображены соответствующие результаты расчета для ленты толщиной 35 мкм.

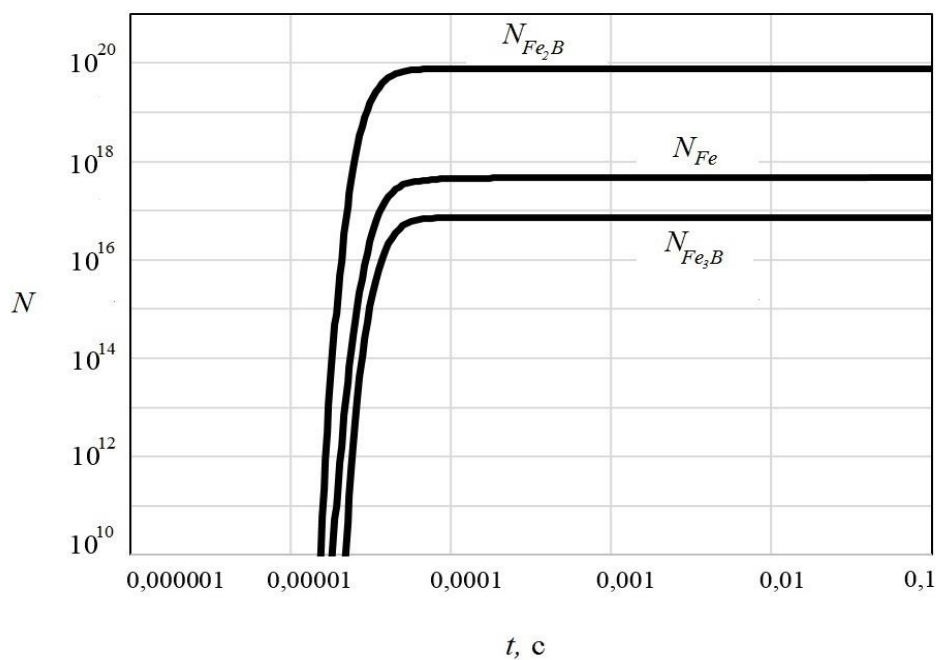


Рис. 3.15. Изменение количества зародышей в расплаве в зависимости от времени протекания процесса охлаждения. Расчет проводился для слоя ленты, находящегося на расстоянии 31.5 мкм от поверхности барабана. Толщина ленты – 35 мкм.

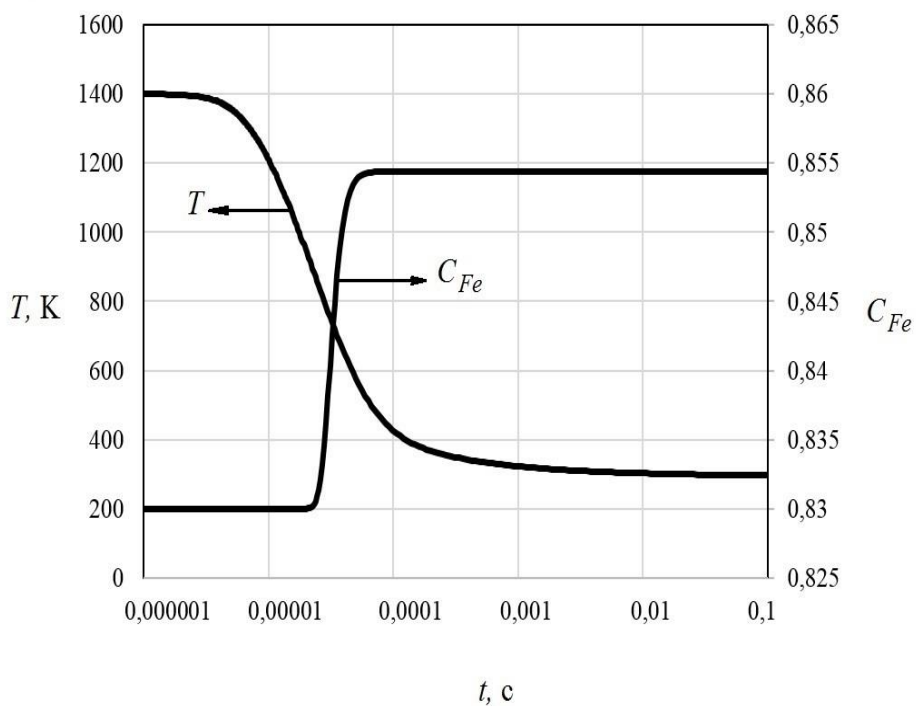


Рис. 3.16. Изменение температуры слоя ленты и мольной доли железа в расплаве в зависимости от времени протекания процесса охлаждения. Расчет проводился для слоя ленты, находящегося на расстоянии 31.5 мкм от поверхности барабана. Толщина ленты – 35 мкм.

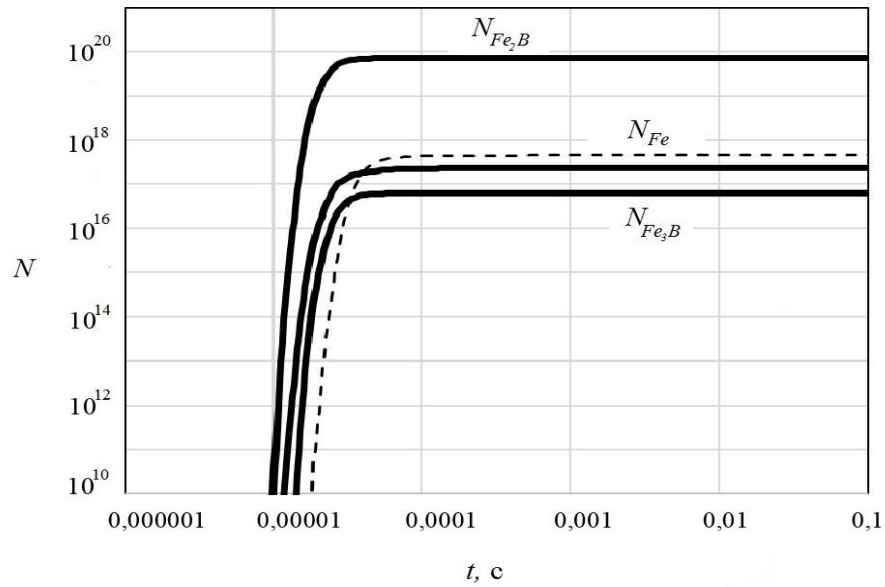


Рис. 3.17. Изменение количества зародышей в расплаве в зависимости от времени протекания процесса охлаждения. Расчет проводился для слоя ленты, находящегося на расстоянии 25.2 мкм от поверхности барабана. Толщина ленты – 28 мкм. Пунктирными линиями отображены результаты расчета для ленты толщиной 35 мкм: а) количество зародышей железа, б) температура слоя ленты.

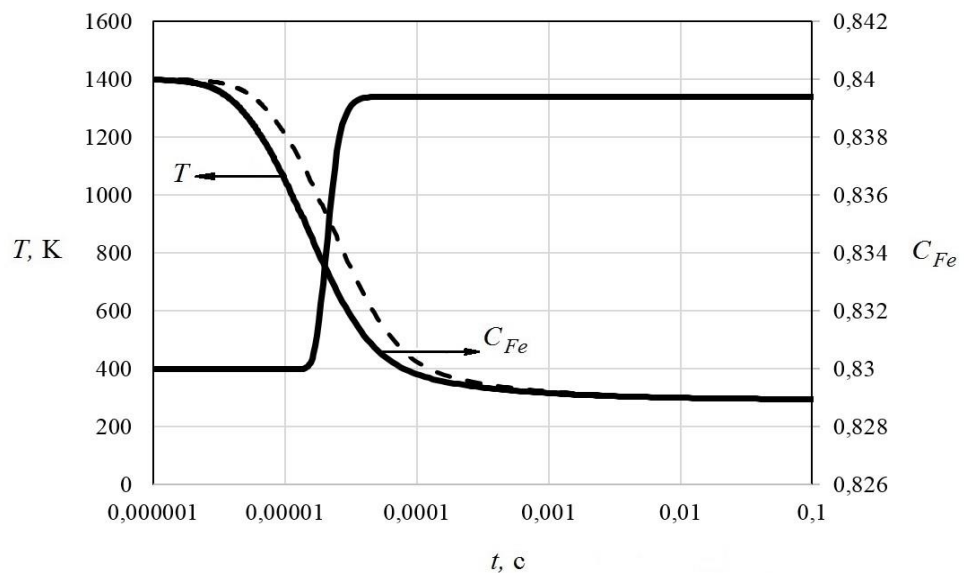


Рис. 3.18. Изменение температуры слоя ленты и мольной доли железа в расплаве в зависимости от времени протекания процесса охлаждения. Расчет проводился для слоя ленты, находящегося на расстоянии 25.2 мкм от поверхности барабана. Толщина ленты – 28 мкм. Пунктирными линиями отображены результаты расчета для ленты толщиной 35 мкм: а) количество зародышей железа, б) температура слоя ленты.

На рисунке 3.17 представлена зависимость изменения количества зародышей в расплаве от времени протекания процесса охлаждения. Как видно из графика, в интервале времени от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ секунды разница значений температуры в исследуемом слое ленты достигает 200 К, лента толщиной 28 мкм охлаждается интенсивнее. Существенное отличие приводит к значительному уменьшению количества образующихся зародышей. Причем, как показал проведенный расчет, наиболее существенно переохлаждение отражается на количестве образующихся зародышей железа.

Как показывает сравнение сплошной и пунктирной линий на рисунке 3.17 после затвердевания ленты количество зародышей железа в ленте толщиной 28 мкм более чем в два раза меньше, чем в ленте толщиной 35 мкм.

На рисунке 3.18 представлена зависимость изменения температуры слоя ленты и мольной доли железа в расплаве в зависимости от времени протекания процесса охлаждения. Как видно из графика в ленте толщиной 35 мкм на начальных этапах протекания процесса изменение состава исходной фазы происходит медленнее, чем в ленте толщиной 28 мкм. Такой эффект обусловлен более медленным охлаждением ленты толщиной 35 мкм. Поэтому процессы зарождения и роста кристаллов на первом этапе кристаллизации протекают медленнее. После 0,001 сек. с начала протекания процесса значения концентрации железа выравниваются для лент обеих толщин.

Таким образом, проведенный расчет позволил оценить закономерности роста кристаллов при различных режимах охлаждения расплава. Полученные результаты могут быть использованы при выборе оптимальных режимов охлаждения расплава на медном вращающемся барабане. Для такого выбора будет выбран количественный критерий степени кристаллизации.

3.3.4. Оценка степени кристаллизации охлаждаемой ленты. Построенная математическая модель может быть применена для прогнозирования условий получения аморфной ленты, т.е. условий недопущения кристаллизации при затвердевании расплава.

Результаты расчета сопоставлялись с результатами эксперимента. В рамках эксперимента на Ашинском металлургическом заводе проведена разливка сплава 1СР. Химический состав сплава приведен в таблице 3.6.

Химический состав сплава 1СР в мольных процентах

Fe	B	Si	C
79,88%	15,40%	4,40%	0,32%

В соответствии с изучаемым процессом на разных этапах одной разливки получена лента различной толщины в интервале 28 – 40 мкм. Увеличение толщины ленты может приводить к недостаточной скорости охлаждения внешних слоев ленты, и, как следствие, кристаллизации и окислению внешнего слоя. Поэтому важной задачей проводимого исследования является изучение закономерностей возможной кристаллизации внешнего слоя ленты в зависимости от ее толщины.

Для проведения исследования отобраны четыре участка ленты толщиной 28, 34, 38, 40 мкм. Выбор участков ленты из одной разливки позволил с уверенностью утверждать, что все образцы имеют одинаковый химический состав и получены при одном и том же режиме охлаждения.

Рентгенофазовый анализ аморфной ленты. Для оценки степени аморфности полученных образцов проводили рентгеноструктурный анализ лент. Исследование проводили на порошковом рентгеноструктурном дифрактометре RIGAKU Ultima IV. На первом этапе проводилось исследование образцов без нагрева. Для изучения выбирались образцы условия охлаждения, которых наиболее отличаются друг от друга. Полученные дифрактограммы изображены на рис. 3.19.

Исследование проводилось в интервале углов 5-100 градусов со скоростью 5 градусов в минуту. Исследовался наиболее медленно охлаждаемый внешний слой самого толстого участка ленты (толщина 40 мкм) и наиболее быстро охлаждаемый слой, соприкасавшийся с медным барабаном, для самого тонкого участка (толщина 28 мкм). Кроме того, для сравнения изучался слой ленты, соприкасавшийся с медным барабаном, для ленты толщиной 40 мкм. На рис. 3.19 приведены дифрактограммы для каждого отдельного случая.

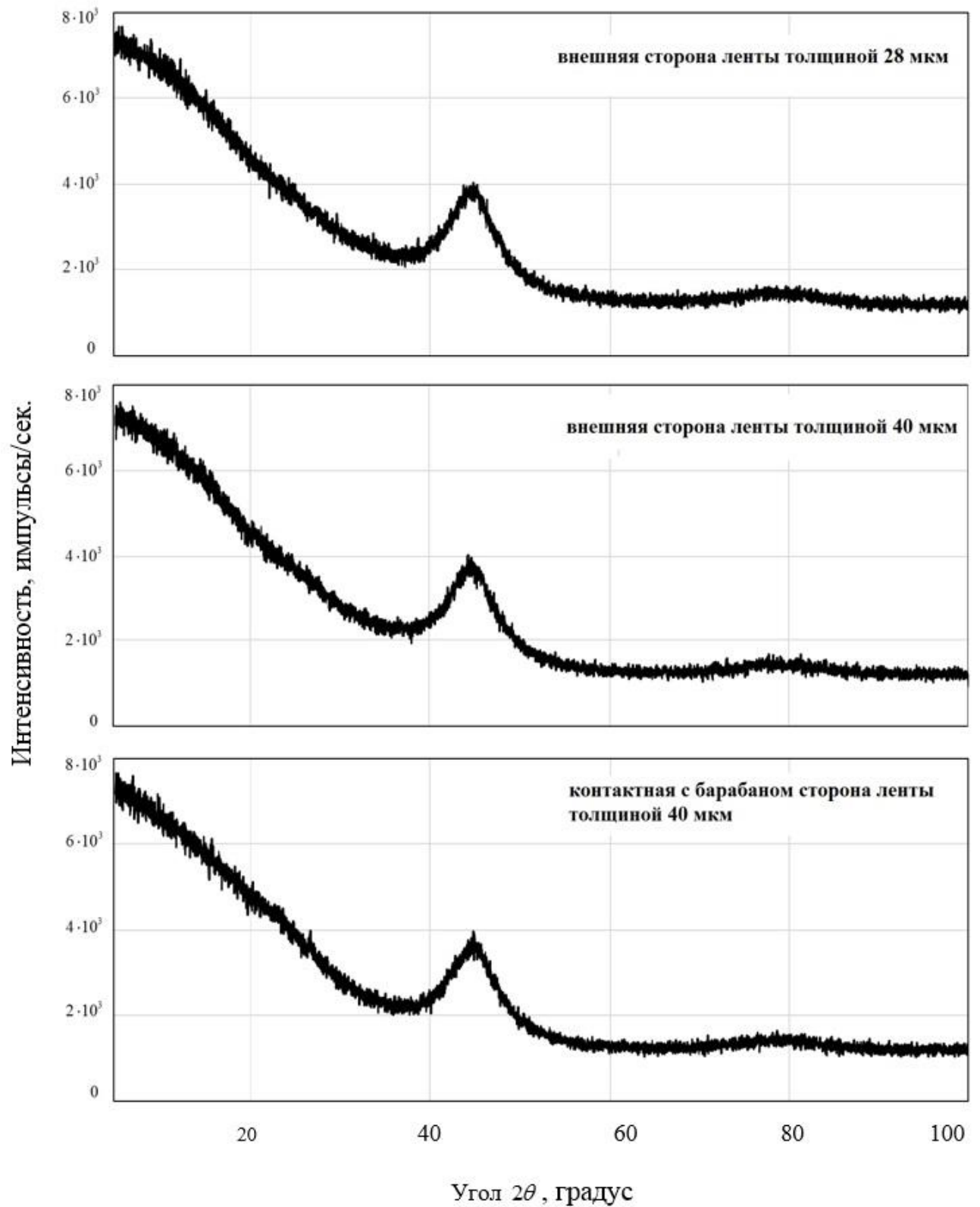


Рис. 3.19. Изменение дифракционного спектра аморфной ленты толщиной:

- 28 мкм (исследовалась внешняя сторона ленты);
- 40 мкм (исследовалась внешняя сторона ленты и сторона, контактирующая с барабаном)

Как видно из рисунка, полученные графики практически идентичны для всех исследуемых образцов. Кроме того, на дифрактограмме отсутствуют характерные пики, соответствующие кристаллической фазе [159-160]. Поэтому полученные образцы можно считать рентгеноаморфными, т.е. возможно в них присутствуют кристаллы, но они не могут быть выявлены примененным методом.

Дополнительно проводилось исследование ленты толщиной 28 мкм при постоянном нагреве с помощью печи Anton Paar. Нагрев шел со скоростью 10 К/мин до температуры 1175 К. Значение температуры в ленте имеет погрешность около ± 20 °С из-за деформации аморфных лент при их нагреве и существенном отличии их температур от регистрируемых температур нагревателя. Тем не менее, исследование позволило оценить последовательность кристаллизации на важных температурных интервалах.

На рис. 3.20 изображены дифрактограммы образцов при некоторых характерных значениях температуры. Дифрактограмма 1 соответствует температуре нагрева образца, равной примерно 600 К. На этой дифрактограмме выявляется гало и отсутствуют рефлексы от кристаллических фаз [72], т. е. образец можно считать рентгеноаморфным. Возможно в нем присутствуют кристаллы, размеры которых превышают $\sim (5-10)$ нм и которые не могут быть идентифицированы с помощью рентгеновской дифракции.

Полученный результат позволяет провести аналогию с приведенными выше результатами математического моделирования процесса охлаждения аморфной ленты на медном вращающемся барабане. За счет высокой скорости охлаждения температура 600 К достигается во всех слоях ленты через 10^{-4} с после попадания расплава на вращающийся барабан.

Дифрактограммы 2-5 отражают состояние процессов в ленте на начальном этапе кристаллизации. Дифрактограммы соответствуют нагреву ленты от температуры начала кристаллизации и выше. При проведении исследования при значительных температурах нагрева не удалось абсолютно точно определить значение температуры в ленте из-за деформации образца, характерной для аморфных лент. Между тем исследование позволило оценить закономерности кристаллизации на важных интервалах температуры.

Анализ дифрактограммы позволяет сделать вывод о совместном росте фаз Fe, Fe₂V и Fe₃V в указанных интервалах нагрева ленты. Полученные результаты соответствуют результатам, полученным другими исследователями [137, 160, 161]. Между тем необходимо отметить, что в ряде работ [162] были выявлены другие метастабильные фазы, в частности, фаза Fe₂₃V₆. Закономерности формирования этих фаз при получении аморфных лент требуют дальнейших дополнительных исследований.

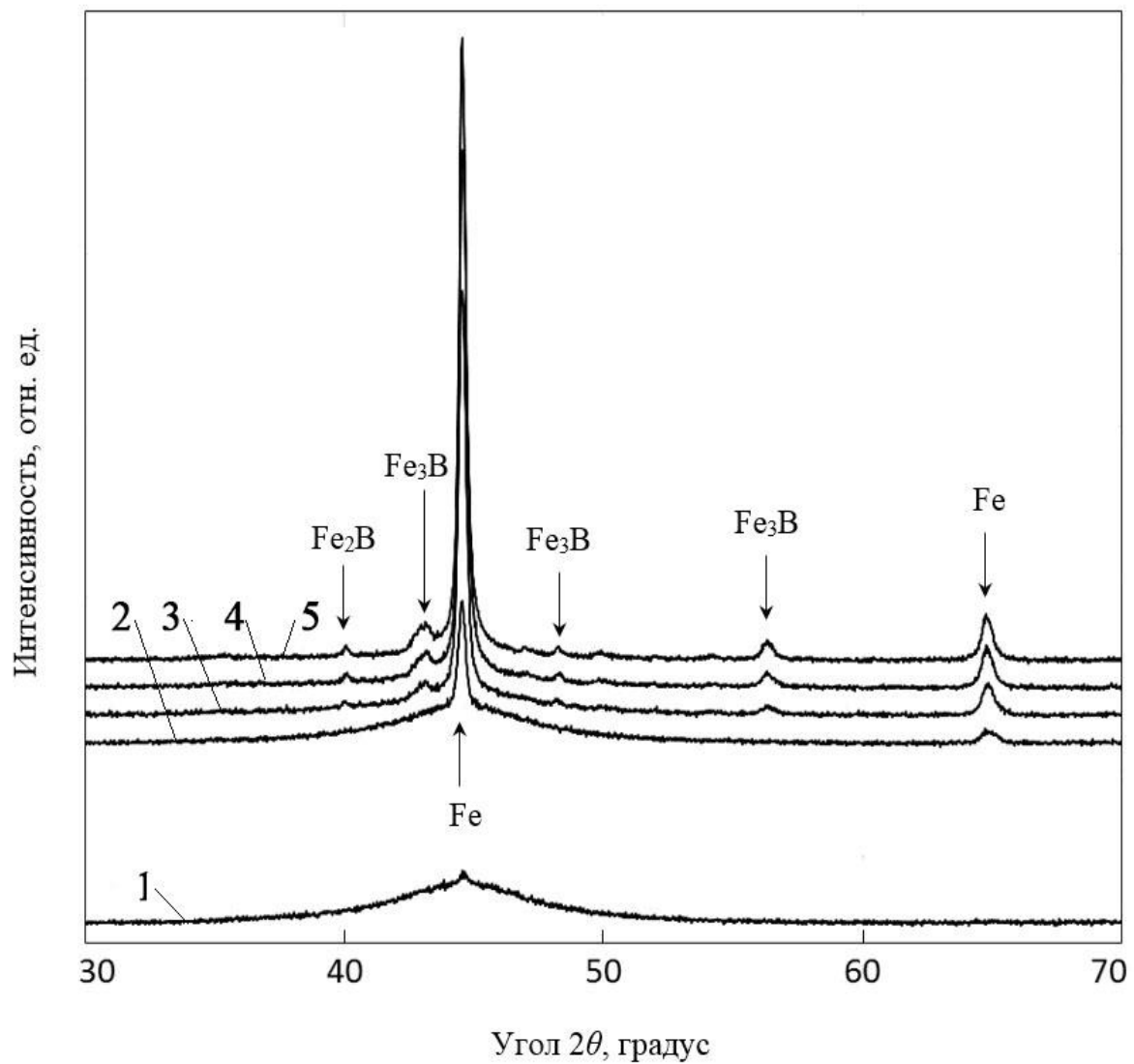


Рис. 3.20. Изменение дифракционного спектра ленты при температуре ленты около 600 К – дифрактограмма 1; в интервале температур 750 К-792 К – дифрактограммы 2-5.

Калориметрическое исследование аморфных лент различной толщины. Для исследования доли кристаллов в лентах проведены дополнительные калориметрические исследования. Изучались ленты толщиной 28, 34 и 38 мкм указанного выше состава. Измерение проводилось на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 «Jupiter». Масса навески каждого из образцов составляла около 30 мг, измерение проводилось в защитной атмосфере аргона, в тигле из Al_2O_3 . Для проведения исследования использовалась скорость нагрева 10 К/мин. Максимальная температура нагрева для скорости 10 К/мин составила 1273 К.

Результаты эксперимента представлены на рис. 3.21. Аналогичные результаты получены в исследованиях других авторов [160, 161]. На графике изображены зависимости теплового эффекта от температуры для лент различной толщины. Из графиков видно, что при температуре около 750 К начинается активная фаза кристаллизации лент всех размеров. Кристаллизация лент сопровождается резким тепловым эффектом. При температуре около 843 К заканчивается первый этап кристаллизации. Дальнейшая кристаллизация связана [160, 161] с разрушением метастабильной фазы Fe_3B .

Для дальнейшего анализа проводили сопоставление DSC-кривых для лент различной толщины. Из графика (рис. 3.21) следует, что кривые различаются на этапе нагрева до температуры кристаллизации. В процессе этапа кристаллизации пики повторяют форму друг друга. При сопоставлении площадей, занимаемых каждой из кривых, видна зависимость увеличения суммарного теплового эффекта с уменьшением толщины ленты. Такой результат хорошо объясняется расчетами предыдущего раздела. Ленты меньшей толщины содержат меньше кристаллов, и при их нагреве выделяется больше тепла, связанного с кристаллизацией.

Для количественной оценки полученного эффекта результаты эксперимента обрабатывались с использованием программного обеспечения Proteus. Количественной оценке теплового эффекта фазовых переходов предшествовало вычитание базовой линии, соответствующей интервалу в минимальных точках при протекании процесса. В качестве первой точки выбиралась температура начала отжига (373 К).

Задачей исследования было определение доли кристаллов в исходной ленте. В этой связи при выборе второй точки было важно исключить процессы, связанные с вторичными фазовыми переходами при нагреве в ленте. Поэтому в качестве второй точки выбиралась точка минимума, соответствующая окончанию первого этапа кристаллизации (843 К).

Соотношение тепловых эффектов между кривыми позволяет оценить изменение теплового эффекта при увеличении толщины ленты. По аналогии с работами [163, 164] изменение теплового эффекта можно считать равным изменению доли кристалличности ленты. В качестве базовой выбрана лента толщиной 28 мкм. Проведенный расчет показал, что

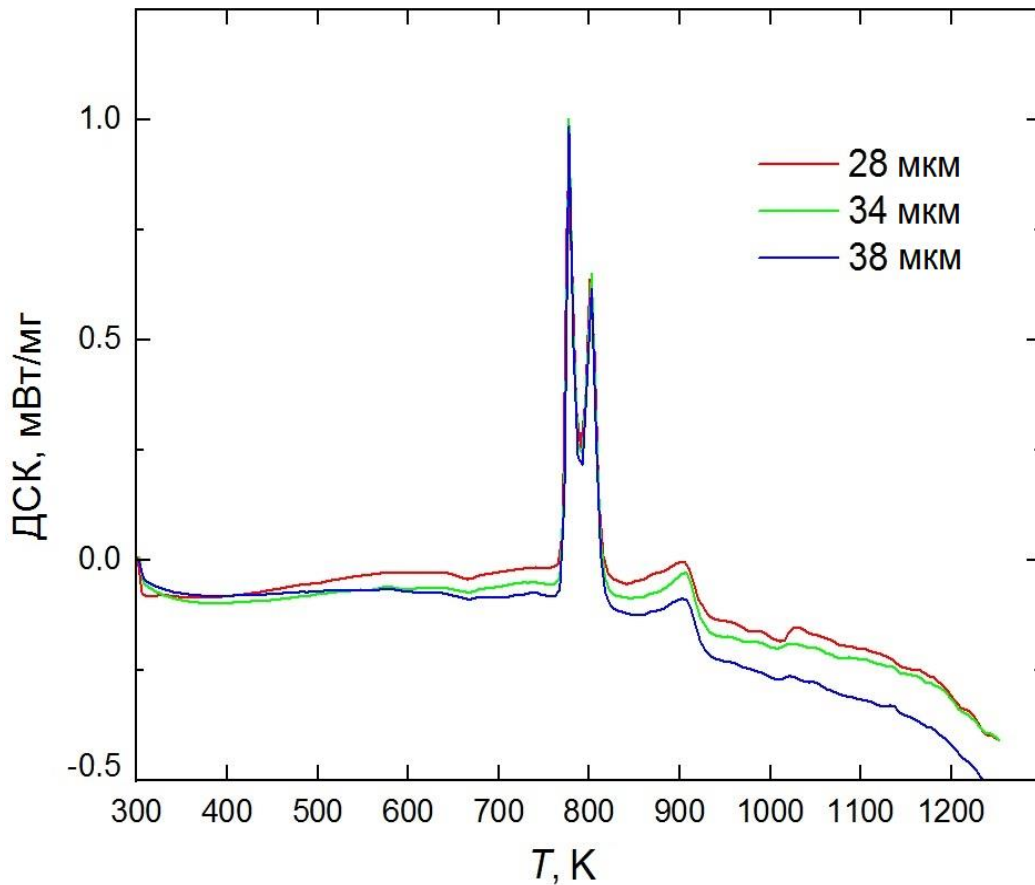


Рис. 3.21. Калориметрический анализ лент различной толщины.

изменение доли кристаллов в ленте 34 мкм относительно базовой составило 9,5%. Изменение доли кристаллов в ленте 38 мкм относительно базовой составило 12,5%.

Полученный результат не позволяет оценить количество кристаллов в ленте, но показывает изменение доли кристаллов при увеличении толщины ленты. На основе полученного результата можно утверждать, что исследуемые ленты имеют определенную долю кристаллической фазы.

Между тем такая оценка дает лишь обобщенное понимание процесса. Невозможно оценить, как изменяется доля кристаллов в различных слоях ленты. Кроме того, невозможно оценить фазовый состав образующейся кристаллической фазы. Поэтому для детального изучения закономерностей кристаллизации различных слоев ленты дополнительно проведены исследования на основе разработанной математической модели.

Расчет скорости роста кристаллов в переохлажденном расплаве. Учитывая рентгеноаморфность образцов, существенным преимуществом разработанной нами

математической модели является возможность оценить степень кристалличности получаемого материала. В этой связи разработанный подход приобретает важное практическое значение, поскольку экспериментально можно лишь оценить общие закономерности протекающих в переохлажденном расплаве процессов.

Для проведения расчетов использовалась методика, подробно описанная в предыдущей главе. Теплофизические характеристики сплава 1СР близки к изучаемому сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. Кроме того, как показывают последние исследования [165, 166], при кристаллизации сплава, указанного состава (таблица 3.6), образуются аналогичные сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ фазы: фазы Fe и Fe_2B , а также метастабильная фаза Fe_3B . Поэтому в целях эксперимента считаем вполне достаточным проведение расчетов для расплава эвтектического состава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$.

Одним из ключевых факторов, влияющим на результаты расчетов, является энергия активации диффузии железа в расплаве. Из-за отсутствия точных значений этого параметра для сплава исследуемого состава использовался следующий подход. Лента толщиной 28 мкм принималась эталонной. Считалось, что доля кристаллов в такой ленте приближается к нулю.

Для оценки степени кристалличности ввели критерий P [72]

$$P = \frac{N_{кр}}{N_0}, \quad (3.258)$$

где $N_{кр}$ – количество молекул в выбранном микрообъеме, которые после переохлаждения расплава перешли в образовавшиеся кристаллы; N_0 – исходное количество молекул в выбранном микрообъеме. Таким образом, в случае, если после охлаждения на медном барабане расплав закристаллизовался полностью, то $P = 1$; а если не образовалось ни одного зародыша, то $P = 0$; полученная лента аморфна. Предполагалось, что в нашем эталонном образце толщиной 28 мкм почти нет кристаллов, доля кристаллической фазы составляет около 0,1%. Проведенная серия расчетов в соответствии с разработанной моделью позволила выбрать значение энергии активации диффузии железа, при которой достигается указанная доля кристаллов. Выбранное значение энергии активации диффузии составляет 90 000 Дж/моль, что незначительно отличается от известных литературных значений, используемых для сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ [106, 145].

Тарированная таким образом математическая модель использовалась для проведения расчетов охлаждения расплава на медном вращающемся барабане для лент толщиной 28 – 40 мкм. Расчеты проводились на различном расстоянии от поверхности барабана с шагом 10% от толщины ленты (таблица 3.7).

Для каждого слоя ленты рассчитывалась доля кристаллов по формуле (3.258), а затем средняя доля кристаллов в ленте. Результаты расчетов изменения доли кристаллов P в различных слоях ленты толщиной 28 мкм в зависимости о времени отжига приведены на

рисунке 3.22. Из графика видно, что процесс роста кристаллов в ленте начинается с начала процесса охлаждения и заканчивается только через 10^{-4} секунды с начала его протекания. За это время все слои ленты успевают охладиться примерно до 400 К. Во время протекания процесса, кристаллизация различных слоев ленты проходит по-разному. Внутренние слои ленты у поверхности барабана остывают наиболее быстро. Поэтому слои ленты на расстоянии до 5,6 мкм от поверхности барабана не содержат значительной доли кристаллов (доля кристаллов в этих слоях ленты не превышает 0,1%). При удалении от поверхности барабана доля кристаллов увеличивается и достигает 0,14% на расстоянии 2,24 мкм. При дальнейшем приближении к внешней поверхности режим охлаждения существенно не изменяется. Указанный эффект виден из рисунка 3.12. Скорость охлаждения ленты существенно замедляется во внешних слоях ленты. Поэтому изменения доли кристаллов в этих слоях незначительны. Во внешнем слое ленты толщиной около 0,5 мкм доля кристаллической фазы практически не меняется.

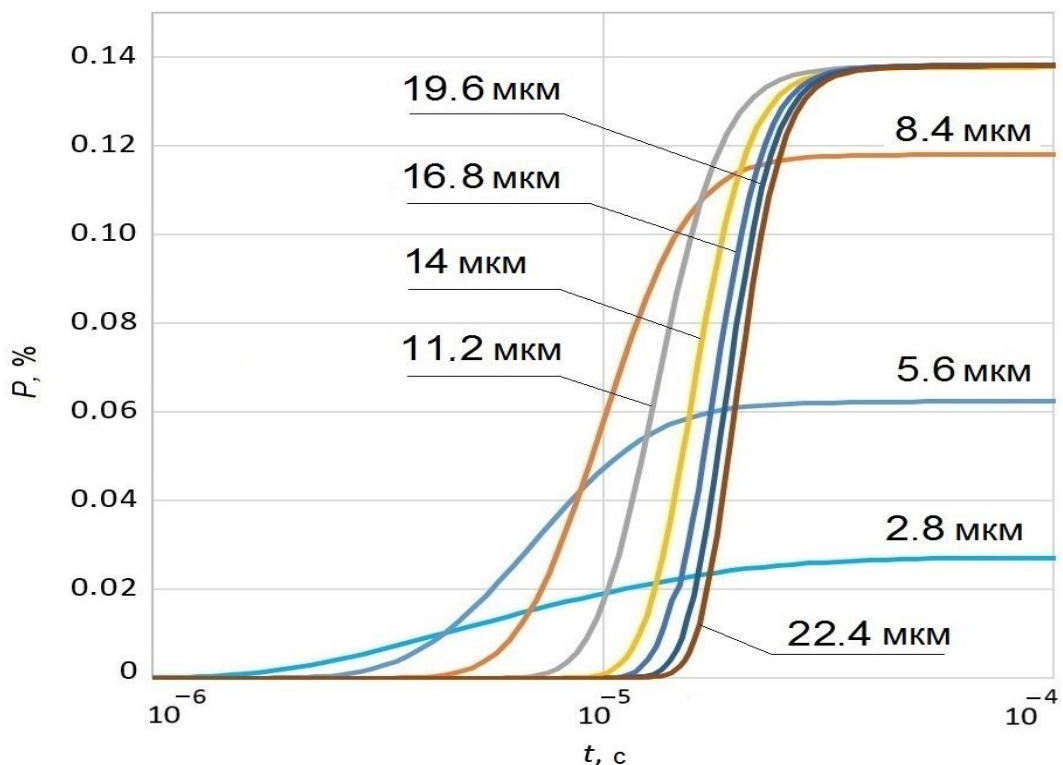


Рис. 3.22. Изменение доли кристаллов P в различных слоях ленты толщиной 28 мкм в зависимости от времени отжига. Расчет проводился для слоев ленты, находящихся на различных расстояниях от поверхности барабана

Таблица 3.7

Результаты расчета доли кристаллов в лентах сплава 1СР различной толщины

Толщина ленты, мкм		28	Толщина ленты, мкм		34	Толщина ленты, мкм		38	Толщина ленты, мкм		40
Расстояние от поверхности барабана		Доля кристаллов	Расстояние от поверхности барабана		Доля кристаллов	Расстояние от поверхности барабана		Доля кристаллов	Расстояние от поверхности барабана		Доля кристаллов
Доля толщины ленты	мкм		Доля толщины ленты	мкм		Доля толщины ленты	мкм		Доля толщины ленты	мкм	
0	0	0,00000	0	0	0,00000	0	0	0,00000	0	0	0,00000
0,1	2,8	0,00011	0,1	3,4	0,00021	0,1	3,8	0,00027	0,1	4	0,00031
0,2	5,6	0,00062	0,2	6,8	0,00128	0,2	7,6	0,00241	0,2	8	0,00292
0,3	8,4	0,00118	0,3	10,2	0,00270	0,3	11,4	0,00479	0,3	12	0,00606
0,4	11,2	0,00138	0,4	13,6	0,00339	0,4	15,2	0,00554	0,4	16	0,00710
0,5	14	0,00138	0,5	17	0,00350	0,5	19	0,00552	0,5	20	0,00714
0,6	16,8	0,00138	0,6	20,4	0,00331	0,6	22,8	0,00562	0,6	24	0,00722
0,7	19,6	0,00138	0,7	23,8	0,00342	0,7	26,6	0,00559	0,7	28	0,00748
0,8	22,4	0,00138	0,8	27,2	0,00336	0,8	30,4	0,00564	0,8	32	0,00718
0,9	25,2	0,00139	0,9	30,6	0,00328	0,9	34,2	0,00555	0,9	36	0,00699
Средняя доля кристаллов:		0,00102	Средняя доля кристаллов:		0,00244	Средняя доля кристаллов:		0,00409	Средняя доля кристаллов:		0,00524
Базовый образец			Прирост доли кристаллов к базовому образцу:		0,00142	Прирост доли кристаллов к базовому образцу:		0,00307	Прирост доли кристаллов к базовому образцу:		0,00422

Дополнительно вычислялся прирост доли кристаллов в лентах разной толщины относительно базового образца минимальной толщиной 28 мкм (таблица 3.7). Результаты расчетов подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа. С увеличением толщины ленты средняя доля кристаллов в ленте существенно увеличивается с $P = 0,001$ (лента толщиной 28 мкм) до $P = 0,004$ (лента толщиной 40 мкм). Между тем даже при таком росте лента сохраняет свою рентгеноаморфность. Как видно из таблицы, даже во внешних слоях ленты (0,9 толщины ленты толщиной 40 мкм) доля кристаллов не превышает 1% ($P = 0,00699$).

Увеличение доли кристаллов в ленте толщиной 34 мкм по сравнению с лентой толщиной 28 мкм составило около 14%. Как указано выше результат калориметрического эксперимента составил 9,5%, что в целом подтверждает результаты расчета. Таким образом, разработанная методика подтверждает эффективность совместного использования методов математического моделирования и экспериментальных исследований для изучения доли кристаллов в различных слоях ленты.

Следуя разработанной методике, проведены дополнительные расчеты охлаждения для лент различной толщины. Для сравнения закономерностей протекания процессов кристаллизации во времени проводились расчеты для медленно охлаждаемого слоя ленты (слой на расстоянии 90% толщины ленты, отмеренной от поверхности барабана) для каждого из изучаемых образцов.

На рисунке 3.23 представлен график изменения доли кристаллов P в ленте в зависимости от времени для ленты толщиной 28, 34, 38 и 40 мкм. На графике изображен узкий временной интервал (10^{-5} – 10^{-4} секунд), в который, как было ранее описано, имеет место частичная кристаллизация ленты. Как видно из графика, изменение степени кристаллизации ленты соответствуют выявленным закономерностям образования кристаллов различных фаз. За счет более интенсивного охлаждения ленты толщиной 28 мкм процесс кристаллизации останавливается раньше, чем в лентах большей толщины. Доля кристаллов в ленте толщиной 28 мкм более чем 5 раз меньше, чем в ленте толщиной 40 мкм. Таким образом, изменения процесса, направленные на уменьшение толщины ленты, являются важным фактором, влияющим на уменьшение доли кристаллов во внешних слоях ленты.

Проведенные результаты расчетов соответствуют результатам исследований на эту тему [102-104, 106, 119, 129, 155-157, 159-161]. Преимуществом разработанной методики является описание взаимосвязанных процессов, учитывающих температурные изменения в ленте, процессы образования и роста зародышей с учетом влияния локально-неравновесных эффектов. Проведенные расчеты учитывают особенности процесса для установки «Сириус» Ашинского металлургического завода. Поэтому полученная модель и разработанный комплекс программ

предложены заводу в качестве инструмента моделирования особенностей протекания физического процесса.

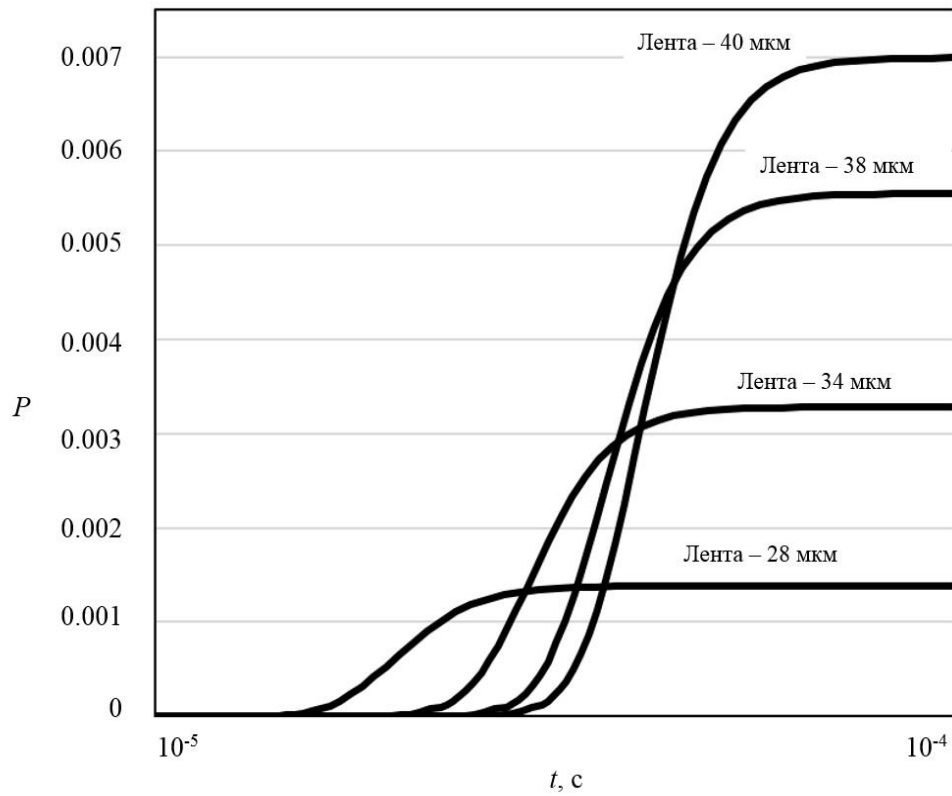


Рис. 3.23. Изменение доли кристаллов P в ленте в зависимости от времени для лент различной толщины. Расчет проводился для слоя, находящегося на расстоянии 90% толщины ленты от поверхности барабана

Заключение к главе 3

1. Разработанная теория роста кристаллов в многокомпонентных расплавах применена к описанию двух ключевых типов высокотемпературной кристаллизации в металлических системах. Рассмотрен процесс роста зародышей в твердом растворе и в эвтектическом расплаве. В обоих случаях получено комплексное описание роста кристаллов с учетом тепловых и диффузионных эффектов, а также нелинейных эффектов на границе раздела кристалл-расплав, обусловленных локальным отклонением от равновесия. В обоих случаях проведены расчеты для реальных систем, изучено влияние эффектов захвата примеси на рост кристаллов. Проведены расчеты кристаллизации ленты в рамках технологического процесса охлаждения расплава на медном вращающемся барабане.

2. Рост зародышей из многокомпонентного раствора смещения.

2.1. Получены выражения роста зародыша для случая локального равновесия и для локально-неравновесных условий. Сопоставление полученных выражений позволяет получить количественную оценку влияния локально-неравновесных эффектов на рост кристаллов.

2.2. Полученная теория применена к процессу роста кристаллов при отжиге аморфных лент сплава Finemet. Развиваемый подход применен к расчету роста нанокристаллов α -Fe(Si) при отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Результаты расчета сопоставлены с результатами эксперимента по первичной кристаллизации сплава. Показано, что концентрация железа у поверхности растущего кристалла несущественно отклоняется от равновесных значений. С другой стороны, атомы кремния захватываются фронтом кристаллизации, концентрация кремния у поверхности растущего нанокристалла значительно отклоняется от равновесных значений.

3. Рост кристаллов из многокомпонентного эвтектического расплава.

3.1. Разработана математическая модель и проведены практические расчеты кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава. Математическая модель учитывает закономерности образования и диффузионного роста кристаллов совместно с ростом локально-неравновесных кристаллов за счет эффекта «захвата примеси» в произвольном эвтектическом расплаве.

3.2. Проведенные расчеты для расплава состава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ показали, что в переохлажденном расплаве наблюдается одновременное зарождение и взаимный рост фаз Fe и Fe_2B с метастабильной фазой Fe_3B . Исследование показало, что скорость роста околоритических кристаллов фазы Fe_3B превышает скорость роста кристаллов Fe и Fe_2B . Для кристаллов Fe_3B

наблюдается эффект бездиффузионного роста, когда быстро растущая поверхность кристаллов Fe_3B захватывает атомы бора, что объясняет известные результаты экспериментов.

3.3. На основе разработанной теории построен аналог равновесной диаграммы состояния для переохлажденного расплава Fe-B , учитывающий как локально-равновесный рост кристаллов, так и рост локально-неравновесной фазы. Полученная диаграмма позволяет прогнозировать значения концентрации компонентов у поверхности растущих кристаллов как для кристаллов Fe и Fe_2B , у которых соблюдается условие локального равновесия на поверхности, так и для кристаллов Fe_3B , рост которых обусловлен эффектом бездиффузионного роста.

4. Затвердевание переохлажденного эвтектического расплава при разливке на медный вращающийся барабан.

4.1. Разработанная математическая модель роста кристаллов из многокомпонентного эвтектического расплава применена к процессу получения аморфных лент на медном вращающемся барабане. Для этого дополнительно разработана математическая модель распределения температуры по сечению охлаждаемой на барабане ленты. Режим охлаждения расплава выбран в соответствии с реальным процессом охлаждения на установке «Сириус» Ашинского металлургического завода.

4.2. Проведен комплексный анализ изменения температуры и степени кристаллизации получаемой ленты на различном расстоянии от поверхности барабана в зависимости от времени протекания процесса разливки. Изучены закономерности роста кристаллов Fe и Fe_2B , а также метастабильных кристаллов Fe_3B в различных слоях ленты. Исследованы особенности кристаллизации в зависимости от изменения интенсивности охлаждения расплава.

4.3. Результаты расчета проверены в рамках эксперимента. Эксперимент проводился на Ашинском металлургическом заводе на установке разливки на медный вращающийся барабан «Сириус». Из полученной аморфной ленты сплава 1СР отобраны образцы различной толщины. Проведены рентгеноструктурные и калориметрические исследования образцов, оценено изменение доли кристаллов в ленте в зависимости от ее толщины. Полученные результаты соответствуют результатам расчетов по математической модели для лент соответствующей толщины. Полученные результаты позволяют оценить изменение доли кристаллов в различных слоях ленты в зависимости от ее толщины.

4. Направления развития разработанной теории роста кристаллов.

Применение теории для описания физико-химических процессов в многокомпонентных системах

4.1. Общие рассуждения

В предыдущих разделах продемонстрировано применение разработанной вариационной теории для исследования кристаллизации металлических расплавов. Как было показано, теория позволяет удачно описать случаи отклонения от локального равновесия, позволяет решать задачи нелинейной неравновесной термодинамики применительно к системе зародыш – многокомпонентный расплав. Поэтому полученную теорию можно рассматривать как метод обобщенного описания процессов роста кристаллов как при условии соблюдения локального равновесия у поверхности растущего зародыша, так и при отклонении от равновесных условий. Такой подход позволяет применить теорию для исследования различных материалов, в частности, для исследования аморфных металлических сплавов.

Между тем преимущества теории не ограничиваются возможностью решения только таких задач. Существенной проблемой современных теоретических методов исследования часто становится сложность выбора правильных допущений, позволяющих описать физический процесс без требуемой потери точности. В этом смысле использование разработанного подхода позволяет задать дополнительное ограничение «степени свободы», наложив на систему взаимосвязанных физико-химических уравнений протекания процесса дополнительное вариационное условие, обусловленное закономерностями протекания процессов в системе. Таким образом, рассматривая систему с различных уровней детализации, можно упростить ее описание, не применяя эмпирический подход.

При этом разработанная теория может быть применена для различных задач, связанных с ростом частиц новой фазы из многокомпонентных расплавов. К примеру, в исследовании [167] было описано применение разработанного вариационного метода для высокоэнтропийных сплавов. Отдельное применение теории для сложных химических реакций представлено в работе [168].

В данном разделе мы рассмотрим пример применения полученной теории для систем, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдаются процессы, связанные с перемещением вакансий. Указанная проблема является важной задачей, к примеру, при исследовании протекания процессов в многокомпонентных металлических оксидах. В таких системах важное влияние на диффузионные процессы оказывают перемещения анионных

вакансий. Термодинамическое описание многокомпонентных оксидов требует особого подхода, энергия системы должна учитывать влияние дополнительного фактора, обусловленного наличием вакансий [169]. Кроме того, усложняются кинетические зависимости. Наличие вакансий создает дополнительный способ перемещения атомов, наряду с междоузельной диффузией проявляется вакансионная диффузия. Поэтому применение нашей теории, ориентированной на решение нестандартных задач неравновесной термодинамики, в данном случае обосновано, даст возможность получить удобные уравнения для расчета роста кристаллов в многокомпонентном сплаве с учетом перемещения вакансий.

4.2. Построение термодинамической теории роста зародыша в многокомпонентном расплаве с учетом перемещения вакансий

Важно отметить, что проводимые исследования [170-175], в том числе работы по химии несовершенных кристаллов [176-184], предлагают различные подходы теоретического описания процессов с учетом влияния перемещения вакансий. Проводятся теоретические и экспериментальные исследования влияния вакансий на диффузионные процессы [185-195]. Разработаны математические модели, включающие эмпирические зависимости влияния перемещения вакансий на коэффициенты диффузии [185, 186, 188], что не позволяет изучить закономерности протекания процессов. Необходимо выделить работу [197], представляющую последовательный термодинамический подход для описания процесса перемещения вакансий.

Между тем целью настоящего исследования является комплексное исследование роста кристаллов из многокомпонентного расплава с учетом влияния различных факторов. Поэтому для описания задачи будет использована наша методика, объединяющая подробное описание системы методами неравновесной термодинамики и разработанную вариационную теорию, позволяющую получить уравнения роста кристаллов в удобном для практических расчетов виде. Будет дано общее термодинамическое описание для системы кристалл – многокомпонентный расплав, с учетом протекания в системе тепловых и диффузионных процессов, а также процессов перемещения вакансий. Учитывая также и практическую важность исследования, будут записаны уравнения роста кристалла применительно к конкретному физико-химическому процессу. При этом будет сохранена общность выводов, что позволит использовать нашу теорию как методику проведения расчетов для различных систем.

В качестве практического предмета исследования будем рассматривать процесс роста кристалла при карботермическом твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах [170-175]. Задача имеет важное практическое значение для исследования закономерностей твердофазного восстановления руд. При этом экспериментальные исследования весьма затруднены. Многокомпонентный состав руд, высокая скорость восстановления, малый размер образующихся кристаллов железа не позволяют провести прямые экспериментальные исследования роста кристаллов в динамике. Экспериментальные исследования позволяют получить лишь макро-закономерности протекающих процессов [187-193]. К примеру, на текущий момент исследователям удалось получить общие эмпирические зависимости параметров диффузии компонентов в руде в зависимости от условий восстановления и состава руды [187-193], но при этом изучение закономерности роста отдельного кристалла железа остается весьма сложной задачей. На основе экспериментальных результатов можно лишь косвенно оценить закономерности роста. В этом смысле

прослеживается граница применимости существующих экспериментальных методов исследований. Для более полного понимания закономерностей процессов восстановления требуется теоретический подход, позволяющий сопоставить результаты эксперимента с получаемыми теоретическими зависимостями. В рамках исследования будет разработана математическую модель, позволяющая прогнозировать протекание процессов роста кристаллов при различных условиях.

4.2.1. Локальные уравнения балансов внутренней энергии, вакансий и энтропии для зародыша и исходной оксидной фазы. На первом этапе проведем общие рассуждения для исходной металлической системы, состоящей из k компонентов, массы которых обозначим символами m_1, \dots, m_k .

Кроме того, будем учитывать изменение количества вакансий Z в системе и поток вакансий J_Z . Здесь мы не определяем природу вакансий, стремясь получить максимально общее описание системы. Кроме того, будем считать, что в этой исходной фазе имеется Z вакансий. Тогда в соответствии с классическим подходом [169], свободная энергия Гиббса системы является функцией температуры T , давления P , масс компонентов m_1, \dots, m_k и количества вакансий Z :

$$G = G(T, P, m_1, \dots, m_k, Z).$$

Соответственно мы можем записать [31]

$$dg = -sdT + vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dc_i + g_Z dz, \quad (4.1)$$

где T – температура, P – давление, s и v – соответственно удельные энтропия и объем, μ_i и c_i – химический потенциал и концентрация i -ого компонента, z – удельное количество вакансий, $g_Z = \frac{\partial G}{\partial z}$ – парциальная свободная энергия Гиббса, обусловленная наличием вакансий в исходной системе. Последний член выражения определяет вклад, связанный изменением количества вакансий в системе [169].

Кроме того, нам понадобится выражение для удельной внутренней энергии [31]

$$du = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^k \mu_i dc_i + g_Z dz. \quad (4.2)$$

Для дальнейшего термодинамического описания нашей системы методами неравновесной термодинамики необходимо записать локальные физико-химические уравнения. Выводы

уравнений, связанные с балансом вакансий, для такой системы выполнены впервые и будут приведены подробно. Методика построения остальных локальных уравнений детально рассмотрена в ряде работ [27, 38, 40], поэтому мы приведем лишь окончательные уравнения.

Уравнение балансов вакансий. Выделим произвольный микрообъем в рассматриваемой системе. Для произвольного микрообъема изменение количества вакансий составит $\int_V \frac{\partial \rho z}{\partial t} dV$, где ρ – плотность системы. С другой стороны, поток вакансий на поверхность микрообъема равен

$$-\int_F \rho z \bar{n} \bar{w}_z dF = -\int_V \operatorname{div} \bar{J}_z^0 dV,$$

где \bar{w}_z и $\bar{J}_z^0 = \rho z \bar{w}_z$ – скорость и плотность потока вакансий, \bar{n} – радиус-вектор. Объединяя эти выражения и используя формулу Остроградского-Гаусса, получим

$$\frac{\partial \rho z}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{J}_z^0 = 0. \quad (4.3)$$

Теперь рассмотрим поток вакансий по отношению к потоку среды

$$\bar{J}_z = \rho z (\bar{w}_z - \bar{w}),$$

где \bar{w} – скорость центра масс материальной точки. Подставляя это выражение в (4.3) и учитывая зависимость

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + \bar{w} \cdot \operatorname{grad} y$$

полных и частных производных произвольной скалярной величины y , получим

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{J}_z. \quad (4.4)$$

Дополним наши выводы уравнениями неразрывности [27, 38, 40]

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{J}_i, \quad (4.5)$$

где \bar{J}_i – плотность диффузионного потока i -ого компонента, а также уравнением баланса внутренней энергии [27, 40]

$$\left(\frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} \right) = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{J}_u, \quad (4.6)$$

где \bar{J}_u – поток внутренней энергии.

Уравнения балансов энтропии. Объединим сделанные выводы. Воспользовавшись выражением (4.2) для внутренней энергии и уравнениями (4.4–4.6), получим

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_u + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i \operatorname{div} \bar{J}_i + g_z \frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_z. \quad (4.7)$$

Для дальнейших выводов дополним известное уравнение плотности теплового потока посредством теплопроводности [27, 38, 40] членом, связанным с потоком вакансий:

$$\bar{J}_q = \bar{J}_u - \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i - h_z \bar{J}_z, \quad (4.8)$$

где h_i – парциальная энтальпия i -ого компонента, $h_z = \frac{\partial H}{\partial Z}$ – парциальная энтальпия, обусловленная наличием вакансий в исходной системе. Таким образом, из потока внутренней энергии \bar{J}_u исключается перенос тепла $\sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i$, обусловленный диффузионным переносом массы, и поток тепла $h_z \bar{J}_z$, связанный с потоком вакансий.

Учитывая (4.8), в соответствии с подходом неравновесной термодинамики [27, 38, 40] перепишем (4.7) в виде

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \bar{J}_s + \sigma, \quad (4.9)$$

где

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \left(\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k \bar{J}_i (h_i - \mu_i) + \bar{J}_z (h_z - g_z) \right), \quad (4.10)$$

$$\sigma = \bar{J}_q \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i \operatorname{grad} \frac{1}{T} + h_z \bar{J}_z \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^k \bar{J}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \bar{J}_z \operatorname{grad} \frac{g_z}{T}.$$

Последнее выражение можно переписать в более удобной форме [27, 38, 40]

$$\sigma = \bar{J}_q \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i [\operatorname{grad} \mu_i]_T - \frac{1}{T} \bar{J}_z [\operatorname{grad} g_z]_T. \quad (4.11)$$

4.2.2. Глобальные физико-химические уравнения системы зародыш-исходная фаза.

Для дальнейшего практического применения теории будем рассматривать практический случай восстановления железа при добавлении в руду твёрдого углерода [194, 195]. Порошок углерода добавляется в исходную руду. При нагреве руды за счет наличия включений углерода запускается механизм перемещения анионных вакансий кислорода. Наличие анионных вакансий увеличивает скорость диффузии атомов железа, что создает возможность образования кристаллов железа в исходной твердой фазе. Частицы углерода в исходной матрице имеют сложную форму и размещение. Для понимания протекающих процессов твердофазного восстановления важно изучить влияние расстояния от частицы углерода до поверхности растущего кристалла железа.

Представим схематически процесс роста частицы железа (рис. 4.1), которую для простоты будем считать сферической. В исходной многокомпонентной фазе Ψ (в руде) растет зародыш фазы Φ (кристалл железа). Фазы Ψ и Φ разделены фазовой границей F^Φ . Рост фазы Φ происходит за счет диффузионного потока железа J_{Fe} . Для оценки влияния углерода на рост одного зародыша будем упрощенно считать, что частицы углерода представляет собой фазу Υ , отделенную от фазы Ψ сплошной неподвижной границей раздела фаз F^Υ (рис. 4.1). Обмен массой с внешней средой будет определяться диффузионным потоком J_o .

Для упрощения будем считать, что фазовые границы имеют сферическую форму и выполняются условия сферической симметрии всех параметров системы относительно центра зародыша фазы железа.

Получим выражение для изменения количества вакансий в нашем объеме V^Ψ за счет перехода вакансий через поверхность F^Υ . С одной стороны, скорость изменения количества вакансий в объеме V^Ψ за счет потока вакансий через границу F^Υ равна $I_Z^\Upsilon F^\Upsilon$, где I_Z^Υ – скорость образования вакансий на единице площади поверхности F^Υ . С другой стороны, скорость изменения количества вакансий в объеме V^Ψ равна

$$\frac{d}{dt} \int_{V^\Psi} \rho^\Psi z^\Psi dV.$$

Приравнявая эти выражения, применяя формулу Остроградского-Гаусса, а также учитывая (4.3) и допущение о равномерности распределения потоков вдоль фазовых границ, получим на границе Υ

$$J_Z^{0\Psi\Upsilon} = -I_Z^\Upsilon, \quad (4.12)$$

где $J_Z^{0\Psi\Upsilon}$ – плотность потока вакансий из фазы Ψ в фазу Υ .

По аналогии с плотностью диффузионного потока можно говорить о плотности потока вакансий по отношению к потоку среды. Объединяя (4.12) и выражение

$$\bar{J}_Z = \rho z (\bar{w}_Z - \bar{w}),$$

получим в скалярном виде

$$J_Z^{\Psi\Upsilon} = -z^\Psi J_Z^{0\Psi\Upsilon} - I_Z^\Upsilon, \quad (4.13)$$

где $\bar{J}_Z^{0\Psi\Upsilon} = \rho \bar{w}$ – плотность потока среды на границе раздела из фазы Ψ в фазу Υ .

Рассуждая подобным образом, можно записать выражение для потока вакансий через поверхность раздела из фазы Υ .

$$J_Z^{\Upsilon\Psi} = J_Z^{0\Upsilon\Psi} - z^\Upsilon J_Z^{0\Upsilon\Psi} = -z^\Upsilon J_Z^{0\Upsilon\Psi} - I_Z^\Upsilon. \quad (4.14)$$

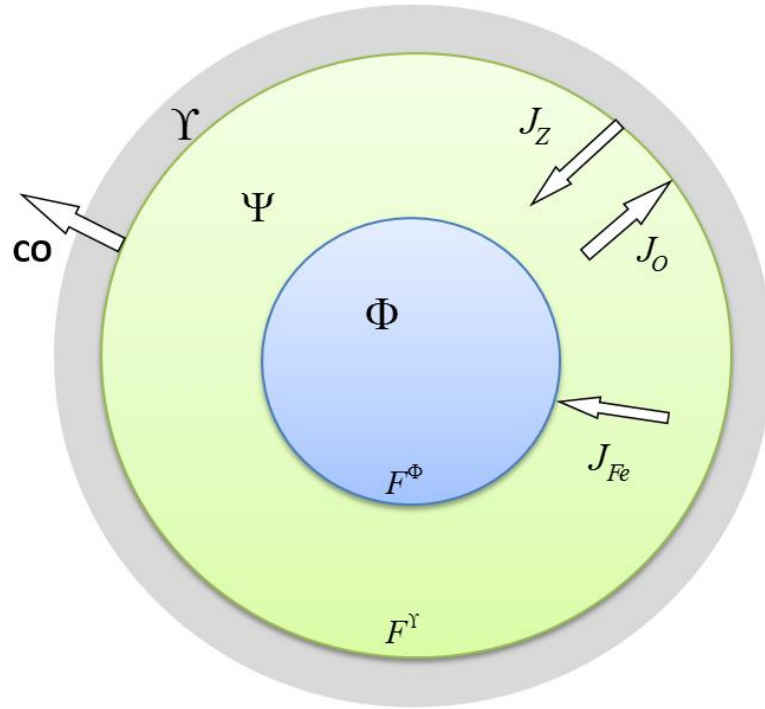


Рис. 4.1. Схематическое изображение фазового объема.

Проводя аналогичные рассуждения для балансов масс компонентов, можно получить выражения для изменения массы i -ого компонента нашего объема за счет диффузии через границы раздела фаз. При этом нужно учитывать подвижность фазовой границы Φ и неподвижность границы Υ . Методика построения балансовых уравнений для системы зародыш – исходный расплав приведена в работах [27, 38, 40, 139]. Кроме того, мы в общем виде записали такие выражения для многокомпонентной системы в разделе 2. Продолжая аналогичные рассуждения для рассматриваемой системы, можно записать выражения для каждой из фаз.

Для фазовой границы Φ :

$$J^{0\Psi\Phi} = \rho^\Psi w_{F^\Phi} - M_{Fe} I_{Fe}^\Phi, \quad J^{0\Phi\Psi} = \rho^\Phi w_{F^\Phi} - M_{Fe} I_{Fe}^\Phi. \quad (4.15)$$

$$J_{Fe}^{\Psi\Phi} = M_{Fe} I_{Fe}^\Phi (c_{Fe}^\Psi - 1). \quad (4.16)$$

При этом важно отметить, что поскольку фаза Φ состоит только из атомов железа, то речь идет о самодиффузии железа.

Для фазовой границы Υ :

$$J^{0\Psi\Upsilon} = -M_O I_O^\Upsilon, \quad J^{0\Upsilon\Psi} = -M_O I_O^\Upsilon. \quad (4.17)$$

$$J_O^{\Psi\Upsilon} = M_O I_O^\Upsilon (c_O^\Psi - 1), \quad J_O^{\Upsilon\Psi} = M_O I_O^\Upsilon (c_O^\Upsilon - 1). \quad (4.18)$$

Далее, учитывая выражение (4.17), можно упростить выражения (4.13) и (4.14) для потока вакансий

$$J_Z^{\Psi\Upsilon} = z^\Psi M_O I_O^\Upsilon - I_Z^\Upsilon, \quad J_Z^{\Upsilon\Psi} = z^\Upsilon M_O I_O^\Upsilon - I_Z^\Upsilon. \quad (4.19)$$

Глобальные уравнения баланса энтропии. Теперь запишем уравнение баланса энтропии в целом для нашего объема V^Ψ [27, 38, 40, 196]

$$\frac{dS^\Psi}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V^\Psi} \rho^\Psi s^\Psi dV = \int_{V^\Psi} \frac{\partial(\rho^\Psi s^\Psi)}{\partial t} dV + \int_{F^\Phi} \rho s \bar{w}_{F^\Phi} \cdot \bar{n}_{F^\Phi} dF + \int_{F^\Upsilon} \rho s \bar{w}_{F^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{F^\Upsilon} dF.$$

Далее последовательно применим к нашему уравнению выражение для произвольной дифференцируемой локальной величины [27, 38, 40]

$$\rho \frac{dy}{dt} = \frac{\partial(y\rho)}{\partial t} + \text{div}(y\rho \bar{w}),$$

теорему Остроградского-Гаусса и выражение (4.9)

$$\begin{aligned} \frac{dS^\Psi}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{V^\Psi} \rho^\Psi s^\Psi dV = \int_{V^\Psi} \frac{\partial(\rho^\Psi s^\Psi)}{\partial t} dV + \int_{F^\Phi} \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Phi} \cdot \bar{n}_{F^\Phi} dF + \int_{F^\Upsilon} \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{F^\Upsilon} dF = \\ &= \int_{V^\Psi} \rho^\Psi \frac{ds^\Psi}{dt} dV - \int_{V^\Psi} \text{div}(\rho^\Psi s^\Psi \bar{w}) dV + \int_{F^\Phi} \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Phi} \cdot \bar{n}_{F^\Phi} dF + \int_{F^\Upsilon} \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{F^\Upsilon} dF = \\ &= - \int_{V^\Psi} \text{div} \bar{J}_S dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV - \int_{V^\Psi} \text{div}(\rho^\Psi s^\Psi \bar{w}) dV + \int_{F^\Phi} \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Phi} \cdot \bar{n}_{F^\Phi} dF + \int_{F^\Upsilon} \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{F^\Upsilon} dF = \\ &= \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV - \int_{F^\Phi} (\bar{J}_S^\Phi + \rho^\Psi s^\Psi \bar{w} - \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Phi}) \cdot \bar{n}_{F^\Phi} dF - \int_{F^\Upsilon} (\bar{J}_S^\Upsilon + \rho^\Psi s^\Psi \bar{w} - \rho^\Psi s^\Psi \bar{w}_{F^\Upsilon}) \cdot \bar{n}_{F^\Upsilon} dF = \\ &= \int_{V^\Upsilon} \sigma^\Psi dV - \int_{F^\Phi} (J_S^\Phi + s^\Psi J^{0\Phi} - \rho^\Psi s^\Psi w_{F^\Phi}) dF - \int_{F^\Upsilon} (J_S^\Upsilon + s^\Psi J^{0\Upsilon} - \rho^\Psi s^\Psi w_{F^\Upsilon}) dF. \end{aligned}$$

Учитывая неподвижность внешней фазовой границы, упростим выражение

$$\frac{dS^\Psi}{dt} = \int_{V^\Upsilon} \sigma^\Psi dV - \int_{F^\Phi} (J_S^\Phi + s^\Psi J^{0\Phi} - \rho^\Psi s^\Psi w_{F^\Phi}) dF - \int_{F^\Upsilon} (J_S^\Upsilon + s^\Psi J^{0\Upsilon}) dF. \quad (4.20)$$

Наша система описывает межфазовый переход компонентов. Поэтому в нашем случае, приведенные в уравнении потоки являются разностями потоков из объема V^Ψ и потоков в объем V^Ψ , т.е. $J_S^\Phi = J_S^{\Psi\Phi} - J_S^{\Phi\Psi}$, $J_S^\Upsilon = J_S^{\Psi\Upsilon} - J_S^{\Upsilon\Psi}$. В соответствии с методикой [38, 40, 197]

применяя к полученному уравнению выражения (4.1), (4.10), (4.17-4.19), а также выражение $g^\Psi = h^\Psi - s^\Psi T$, преобразуем второе подынтегральное выражение

$$J_s^\Psi + s^\Psi J^{0\Psi} = \frac{1}{T} \left(J_q^{\Psi\Psi} - J_q^{\Psi\Psi} - I_o^\Psi \Delta H_o^\Psi - I_z^\Psi \Delta H_z^\Psi + I_o^\Psi A_o^\Psi + I_z^\Psi A_z^\Psi \right), \quad (4.21)$$

где

$$\Delta H_o^\Psi = M_o \left(h_o^\Psi - h_o^\Psi \right),$$

$$\Delta H_z^\Psi = h_z^\Psi - h_z^\Psi,$$

$$A_o^\Psi = M_o \left(\mu_o^\Psi - \mu_o^\Psi \right),$$

$$A_z^\Psi = g_z^\Psi - g_z^\Psi.$$

Поскольку количество тепла, образуемого на границе раздела фаз, равно разности тепловых потоков, то можно записать [38, 40, 180]

$$J_q^{\Psi\Psi} - J_q^{\Psi\Psi} + I_o^\Psi \Delta H_o^\Psi + I_z^\Psi \Delta H_z^\Psi = 0. \quad (4.22)$$

Тогда, подставляя (4.22) в (4.21), получим

$$J_s^\Psi + s^\Psi J^{0\Psi} = \frac{1}{T} \left(I_o^\Psi A_o^\Psi + I_z^\Psi A_z^\Psi \right). \quad (4.23)$$

Подобным образом запишем выражение для первого интеграла (4.20)

$$J_s^\Phi + s^\Psi J^{0\Phi} - \rho^\Psi s^\Psi w_{F^\Phi} = \frac{1}{T} I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi. \quad (4.24)$$

Подставляя (4.23) и (4.24) в (4.20), окончательно получим уравнение баланса энтропии

$$\frac{dS^\Psi}{dt} = \int_{V^s} \sigma^\Psi dV - \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF - \int_{F^\Psi} \frac{1}{T} \left(I_o^\Psi A_o^\Psi + I_z^\Psi A_z^\Psi \right) dF. \quad (4.25)$$

Таким образом, проведено новое физико-химическое описание твердофазного восстановления в многокомпонентной системе, учитывающее тепловые и диффузионные процессы, а также процессы перемещения анионных вакансий. Примененный комплексный подход позволяет исследовать перемещение вакансий, изменение концентрации компонентов, температуры в любой части системы.

Полученные выражения с определенными допущениями могут быть преобразованы с использованием методов линейной неравновесной термодинамики. Такое преобразование позволит получить выражения удобные для математического моделирования протекания процесса. В данной работе мы используем альтернативный метод, к полученным выражениям будет применена разработанная вариационная теория, что даст возможность продемонстрировать удобство применения теории к новому классу задач. На основе

построенной математическую модели будет разработана компьютерная программа и проведены практические расчеты роста кристаллов.

4.2.3. Применение разработанной вариационной теории. Теория роста кристалла в многокомпонентном расплаве с учетом перемещения анионных вакансий. В предыдущих разделах получена система уравнений, описывающая процессы твердофазного восстановления железа. Решение приведенной системы уравнений является весьма нетривиальной задачей, требующей применения численных методов. Поэтому важной задачей практических исследований является получение удобных простых уравнений, применимых для практических расчетов. В этом смысле, используя наш метод, мы сопоставляем макро-закономерности роста с термодинамическим описанием системы, тем самым упрощаем полученные уравнения. Проводя аналогии с исследованиями теоретической механики, мы как будто ограничиваем степень свободы наших термодинамических уравнений. При этом учитываем закономерности роста зародыша, не вводя дополнительные ограничения, как допущение о линейности зависимостей в методе Онсагера [27-30].

Рассмотрим еще раз нашу систему (рис. 4.1), включающую фазу растущего зародыша Φ , фазу исходного сплава Ψ . Фаза Ψ имеет неподвижную фазовую границу с фазой углерода Υ . Фазы Φ и Ψ имеют сферическую форму. При этом для упрощения мы приняли допущение о сферической симметрии системы относительно центра зародыша фазы Φ .

Следуя логике рассуждений раздела 2, производство энтропии нашей системы можно представить, как функционал $P = P(R, \dot{R}, t)$, зависящий от радиуса R зародыша железа (фаза Φ), скорости изменения радиуса по времени \dot{R} и собственно времени t . Тогда в соответствии с выводами Раздела 1 можем записать [135, 181]

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (4.26)$$

С другой стороны, рассматривая совокупность термодинамических процессов, происходящих в системе зародыш – расплав, запишем выражение для производства энтропии. Ранее мы получили выражение (4.25) для фазы Ψ . Дополним это выражение вкладом в производство энтропии процессов в фазе Φ . Будем учитывать, что в нашем практическом случае фаза Φ является однокомпонентной, состоит только из атомов железа. В этой фазе отсутствуют процессы, связанные с перемещением атомов и вакансий. Поэтому изменение производства энтропии будет определяться только вкладом тепловых процессов. Тогда с

учетом (4.25) в целом для рассматриваемой системы зародыш (фаза Φ) – исходная фаза Ψ можно записать

$$P = \frac{dS}{dt} = \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF + \int_{F^\Gamma} \frac{1}{T} (I_o^\Gamma A_o^\Gamma + I_z^\Gamma A_z^\Gamma) dF, \quad (4.27)$$

где, с учетом (4.11)

$$\sigma^\Phi = \bar{J}_q^\Phi \operatorname{grad} \frac{1}{T}, \quad (4.28)$$

$$\sigma^\Psi = \bar{J}_q^\Psi \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i^\Psi [\operatorname{grad} \mu_i^\Psi]_T - \frac{1}{T} \bar{J}_Z^\Psi [\operatorname{grad} g_Z^\Psi]_T. \quad (4.29)$$

Для преобразования выражения (4.26) найдем значение частной производной от производства энтропии по скорости изменения радиуса зародыша $\frac{\partial P}{\partial \dot{R}}$. Как видно из выражения

(4.11), величины σ^Φ и σ^Ψ характеризуют состояние фаз Φ и Ψ не зависят от скорости изменения радиуса. Поэтому первые два интеграла обращаются в нуль. Более подробно доказательство этого утверждения и обсуждение зависимости входящих в (4.29) величин от радиуса и скорости изменения радиуса зародыша приведено в главе 2. Учитывая эти рассуждения, запишем

$$\frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Gamma} \frac{1}{T} (I_o^\Gamma A_o^\Gamma + I_z^\Gamma A_z^\Gamma) dF. \quad (4.30)$$

Учитывая независимость A_{Fe}^Φ и T от \dot{R} , а также независимость второго члена от \dot{R} из-за неподвижности внешней поверхности фазы Ψ , окончательно получим

$$\frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = \int_{F^\Phi} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \frac{\partial I_{Fe}^\Phi}{\partial \dot{R}} dF. \quad (4.31)$$

Учитывая сферическую симметрию, найдем выражение для производной по времени

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = \frac{d}{dt} \int_{F^\Phi} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \frac{\partial I_{Fe}^\Phi}{\partial \dot{R}} dF = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \frac{\partial I_{Fe}^\Phi}{\partial \dot{R}} \right). \quad (4.32)$$

Для дальнейших выводов запишем выражение баланса масс для нашего зародыша. С одной стороны, изменение массы определяется выражением

$$\frac{dm^\Phi}{dt} = M_{Fe} I_{Fe}^\Phi F^\Phi. \quad (4.33)$$

С другой стороны,

$$\frac{dm^\Phi}{dt} = \rho^\Phi \dot{R} F^\Phi. \quad (4.34)$$

Следовательно,

$$I_{Fe}^\Phi = \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} \dot{R}. \quad (4.35)$$

Тогда,

$$\frac{\partial I_{Fe}^\Phi}{\partial R} = 0, \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial I_{Fe}^\Phi}{\partial \dot{R}} = \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}}. \quad (4.37)$$

Подставляя (4.37) в (4.32), с учетом (4.35) получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} &= 4\pi \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} \frac{d}{dt} \left(R^2 \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \right) = 4\pi \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} \left[2R\dot{R} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} + R^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \right) \right] = \\ &= 4\pi \left[2RI_{Fe}^\Phi \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} + \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} R^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Теперь найдем значение частной производной от производства энтропии по радиусу зародыша $\frac{\partial P}{\partial R}$. Используем (4.27)

$$\frac{\partial P}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF + \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Gamma} \frac{1}{T} (I_o^\Gamma A_o^\Gamma + I_z^\Gamma A_z^\Gamma) dF. \quad (4.39)$$

Преобразуем полученное выражение по частям.

1. Рассмотрим первую и вторую частные производные выражения (4.39). Используя логику преобразований, изложенных в разделе 2 (2.14-2.15), запишем

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV = 4\pi R^2 \left[\sigma^\Phi - \sigma^\Psi \right]_{r=R}. \quad (4.40)$$

Таким образом, значение производной получено при внешнем условии $r = R$. Далее воспользуемся формулами (4.28) и (4.29)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV &= \\ &= 4\pi R^2 \left[\left(\bar{J}_q^\Phi - \bar{J}_q^\Psi \right) \text{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i^\Psi \left[\text{grad} \mu_i^\Psi \right]_T + \frac{1}{T} \bar{J}_z^\Psi \left[\text{grad} g_z^\Psi \right]_T \right]_{r=R}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Упростим полученное выражение. Разность тепловых потоков на границе зародыша определяет интенсивность выделения тепла на границе [27, 38, 40]

$$\bar{J}_q^\Psi - \bar{J}_q^\Phi + \bar{n}_F I_{Fe}^\Phi \Delta H_{Fe} = 0, \quad (4.42)$$

где ΔH_{Fe} – мольная энтальпия образования железа на границе раздела. Перепишем (4.41)

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV = \\
& = 4\pi R^2 \left[-\frac{\bar{n}_F I_{Fe}^\Phi}{T} \Delta H_{Fe} \text{grad } T + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i^\Psi [\text{grad } \mu_i^\Psi]_T + \frac{\bar{J}_Z^\Psi}{T} [\text{grad } g_Z^\Psi]_T \right]_{r=R}.
\end{aligned} \quad (4.43)$$

Далее преобразуем выражение $[\text{grad } \mu_i^\Psi]_T$ [27, 38, 40]. Имеем

$$\mu_i^\Psi = \mu_i^\Psi(T, P, c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi, z).$$

Поэтому можно записать

$$[\text{grad } \mu_i^\Psi]_T = \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial P} \text{grad } P + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial c_j^\Psi} \text{grad } c_j^\Psi + \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial z} \text{grad } z.$$

Принимая допущение о постоянстве давления и пренебрегая перекрестными эффектами $\frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial z} = 0$, получаем

$$[\text{grad } \mu_i^\Psi]_T = \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial c_j^\Psi} \text{grad } c_j^\Psi. \quad (4.44)$$

По аналогии преобразуем выражение $[\text{grad } g_Z^\Psi]_T$. Имеем

$$g_Z^\Psi = g_Z^\Psi(T, P, c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi, z)$$

Соответственно можем записать

$$[\text{grad } g_Z^\Psi]_T = \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial P} \text{grad } P + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial c_j^\Psi} \text{grad } c_j^\Psi + \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial z} \text{grad } z.$$

Принимая допущение о постоянстве давления и пренебрегая перекрестными эффектами $\sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial c_j^\Psi} = 0$, получаем

$$[\text{grad } g_Z^\Psi]_T = \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial z} \text{grad } z. \quad (4.45)$$

Учитывая сферическую симметрию системы, преобразуем выражения (4.44) и (4.45) к скалярной форме

$$[\text{grad } \mu_i^\Psi]_T = \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial c_j^\Psi} \frac{\partial c_j^\Psi}{\partial r}; [\text{grad } g_Z^\Psi]_T = \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r}. \quad (4.46)$$

Учитывая независимость концентраций компонентов, верно

$$[\text{grad } \mu_i^\Psi]_T = \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}; [\text{grad } g_Z^\Psi]_T = \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial r}. \quad (4.47)$$

Подставляя (4.47) в (4.43), окончательно получим

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV = 4\pi R^2 \left[-\frac{I_{Fe}^\Phi \Delta H_{Fe}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_{i=1}^k \frac{J_i^\Psi}{T} \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} + \frac{J_Z^\Psi}{T} \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (4.48)$$

2. Рассмотрим третью производную выражения (4.39)

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF. \quad (4.49)$$

Поскольку I_{Fe}^Φ не зависит от радиуса (4.37) и может быть вынесено за знак интеграла, то (4.49) можно переписать в виде

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} dF. \quad (4.50)$$

Далее, учитывая выражение для сродства перехода компонентов из исходной фазы в зародыш

$$A_{Fe}^\Phi = M_{Fe} (\mu_{Fe}^\Psi - \mu_{Fe}^\Phi),$$

можно записать (4.50) в виде

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = -M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{\mu_{Fe}^\Phi}{T} dF + M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} dF. \quad (4.51)$$

Для оценки полного потока вещества в объем Ψ будем учитывать поток через внешнюю границу F^Υ . Добавим и вычтем интеграл по внешней поверхности

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \left[-\int_{F^\Phi} \frac{\mu_{Fe}^\Phi}{T} dF + \int_{F^\Upsilon} \frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} dF + \int_{F^\Upsilon} \frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} dF - \int_{F^\Upsilon} \frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} dF \right]. \quad (4.52)$$

Выражение, записанное в такой форме, позволяет применить формулу Остроградского-Гаусса. Перепишем (4.52) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF &= -M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \operatorname{div} \left(\frac{\mu_{Fe}^\Phi}{T} \bar{n} \right) dV + M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \operatorname{div} \left(\frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} \bar{n} \right) dV - \\ &- M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Upsilon} \frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} dF. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Поскольку внешняя поверхность F^Υ является неподвижной, то интеграл в последнем слагаемом не зависит от радиуса R , последний член обращается в нуль

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = -M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Phi} \operatorname{div} \left(\frac{\mu_{Fe}^\Phi}{T} \bar{n} \right) dV + M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial R} \int_{V^\Psi} \operatorname{div} \left(\frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} \bar{n} \right) dV. \quad (4.54)$$

Учитывая сферическую симметрию и используя формулу Ньютона-Лейбница, перепишем

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = -4\pi M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{r^2 \mu_{Fe}^\Phi}{T} \right]_{r=R} + 4\pi M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{r^2 \mu_{Fe}^\Psi}{T} \right]_{r=R}. \quad (4.55)$$

Преобразуя с учетом выражения для сродства, получим

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = 8\pi R \frac{I_{Fe}^\Phi}{T} A_{Fe}^\Phi - 4\pi R^2 M_{Fe} I_{Fe}^\Phi \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\mu_{Fe}^\Phi}{T} - \frac{\partial}{\partial r} \frac{\mu_{Fe}^\Psi}{T} \right). \quad (4.56)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF = 8\pi R \frac{I_{Fe}^\Phi}{T} A_{Fe}^\Phi + 4\pi R^2 I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T}. \quad (4.57)$$

3. Последний член (4.39) равен нулю, поскольку внешняя поверхность F^Ψ неподвижна и подынтегральное выражение не зависит от радиуса R .

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Psi} \frac{1}{T} (I_O^\Psi A_O^\Psi + I_Z^\Psi A_Z^\Psi) dF = 0, \quad (4.58)$$

Окончательно, объединяя (4.39), (4.48), (4.57) и (4.58), запишем

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi \left[-R^2 \frac{I_{Fe}^\Phi \Delta H_{Fe}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r} + R^2 \sum_{i=1}^k \frac{J_i^\Psi}{T} \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} + R^2 \frac{J_Z^\Psi}{T} \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial r} + 2R I_{Fe}^\Phi \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} + R^2 I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \right]. \quad (4.59)$$

Подставляя (4.38) и (4.59) в (4.26), получим

$$\frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \right) + I \frac{\Delta H}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_{i=1}^k \frac{J_i^\Psi}{T} \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} - \frac{J_Z^\Psi}{T} \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial r} - I_{Fe}^\Phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T} = 0. \quad (4.60)$$

или

$$I_{Fe}^\Phi = \frac{\sum_{i=1}^k J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} + J_Z^\Psi \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial r} - T \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_{Fe}^\Phi}{T} \right)}{\frac{\Delta H}{T} \frac{\partial T}{\partial r} - T \frac{\partial}{\partial r} \frac{A_{Fe}^\Phi}{T}}. \quad (4.61)$$

Для упрощения рассмотрим случай, когда тепловые эффекты на поверхности не оказывают существенного влияния на рост зародыша $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$ и $\frac{dT}{dt} = 0$. Тогда

$$I_{Fe}^\Phi = \frac{\sum_{i=1}^k J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} + J_Z^\Psi \frac{\partial g_Z^\Psi}{\partial r} - \frac{\rho^\Phi}{M_{Fe}} \frac{dA_{Fe}^\Phi}{dt}}{-\frac{\partial A_{Fe}^\Phi}{\partial r}}. \quad (4.62)$$

В главе 2 подробно рассматривалось влияние локально-неравновесных эффектов на рост зародыша. Было показано, что при бездиффузионном ускоренном росте кристалла значительное влияние на скорость роста оказывает последний член в числителе, характеризующий нелинейные эффекты. В рассматриваемом нами случае при твердофазном восстановлении железа скорость роста кристаллов происходит очень медленно. Поэтому можно предположить, что рост кристалла лимитируется подводом компонентов из исходной фазы и у поверхности

растущего кристалла устанавливается локальное равновесие. Тогда для упрощения можно считать, что $A_{Fe}^{\Phi} = 0$ и, соответственно, $\frac{dA_{Fe}^{\Phi}}{dt} = 0$. Тогда получим

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{\sum_{i=1}^k J_i^{\Psi} \frac{\partial \mu_i^{\Psi}}{\partial r} + J_Z^{\Psi} \frac{\partial g_Z^{\Psi}}{\partial r}}{-M_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}^{\Phi}}{\partial r} - \frac{\partial \mu_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} \right)}. \quad (4.63)$$

Учитывая постоянство концентрации железа в фазе Φ , можно записать

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{\sum_{i=1}^k J_i^{\Psi} \frac{\partial \mu_i^{\Psi}}{\partial r} + J_Z^{\Psi} \frac{\partial g_Z^{\Psi}}{\partial r}}{M_{Fe} \frac{\partial \mu_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}. \quad (4.63)$$

Учитывая, что диффузионные потоки линейно зависимы, запишем

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{\sum_{i=1}^{k-1} J_i^S \left(\frac{\partial \mu_i^{\Psi}}{\partial r} - \frac{\partial \mu_k^{\Psi}}{\partial r} \right) + J_Z^{\Psi} \frac{\partial g_Z^{\Psi}}{\partial r}}{M_{Fe} \frac{\partial \mu_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}. \quad (4.64)$$

Несмотря на видимую простоту, полученное выражение имеет важное значение для исследования задач роста кристаллов с учетом перемещения вакансий. В настоящее время влияние перемещения вакансий на диффузионные процессы часто оценивается с использованием эмпирических зависимостей [186-187]. Выражение (4.64) получено путем общего описания системы кристалл – многокомпонентный расплав, тем самым мы получили не только практический инструмент для проведения расчетов конкретных систем, но и общую закономерность, характеризующую такие процессы.

Для демонстрации применения разработанной теории в следующем разделе мы проведем практические исследования конкретной многокомпонентной системы.

Для совершенствования современных технологий твердофазного восстановления железа из руды необходимо детальное исследование закономерностей роста кристаллов с учетом технологических условий протекания процесса. Последние работы по изучению процессов карботермического твердофазного восстановления разных металлов в комплексных оксидах показали, что металлическая фаза может формироваться не на поверхности, а в объёме оксидной фазы на значительном удалении от процессов на поверхности [170-175]. Было доказано, что наличие углеродной фазы запускает процесс переноса вакансий и способствует росту кристаллов железа. В этой связи важной задачей исследования твердофазного восстановления является исследование закономерностей роста отдельного кристалла.

Соответственно может быть применена физико-математическая модель, представленная в предыдущих разделах.

4.2.4. Выражение для вычисления коэффициента диффузии железа. Будем рассматривать процесс нагрева руды с включениями углерода. Важной задачей последних исследований [185-193] является определение коэффициента диффузии железа с учетом перемещения вакансий.

Для построения математической модели используем полученные выражения, при этом сделаем допущения, соответствующие исследуемому процессу. Используем уравнение (4.64) для описания роста кристалла железа. Существенное влияние на рост зародыша оказывают диффузионные потоки железа и кислорода, поэтому влиянием диффузионных потоков других компонентов можно пренебречь

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{J_{Fe}^{\Psi} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{\partial \mu_O^{\Psi}}{\partial r} \right) + J_Z^{\Psi} \frac{\partial g_Z^{\Psi}}{\partial r}}{M_{Fe} \frac{\partial \mu_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}. \quad (4.65)$$

Кроме того, для упрощения воспользуемся известными выражениями для химических потенциалов компонентов [31]

$$\mu_{Fe}^{\Psi} = \mu_{Fe}^{0\Psi} + R_G T \ln a_{Fe}^{\Psi}, \quad (4.66)$$

$$\mu_O^{\Psi} = \mu_O^{0\Psi} + R_G T \ln a_O^{\Psi}, \quad (4.67)$$

где a_{Fe}^{Ψ} и a_O^{Ψ} – активности компонентов. Далее воспользуемся статистико-термодинамическим подходом, впервые предложенным Вагнером и Шоттки [169]. В соответствии с этим подходом парциальная свободная энергия Гиббса, обусловленная наличием вакансий в исходной системе, может быть представлена в виде

$$g_Z^{\Psi} = \Delta H_Z - T \Delta S_Z + g_Z^{0\Psi} + R_G T \ln X_Z, \quad (4.68)$$

где ΔS_Z – изменение конфигурационной энтропии, ΔH_Z – энтальпия образования вакансий,

$X_Z = \frac{z}{z+n}$ – концентрация вакансий, n – удельное количество атомов. Тогда выражение (4.65)

можно записать в виде

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{J_{Fe}^{\Psi} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right) + J_Z^{\Psi} \frac{1}{X_Z} \frac{\partial X_Z}{\partial r}}{M_{Fe} \frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}. \quad (4.69)$$

Важно отметить, что при рассмотрении системы без учета вакансионных потоков выражение (4.69) приняло бы вид

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{J_{Fe}^{\Psi} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right)}{M_{Fe} \frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}. \quad (4.70)$$

Между тем выражение (4.70) может учитывать и вакансионные потоки, если бы мы изначально приняли, что суммарный диффузионный поток J_{Fe}^{Σ} включает в себя поток железа, связанный с диффузией без учета влияния вакансий, и дополнительный поток, оказывающий влияние на диффузию железа. Тогда, сравнивая (4.69) и (4.70), можно записать

$$J_{Fe}^{\Sigma} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right) = J_{Fe}^{\Psi} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right) + J_Z^{\Psi} \frac{1}{X_Z} \frac{\partial X_Z}{\partial r} \quad (4.71)$$

или

$$J_{Fe}^{\Sigma} = J_{Fe}^{\Psi} + J_Z^{\Psi} \frac{1}{X_Z} \frac{\partial X_Z}{\partial r} \left/ \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right) \right. \quad (4.72)$$

Для дальнейших выводов запишем выражения Фика для каждого из потоков (4.72)

$$J_{Fe}^{\Sigma} = -\rho^{\Psi} D_{Fe}^{\Sigma} \frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}, \quad (4.73)$$

$$J_{Fe}^{\Psi} = -\rho^{\Psi} D_{Fe}^{\Psi} \frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}, \quad (4.74)$$

$$J_Z^{\Psi} = -\rho^{\Psi} D_Z^{\Psi} \frac{\partial X_Z}{\partial r}, \quad (4.75)$$

где D_{Fe}^{Σ} – коэффициент диффузии железа в рассматриваемой системе, D_{Fe}^{Ψ} – коэффициент диффузии железа при отсутствии вакансий и D_Z^{Ψ} – коэффициент диффузии вакансий.

Применим уравнения Фика (4.73-4.75) к уравнению (4.72)

$$D_{Fe}^{\Sigma} = D_{Fe}^{\Psi} + D_Z^{\Psi} \frac{1}{X_Z} \left(\frac{\partial X_Z}{\partial r} \right)^2 \left/ \left[\frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right) \right] \right. \quad (4.76)$$

В дальнейшем для проведения практических расчетов дополнительно упростим выражение (4.76), для этого воспользуемся стационарным решением уравнения диффузии

$$\frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} = \frac{c_{Fe}^{\Psi} - c_{Fe_F}^{\Psi}}{R}, \quad (4.77)$$

$$\frac{\partial c_O^{\Psi}}{\partial r} = \frac{c_O^{\Psi} - c_{O_F}^{\Psi}}{R}, \quad (4.78)$$

$$\frac{\partial X_Z}{\partial r} = \frac{X_Z - X_{ZF}}{R}, \quad (4.79)$$

где c_{Fe}^Ψ , c_O^Ψ и X_Z – соответственно концентрации компонентов и вакансий на некотором расстоянии от поверхности растущего зародыша. Значения этих величин будем принимать равным средним значениям в системе. Величины $c_{Fe_F}^\Psi$, $c_{O_F}^\Psi$ и X_{ZF} – соответственно концентрации компонентов и вакансий на поверхности растущего зародыша.

Кроме того, воспользуемся теорией идеальных растворов, будем считать активности железа и кислорода примерно равными соответствующим концентрациям. Тогда, учитывая принятые допущения, перепишем (4.76)

$$D_{Fe}^\Sigma = D_{Fe}^\Psi + D_Z^\Psi \frac{1}{z} (X_Z - X_{ZF})^2 \left/ \left[(c_{Fe}^\Psi - c_{Fe_F}^\Psi) \left(\frac{c_{O_F}^\Psi}{c_O^\Psi} - \frac{c_{Fe_F}^\Psi}{c_{Fe}^\Psi} \right) \right] \right. \quad (4.80)$$

Очевидно, что изменение концентрации вакансий связано с изменением концентрации кислорода. Для упрощения будем считать эту связь линейной, тогда

$$D_{Fe}^\Sigma = D_{Fe}^\Psi + D_Z^\Psi k^2 (c_O^\Psi - c_{O_F}^\Psi)^2 \left/ \left[(c_{Fe}^\Psi - c_{Fe_F}^\Psi) \left(\frac{c_{O_F}^\Psi}{c_O^\Psi} - \frac{c_{Fe_F}^\Psi}{c_{Fe}^\Psi} \right) \right] \right., \quad (4.81)$$

где k – коэффициент пропорциональности, $X_Z - X_{ZF} = k(c_O^\Psi - c_{O_F}^\Psi)$.

Учитывая наше допущение о несущественном влиянии диффузионных потоков компонентов, отличных от железа и кислорода, можно записать $c_{Fe}^\Psi - c_{Fe_F}^\Psi = c_{O_F}^\Psi - c_O^\Psi$, тогда (4.81) можно еще упростить

$$D_{Fe}^\Sigma = D_{Fe}^\Psi - D_Z^\Psi k^2 (c_O^\Psi - c_{O_F}^\Psi) \left/ \left(\frac{c_{O_F}^\Psi}{c_O^\Psi} - \frac{c_{Fe_F}^\Psi}{c_{Fe}^\Psi} \right) \right., \quad (4.82)$$

Учитывая также выражения для коэффициентов диффузии

$$D_{Fe}^\Psi = D_{Fe}^{0\Psi} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Fe}}{RT}\right), \quad (4.83)$$

$$D_Z^\Psi = D_Z^{0\Psi} \exp\left(-\frac{\Delta H_Z}{RT}\right), \quad (4.84)$$

где D^0 – коэффициент диффузии железа и ΔH – энергия активации диффузии, можно записать (4.82) в виде

$$D_{Fe}^\Sigma = D_{Fe}^{0\Psi} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Fe}}{RT}\right) - D_Z^{0\Psi} \exp\left(-\frac{\Delta H_Z}{RT}\right) k^2 (c_O^\Psi - c_{O_F}^\Psi) \left/ \left(\frac{c_{O_F}^\Psi}{c_O^\Psi} - \frac{c_{Fe_F}^\Psi}{c_{Fe}^\Psi} \right) \right. \quad (4.85)$$

Таким образом, мы получили новое выражение для вычисления коэффициента диффузии, применимое для практических расчетов. Выражение (4.85) получено из общих теоретических

выводов. Важно отметить, что такая запись коррелирует с известным эмпирическим выражением [186]

$$D_{Fe}^{\Sigma} = D_{Fe[I]}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_I}{RT}\right) f_O^{-2/3} + D_{Fe[V]}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_V}{RT}\right) f_O^{2/3}, \quad (4.86)$$

где первый член связан с диффузией железа через междоузлия, а второй с диффузией железа через вакансии (соответствующие D_{Fe}^0 – коэффициент диффузии железа и ΔH – энергия активации диффузии), f_O – летучесть кислорода. Для определения эмпирических членов проводится статистическая обработка результатов экспериментов [188]. Важным фактором, влияющим на расчет коэффициента диффузии, является летучесть кислорода, позволяющая оценить влияние атмосферы печи. Между тем такой подход подчеркивает ограниченность метода поскольку формула будет неприменима к нашему случаю, когда процесс переноса вакансий обеспечивается добавлением порошка углерода в исследуемый образец. В этом смысле наша формула (4.85) имеет более общий вид. Первый член нашего выражения отражает вклад в коэффициент диффузии, обусловленный диффузией железа, не связанной с перемещением вакансий. Второй член характеризует увеличение коэффициента диффузии за счет перемещения вакансий.

4.2.5. Математическая модель роста кристалла железа. Для построения математической модели роста кристалла железа используем полученные выражения, при этом сделаем допущения, соответствующие исследуемому процессу.

Найдем выражение для скорости роста кристалла железа. Воспользуемся выражением (4.70)

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{J_{Fe}^{\Sigma} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} - \frac{1}{a_O^{\Psi}} \frac{\partial a_O^{\Psi}}{\partial r} \right)}{M_{Fe} \frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}. \quad (4.87)$$

Учитывая наше допущение о неизменности концентрации компонентов кроме железа и кислорода, можно записать

$$I_{Fe}^{\Phi} = \frac{J_{Fe}^{\Psi} \left(\frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} + \frac{1}{a_O^{\Psi}} \right) \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}}{M_{Fe} \frac{1}{a_{Fe}^{\Psi}} \frac{\partial a_{Fe}^{\Psi}}{\partial r}} = \frac{J_{Fe}^{\Psi}}{M_{Fe}} \left(1 + \frac{a_{Fe}^{\Psi}}{a_O^{\Psi}} \right). \quad (4.88)$$

Применим уравнение Фика (4.73) к полученному выражению

$$I_{Fe}^{\Phi} = -\rho^{\Psi} \frac{D_{Fe}^{\Sigma}}{M_{Fe}} \frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} \left(1 + \frac{a_{Fe}^{\Psi}}{a_O^{\Psi}} \right). \quad (4.89)$$

Принимая во внимание (4.35), запишем

$$\dot{R} = -D_{Fe}^{\Sigma} \frac{\rho^{\Psi}}{\rho^{\Phi}} \frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} \left(1 + \frac{a_{Fe}^{\Psi}}{a_O^{\Psi}} \right). \quad (4.90)$$

Таким образом, мы получили выражение для коэффициента диффузии (4.85) и выражение для скорости роста кристалла (4.90). Дополним полученные выражения уравнением диффузии компонентов в фазе Ψ , начальными и граничными условиями. Запишем полную систему уравнений:

- 1) Уравнение диффузии компонентов в фазе Ψ

$$\frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial t} = D_{Fe}^{\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} \right). \quad (4.91)$$

- 2) Выражение для коэффициента диффузии

$$D_{Fe}^{\Sigma} = D_{Fe}^{0\Psi} \exp\left(-\frac{\Delta H_{Fe}}{RT}\right) - D_Z^{0\Psi} \exp\left(-\frac{\Delta H_Z}{RT}\right) k^2 (c_O^{\Psi} - c_{O_F}^{\Psi}) / \left(\frac{c_{O_F}^{\Psi}}{c_O^{\Psi}} - \frac{c_{Fe_F}^{\Psi}}{c_{Fe}^{\Psi}} \right). \quad (4.92)$$

- 3) Уравнение скорости роста зародыша

$$\dot{R} = -D_{Fe}^{\Sigma} \frac{\rho^{\Psi}}{\rho^{\Phi}} \frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} \left(1 + \frac{a_{Fe}^{\Psi}}{a_O^{\Psi}} \right). \quad (4.93)$$

- 4) Граничные условия между фазами Ψ и Υ , построенные на основе стационарного уравнения диффузии

$$\frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} = -\frac{\partial c_O^{\Psi}}{\partial r} = -\frac{c_O^{\Psi} - c_{O_{F\Upsilon}}^{\Psi}}{R^{\Upsilon}}, \quad (4.94)$$

где $c_{O_{F\Upsilon}}^{\Psi}$ – концентрация кислорода на внешней границе, для упрощения будем принимать эту концентрацию равной единице $c_{O_{F\Upsilon}}^{\Psi} = 1$. Тогда

$$\frac{\partial c_{Fe}^{\Psi}}{\partial r} = \frac{1 - c_O^{\Psi}}{R^{\Upsilon}}. \quad (4.95)$$

- 5) Начальные условия. Концентрацию железа в фазе Ψ будем принимать равной начальной концентрации железа в исходном образце до нагрева.

Таким образом, получена математическая модель роста зародыша с учетом влияния перемещения вакансий. Проведем практические расчеты по полученной модели.

4.2.6. Расчеты роста кристаллов железа. Для проведения расчета по уравнениям математической модели (4.91-4.95) примем ряд допущений. Экспериментальные исследования твердофазного восстановления железа при нагреве руды – дунит [185-195] дают основания предполагать, что ключевым фактором, влияющим на рост зародыша, является наличие вакансий, способствующих переходу атомов железа в зародыш. Косвенно такой механизм подтверждает наличие вблизи растущих кристаллов железа пустот (каверн), очевидно, образованных за счет перемещения вакансий к поверхности зародыша. Рост зародыша лимитируется перемещением вакансий и диффузией железа. Поэтому, вероятно, что при приближении к поверхности зародыша концентрация железа уменьшается. Следуя этой логике, из-за отсутствия информации о концентрации компонентов у поверхности зародыша, мы с определенным допущением будем считать $c_{Fe}^{\Psi} = 0$. Кроме того, считая каверны частью фазы Φ (вакансии переходят в зародыш), можем заключить, что аналогично концентрации железа концентрация вакансий уменьшается при приближении к поверхности зародыша, можем принять допущение $X_z = 0$.

При вычислении концентраций Fe будем принимать средние концентрации равными первоначальным значениям до отжига образца. Значение коэффициента k можно определить путем сопоставления с экспериментальными данными значений коэффициентов диффузии. В первом приближении примем упрощенно $k = 1$.

На первом этапе расчета проведем вычисления коэффициента диффузии железа при нагреве дунита. Классическая методика таких расчетов [186-194] строится на сопоставлении результата расчета и эксперимента по нагреву двух соприкасающихся образцов с разным содержанием железа. За счет диффузии изменяется концентрация железа в образцах, что позволяет оценить коэффициент диффузии.

В данной работе мы предлагаем новый метод вычисления коэффициента диффузии. Эксперименты проводились с образцами, представляющими горную породу хромитового дунита, следующего паспортного состава (Таблица 4.1). Для проведения расчетов были использованы обработанные экспериментальные данные (Таблица 4.2) исследования нагрева образцов дунита, предоставленные авторами работ [194-195].

Таблица 4.1

Паспортный состав хромовых концентратов (масс. %)

Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S
51.00	12.20	19.16	0.40	7.00	7.20	0.033	0.032

В образцы добавлялся порошок углерода. Нагрев проводился при значениях температуры 1300°C, 1400°C, 1500°C. Выдержка образцов в печи проводилась в течение 5 часов. После термической обработки из полученных образцов изготавливались микрошлифы. При помощи микроструктурного анализа вычислялась площадь образовавшихся кристаллов железа на шлифе. Полученные данные были статистически обработаны, что позволило вычислить среднюю площадь и радиус образовавшихся кристаллов железа.

Расчеты проводились на основе математической модели (4.91-4.95). Для этого разрабатывалась программа на компьютере. Для решения математической модели использовались численные методы. Подробное описание выбранных численных методов и алгоритм расчета приведены в Приложении 4.

Результаты расчета сопоставлялись с результатами эксперимента [194-195]. Быстродействие современных компьютеров позволило осуществить целую серию расчетов и подобрать нужный коэффициент диффузии. Для этого использовались следующие рассуждения. Исследуемый кристалл железа медленно последовательно растет в течение всего времени выдержки. Поэтому можно подобрать такой коэффициент диффузии, при котором размер кристалла через 5 часов расчета достигнет одинаковой величины с результатами эксперимента. При этом для уменьшения количества расчетов использовался метод золотого сечения, который позволил с высокой степенью точности подобрать коэффициент диффузии, при котором размер зародыша равен среднему размеру зародыша, полученному экспериментально. Таким образом, разработан новый метод определения коэффициента диффузии. Результаты расчета приведены в Таблице 4.2.

Результаты расчета также представлены на графике (Рис.4.2). Как видно из графика значения коэффициента диффузии увеличиваются с ростом температуры. С определенным допущением можно применить линейную зависимость изменения коэффициента диффузии в зависимости от температуры. Линейная аппроксимация полученного графика позволила вычислить диффузионный член $3.88 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и энергию активации диффузии 26 275 Дж/моль.

Результаты расчета коэффициента диффузии

Значение температуры, °C	1300	1400	1500
Результаты эксперимента			
Средний размер частиц, мкм ²	0.170	0.295	1.016
Радиус частицы R , м	$2.32 \cdot 10^{-7}$	$3.06 \cdot 10^{-7}$	$5.69 \cdot 10^{-7}$
Результаты расчета			
Расчетный коэффициент диффузии, м ² /с.	$1.09 \cdot 10^{-17}$	$1.89 \cdot 10^{-17}$	$6.54 \cdot 10^{-17}$

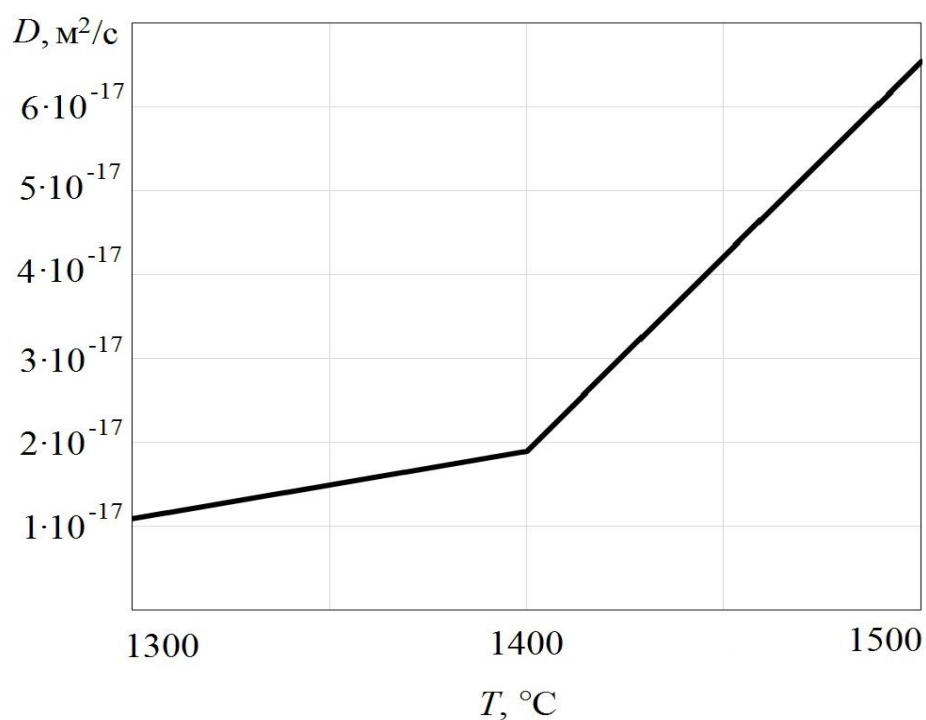


Рис. 4.2. Изменение коэффициента диффузии железа в зависимости от температуры

Важно ответить, что использованные экспериментальные данные не являются в полной мере репрезентативными, поскольку представляют собой лишь небольшую выборку экспериментальных данных, полученных исследователями [194-195]. Обработанного материала недостаточно для авторитетного заключения о значениях коэффициентов диффузии. Тем не менее, учитывая, что целью настоящего исследования является демонстрация возможностей

применения нашей вариационной теории для практических вопросов, сравним полученные значения коэффициентов с результатами других работ. Как видно из графика (рис. 4.3), наши данные хорошо коррелируют с результатами, полученными в других исследованиях. Таким образом, наша методика расчета может использоваться как самостоятельный метод определения коэффициентов диффузии или в качестве дополнения к существующим методам. Тем более, что наша методика достаточно проста.

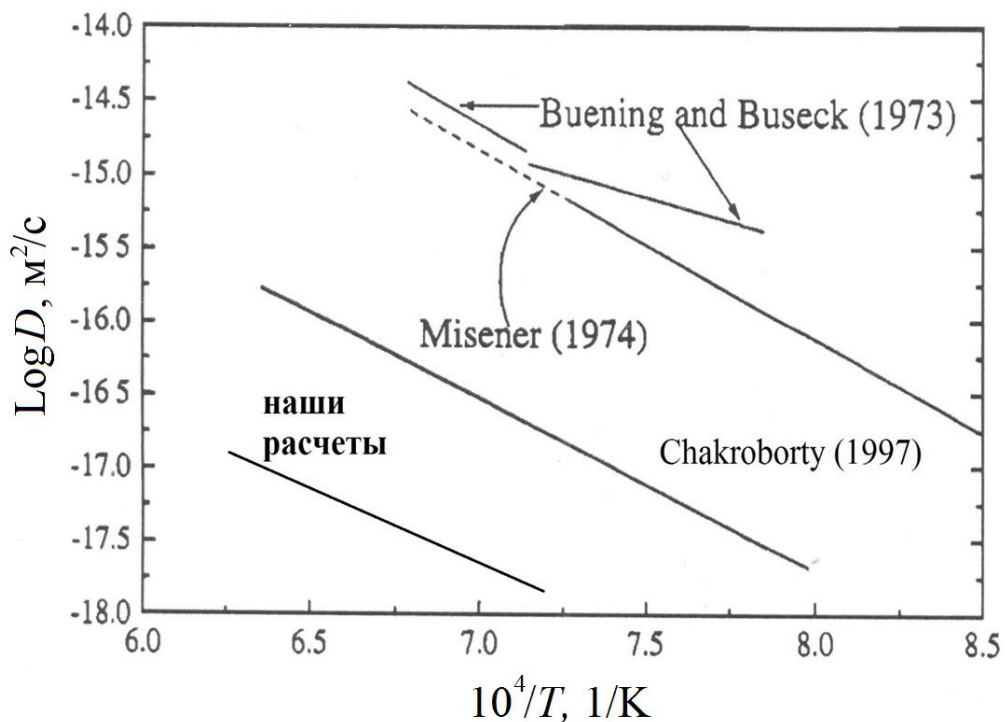


Рис. 4.3. Сопоставление наших результатов расчета коэффициента диффузии с результатами авторов [175]

Разработанная математическая модель представляет возможность динамического моделирования роста кристалла железа. На рисунке 4.4 приведены результаты расчета роста кристаллов железа при выдержке исходной фазы при фиксированной температуре. Расчеты проводились при значениях температуры 1300°C, 1400°C, 1500°C, коэффициенты диффузии для расчета выбирали из расчетных значений для каждой из температур (Таблица 4.2). Соответственно в результате расчета после 5 часов выдержки размер кристалла достигал значений, приведенных в таблице 4.2.

График на рисунке 4.4 отражает изменение радиуса зародыша R в зависимости от времени t для различных значений температуры T . График имеет классическую форму диффузионного роста кристалла. Как видно из графика, активный рост кристаллов происходит на первых минутах роста, что обусловлено малыми начальными размерами кристалла. В дальнейшем

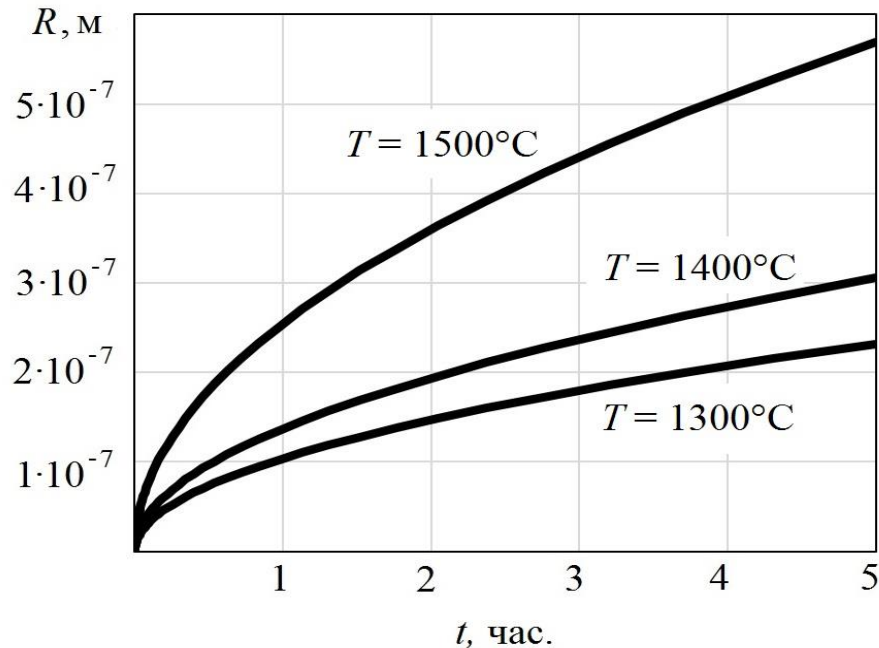


Рис. 4.4. Изменение радиуса зародыша R в зависимости от времени t для различных значений температуры T

скорость роста замедляется из-за весьма небольших коэффициентов диффузии железа даже с учетом влияния перемещения вакансий. Так за последний час нагрева образца радиус, даже при температуре нагрева 1500°C , прирост радиуса не превышает $3.06 \cdot 10^{-7}$ метра.

Необходимо отметить, что полученные результаты в первую очередь имеют методическую ценность для проведения дальнейших исследований. Предлагается следующая методика проведения исследований:

1. Формирование двух типов образцов: непосредственно исследуемая руда и руда с добавлением порошка углерода.
2. Проведение серий экспериментов отжига образцов при различных значениях температуры.
3. Получение и исследование микрошлифов отожженных образцов. Определение среднего размера образовавшихся кристаллов железа.

4. Расчет коэффициентов диффузии для образцов без включения углерода и с включением углерода.
5. Изучение влияния перемещения вакансий на рост кристаллов железа. Рассчитанный коэффициент диффузии образца с добавлением углерода соответствует суммарному коэффициенту диффузии D_{Fe}^{Σ} формулы (4.92). Рассчитанный коэффициент диффузии образца без добавления углерода соответствует коэффициенту диффузии D_{Fe}^{Ψ} без учета влияния перемещения вакансий. Таким образом, по формуле (4.92) можно определить вклад в коэффициент диффузии коэффициента D_Z^{Ψ} , связанного с перемещением вакансий, тем самым оценить степень влияния перемещения вакансий на рост кристаллов железа.

Таким образом, в настоящем разделе построено новое термодинамическое описание системы кристалл – исходная фаза. Построенное описание учитывает взаимосвязанное влияние тепловых и диффузионных процессов, а также процессов, связанных с перемещением вакансий. К полученной термодинамической модели применена наша вариационная теория, что позволило получить новое уравнение роста кристалла с учетом влияния перемещения вакансий, а также получить новое выражение для вычисления коэффициента диффузии. На основе полученных выводов разработана методика определения коэффициента диффузии, а также методика исследования роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа с учетом влияния перемещения вакансий. Методика подтверждает возможность использования разработанной теории для различных типов металлических расплавов [196].

Заключение к Главе 4.

1. Рассмотрены примеры применения разработанной вариационной теории для описания физико-химических процессов в многокомпонентных системах. Изучены системы, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами присутствуют процессы перемещения анионных вакансий.

2. Построена термодинамическая теория роста зародыша в многокомпонентном расплаве с учетом перемещения анионных вакансий.

2.1.1. Проведено теоретическое исследование влияния перемещения анионных вакансий на процесс карботермического твердофазного восстановления металлов из комплексных оксидов.

2.1.2. Выполнено комплексное физико-химическое описание процесса роста зародышей новой фазы в многокомпонентной металлической системе, учитывающее тепловые и диффузионные процессы, а также процессы перемещения анионных вакансий. На основе полученных выводов разработана методика определения коэффициента диффузии, а также методика исследования роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа с учетом влияния перемещения вакансий.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая вариационная теория роста кристаллов в многокомпонентных металлических расплавах. Теория позволяет решать задачи нелинейной неравновесной термодинамики применительно к системе зародыш – многокомпонентный расплав. Применение теории позволяет комплексно исследовать тепловые и диффузионные процессы в исследуемой системе с учетом влияния локально-неравновесных эффектов на рост зародышей. При этом рост кристаллов при условии локального равновесия у поверхности зародыша является частным случаем полученной теории.

2. Разработанная теория применена к исследованию процессов кристаллизации многокомпонентных металлических расплавов. Получено описание процессов кристаллизации в твердых растворах и эвтектических расплавах. Получены общие теоретические зависимости, позволяющие оценить влияние эффектов захвата примеси на протекание процессов роста кристаллов.

3. Построены математические модели, разработан комплекс компьютерных программ и проведены практические исследования различных металлических систем.

3.1. Разработана математическая модель роста кристаллов при отжиге аморфных лент. Проведены расчеты скорости роста частиц новой фазы, оценено влияние нелинейных эффектов, связанных с отклонением концентраций компонентов у поверхности растущего кристалла от равновесных значений. Развиваемый подход применен к расчету роста нанокристаллов α -Fe(Si) при отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Результаты расчета сопоставлены с результатами эксперимента по первичной кристаллизации сплава.

3.2. Разработана математическая модель и проведены практические расчеты кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава. Математическая модель учитывает закономерности образования и роста кристаллов с учетом влияния эффекта «захвата примеси» в произвольном эвтектическом расплаве. Проведены расчеты для расплава состава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$. Построен аналог равновесной диаграммы состояния для переохлажденного расплава Fe-B, учитывающий как равновесный рост кристаллов, так и рост кристаллов при условии отклонения от локального равновесия у их поверхности.

3.3. Исследован процесс затвердевания эвтектического расплава на медном барабане в соответствии с процессом получения аморфных лент на установке «Сириус» Ашинского металлургического завода. Проведен комплексный анализ изменения температуры и степени кристаллизации получаемой ленты на различном расстоянии от поверхности барабана в зависимости от времени протекания процесса разлива. Изучены закономерности роста

кристаллов Fe и Fe_2B , а также метастабильных кристаллов Fe_3B в различных слоях ленты. Результаты расчета проверены на основе эксперимента, проведены рентгеноструктурные и калориметрические исследования образцов ленты различной толщины. Разработанная методика предложена Ашинскому металлургическому заводу в качестве инструмента управления режимами получения аморфных материалов.

4. Рассмотрено дополнительное направление развития теории для описания физико-химических процессов в многокомпонентных расплавах. Произведено описание физико-химических процессов в многокомпонентных системах, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдаются процессы перемещения анионных вакансий. На основе полученной математической модели разработана методика определения коэффициента диффузии с учетом влияния перемещения вакансий, а также методика исследования процесса роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа.

ЛИТЕРАТУРА

18. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
19. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 3. Образование кристаллов. / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. – М.: Наука, 1980. – 408 с.
20. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
21. Козлова, О.Г. Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова. – М.: МГУ, 1980. – 357 с.
22. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
23. Херлах, Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов / Д. Херлах, П. Галенко, Д. Холланд-Мориц. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. – 496 с.
24. Nishinaga, T. Handbook of Crystal Growth. Fundamentals / T. Nishinaga. – Elsevier, 2015. – 1214 p.
25. Turnbull, D. Solid State Physics. Vol. 3 / D. Turnbull. – New York: Academic Press, 1956. – P. 225-306.
26. Turnbull, D. Rate of Nucleation in Condensed System / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. 1949. – Vol. 17. – №.1. – P.71-73.
27. Turnbull, D. Modern Aspects of Vitreous State, Vol. 1 / D. Turnbull, M.H. Cohen. – London: Butterworths, 1960. – P. 38-62.
28. Galenko, P.K. Local non-equilibrium effect on the growth kinetics of crystals / P.K. Galenko, V. Ankudinov // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 168. – P. 203-209.
29. Mersmann, A. Crystallization technology handbook / Mersmann, A. – New York: Marcell Dekker, 2001. – 782 p.
30. Hoyt, J.J. Kinetic phase field parameters for the Cu-Ni system derived from atomistic computations / J.J. Hoyt, B. Sadigh, M. Asta // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47. – №. 11. – P. 3181-3187.
31. Baker, M. Solute trapping by rapid solidification / M. Baker, J.W. Cahn // Acta Metallurgica. – 1969. – №17. – P. 575-578.
32. Aziz, M.J. Model for solute redistribution during rapid solidification / M.J. Aziz // Journal Applied Physics. – 1982. – № 53. – P. 1158.
33. Aziz, M.J. Non-equilibrium interface kinetics during rapid solidification: theory and experiment / M.J. Aziz // Materials Science and Engineering. – 1988. – № 98. – P. 369-372.

34. Aziz, M.J. Rapid solidification: Growth kinetics. / M.J. Aziz // *The Encyclopedia of Advanced Materials*, ed. David Bloor et al. – Oxford: Pergamon Press, 1994. – P. 2186-2194.
35. Jackson, K.A. An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization / K.A. Jackson, K.M. Beatty, K.A. Gudgel // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – № 271. – P. 481–494.
36. Pinomaa, T. Quantitative phase field modeling of solute trapping and continuous growth kinetics in quasi-rapid solidification / T. Pinomaa, N. Provatas // *Acta Materialia*. – 2019. – № 168. – P. 167-177.
37. Galenko, P.K. Selection of the dynamically stable regime of rapid solidification front motion in an isothermal binary alloy / P.K. Galenko, D.A. Danilov // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – № 216. – P. 512-526.
38. Galenko, P.K. Solute Trapping in Rapid Solidification of a Binary Dilute System. A Phase-Field Study / P.K. Galenko, E.V. Abramova, D. Jou, D.A. Danilov, V.G. Lebedev, D.M. Herlach // *Physical Review E*. – 2011. – Vol. 84. – P. 041143.
39. Galenko, P. Local Nonequilibrium Effect on Undercooling in Rapid Solidification of Alloys / P. Galenko, S. Sobolev // *Physical Review E*. – 1997. – Vol. 55. – P. 343–352.
40. Sobolev, S.L. Effects of Solute Diffusion on Rapid Solidification of Alloys / S.L. Sobolev // *Physica Status Solidi (A)*. – 1996. – №156. – P. 293–303.
41. Галенко, П.К. Бездиффузионный рост кристаллической структуры при высокоскоростном затвердевании эвтектической бинарной системы / П.К. Галенко, Д.М. Херлах // *Вестник удмуртского университета. Физика*. – 2006. – №4. – С. 77-92.
42. Sobolev, S.L. An analytical model for solute diffusion in multicomponent alloy solidification / S.L. Sobolev, L.V. Poluyanov, F. Liu // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – № 395. – P. 46–54.
43. Sobolev, S.L. Local non-equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification / S.L. Sobolev // *Acta Materialia*. – 2012. – № 60. – P. 2711–2718.
44. De Groot, S.R. Non-Equilibrium thermodynamics / S.R. De Groot, P. Mazur. – New York: Dover, 1984. – 528 p.
45. Хазе, Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хазе. – М.: Мир, 1966. – 544 с.
46. Дьярмати, И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы / И. Дьярмати. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
47. Kjelstrup, S. Non-equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems, Series on Advances in Statistical Mechanics, Vol. 16. / S. Kjelstrup, D. Bedeaux. – Singapore: World Scientific, 2008. – 434 p.
48. Пригожин, И. Химическая термодинамика / Пригожин И., Дефэй Р. – М.: Бином, 2009. – 533 с.

49. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
50. Любов, Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах / Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1975. – 256 с.
51. Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я. Любов – М.: Наука, 1981. – 296 с.
52. Темкин, Д.Е. Особенности роста кристаллов сплава с большими скоростями / Д.Е. Темкин // Рост кристаллов. Т. 11. – Ереван, 1975. – С. 327–337.
53. Темкин, Д.Е. О краевых условиях при описании диффузионных фазовых превращений в сплавах / Д.Е. Темкин // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – №3. – С. 473–478.
54. Авдонин, Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин. – Рига: Зинатне, 1980. – 180 с.
55. Дрозин, А.Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография. / Дрозин А.Д. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 56 с.
56. Дрозин, А.Д. Химические потенциалы компонентов малых тел. / А.Д. Дрозин // Расплавы. – 1990. – №4. – С. 65-69.
57. Гамов, П.А. Модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рощин // Металлы. – 2012. – № 6. – С. 101-106.
58. Бренер, Е.А. Кинетика нормального роста упорядочивающегося кристалла / Е.А. Бренер, Д.Е. Темкин // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – №1. – С. 18–26.
59. Чуманов, В.И. Получение слоистых материалов методом электрошлакового переплава / В.И. Чуманов, М.В. Дудоров, Ю.Г. Кадочников // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2001. – № 8. – С. 33.
60. Myers, T.G. On the incorrect use and interpretation of the model for colloidal, spherical crystal growth / T.G. Myers, C. Fanelli // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 536. – P. 98-104.
61. Самарский, А.А. Численные методы / А.А. Самарский, А.В. Гулин. – М.: Наука, 1989. – 432 с.
62. Самарский, А.А. Разностные методы решения задач газовой динамики / А.А. Самарский, Ю.П. Попов. – М.: Наука, 1980. – 424 с.
63. Groot, R.D. Second order front tracking algorithm for Stefan problem on a regular grid / Groot, R.D. // Journal of Computational Physics. – 2018. – Vol. 372. – P. 956-971.
64. Будак, Б.М. Разностная схема с выпрямлением фронтов для решения многофронтовых задач типа Стефана / Б.М. Будак, Н.Л. Гольдман, А.Б. Успенский // Докл АН СССР. – 1966. – Т. 167, – №4. – С. 735-738.

65. Дрозин, А.Д. Математическая модель кинетики фазового перехода при нагреве поверхности цилиндрического тела / А.Д. Дрозин, Н.М. Япарова, В.Я. Гольдштейн // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – № 16 (4). – С. 54–66.
66. Гамов, П.А. Программа расчета совместного роста кристаллов при нанокристаллизации аморфного сплава / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. – № 2014614786, 07.05.2014 г.
67. Гамов, П.А. Программа расчета роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. – № 2014614642, 05.05.2014 г.
68. Galenko, P.K. Quasistationary forms of crystal growth in locally nonequilibrium diffusion of impurity / P.K. Galenko, D.A. Danilov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2000. – Vol. 73. – № 6. – P. 1236-1246.
69. Boettinger, W.J. Phase-Field Simulation of Solidification / W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma // Annual Review of Materials Research. – 2002. – Vol. 32. – P. 163-194.
70. Garcke, H. A diffuse interface model for alloys with multiple components and phases / H. Garcke, B. Nestler, B. Stinner // J. Appl. Math. – 2004. – Vol. 64. – № 3. – P. 775-799.
71. Sekerka, R.F. Fundamentals of phase field theory / R.F. Sekerka // Advances in Crystal Growth Research, ed. By K. Sato, Y. Furukawa, K. Nakajima. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – P. 21-41.
72. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика, т. 5. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2018. – 620 с.
73. Balluffi, R.W. Kinetics of Materials / R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter. – John Wiley & Sons, 2005. – 645 p.
74. Bi, Z. Phase-field model of solidification of a binary alloy / Z. Bi, R.F. Sekerka // Physica A. – 1998. – Vol. 261. – P. 95–106.
75. Qin, R.S. Phase field method / R.S. Qin, H.K. Bhadeshia // Materials Science and Technology. – 2010. – Vol. 26. – № 7. – P. 803-811.
76. Provatas, N. Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering / N. Provatas, K. Elder. – Wiley-VCH, 2011. – 312 p.
77. Cartaladea, A. Simulations of phase-field models for crystal growth and phase separation / A. Cartaladea, A. Younsia, E. Regnierb // Procedia Materials Science. – 2014. – Vol. 7. – P. 72 – 78.

78. Jokisaari, A.M. Benchmark problems for numerical implementations of phase field models / A.M. Jokisaari, P.W. Voorhees, J.E. Guyer // *Computational Materials Science*. – 2017. – Vol. 126. – P. 139–151.
79. Nestler, B. Phase-field modeling of multi-component systems / B. Nestler, A. Choudhury // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2011. – Vol. 15. – P. 93–105.
80. Jokisaari, A.M. Benchmark problems for numerical implementations of phase field models / A.M. Jokisaari, P.W. Voorhees, J.E. Guyer // *Computational Materials Science*. – 2017. – Vol. 126. – P. 139–151.
81. Galenko, P.K. Unconditionally stable method and numerical solution of the hyperbolic phase-field crystal equation / P.K. Galenko, H. Gomez, N.V. Kropotin, K.R. Elder // *Phys. Rev.* – 2013. – Vol. 88. – No. 013310. – P. 1 – 12.
82. Галенко П.К. Модель высокоскоростного затвердевания как проблема неравновесных фазовых переходов / П.К. Галенко // *Вестник удмуртского университета*. – 2005. – №4. – С. 61-97.
83. Danilov, D. Phase-field modelling of solute trapping during rapid solidification of a Si–As alloy / D. Danilov, D. Nestler // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – P. 4659-4664.
84. Гельфанд, И.М. Вариационное исчисление / И.М. Гельфанд, С.В. Фомин. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 227 с.
85. Gruber, C. Lagrange Equations Coupled to a Thermal Equation: Mechanics as Consequence of Thermodynamics / C. Gruber, S.D. Brechet // *Entropy*. – 2011. – No. 13. – P. 367.
86. Gay-Balmaz, F. From Lagrangian Mechanics to Nonequilibrium Thermodynamics: A Variational Perspective / F. Gay-Balmaz, H. Yoshimura // *Entropy*. – 2019. – No. 21. – P. 8.
87. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика, т. 1, Механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2004. – 224 с.
88. Dudorov, M.V. Nonlinear Theory of the Growth of New Phase Particles in Supercooled Metal Melts / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.E. Roshchin, G.P. Vyatkin // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2024. – Vol. 98. – No. 11. – P. 2447-2452.
89. Dudorov, M.V. Mathematical Model of Solidification of Melt with High-Speed Cooling / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, A.V. Stryukov, V.E. Roshchin // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2022. – Vol. 34. – P. 444002.
90. Валандер, С.В. Лекции по гидродинамике / С.В. Валандер. – Л.: ЛГУ, 1978. – 296 с.
91. Жоу, Д. Расширенная необратимая термодинамика / Д. Жоу, Х. Касас-Баскес, Д. Лебон. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2006. – 528 с.

92. Yoshizawa, Y. New Fe-based soft magnet alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64. – № 10. – P. 6044-6046.
93. Yoshizawa, Y. Fe - Based Soft Magnet Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure / Y. Yoshizawa, K. Yamauchi // Mat. Trans., JIM. – 1990. – Vol. 31. – № 4. – P. 307-314.
94. Köster, U. Blank Nanocrystalline materials by crystallization of metall - metalloid glasses / U. Köster, U. Schünemann // Mat.Sci. – 1991. – Vol. A133. – P. 611 -615.
95. Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials / G. Herzer // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – № 3. – P. 718-734.
96. Knobel, M. Compositional evolution and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. / M. Knobel, R. Sato Turtelli, H.R. Reichenberg // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71. – № 12. – P. 6008-6012.
97. Рошин, В.Е. Основы производства нанокристаллических и аморфных металлов / В.Е. Рошин, А.В. Рошин. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2009. – 168 с.
98. Гойхенберг, Ю.Н. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации / Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Рошин, С.И. Ильин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2011. – № 14 (231). – С. 24-28.
99. Гамов, П.А. Математическое описание закономерностей роста нанокристаллов в аморфных сплавах, диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02 / Гамов П.А. – Челябинск: Южно-Уральский государственный университет, 2013. – 96 с.
100. Гойхенберг, Ю.Н. Структура аморфизирующегося сплава 5БДСР, используемого для производства нанокристаллической ленты / Ю.Н. Гойхенберг, П.А. Гамов, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2012. – №39 (298). – С. 128-133.
101. Mehrer, H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion Controlled Processes / H. Mehrer. – Springer Series in Solid-State Sciences, 2007. – 673 p.
102. Faupel, F. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts / Faupel F., Frank W., Macht H.P. // Rev. Mod. Phys. – 2003. – Vol. 75. – Iss. 1. – P. 237.
103. Дудоров, М.В. Декомпозиция уравнения роста зародыша в многокомпонентном расплаве вариационными методами. / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, П.А. Гамов // В сборнике: Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной научной конференции. Министерство образования и науки РФ, ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет". – 2013. – С. 136-139.

104. Dudorov, M.V. Decomposition of crystal-growth equations in multicomponent melts / Dudorov M.V. // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol. 396. – P. 45-49.
105. Дудоров, М.В. Термодинамические закономерности роста зародышей при кристаллизации метастабильных сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин // В сборнике: Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Труды XIV Российского семинара. Курганский государственный университет. – 2018. – С. 10-12.
106. Гамов, П.А. Математическое описание процесса кристаллизации при закалке металлических расплавов / П.А. Гамов, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // *Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании. ОАО «Издательство «Иваново»* – 2010. – С. 138.
107. Гамов, П.А. Кристаллизация эвтектических металлических расплавов при сверхглубоком переохлаждении / П.А. Гамов, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // *Современные проблемы электрометаллургии стали. Часть I. Издательский центр ЮУрГУ*. – 2010. – С. 148-152.
108. Гамов, П.А. Математическая модель роста нанокристаллов в твердом аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // *МиШР-13. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды 13-ой Российской конференции*. – Екатеринбург: Из-во ИМЕТ УрО РАН. – 2011. – Т. 4. – С. 58-61.
109. Гамов, П.А. Моделирование роста нанокристалла в аморфном сплаве при термической обработке / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // *Физика и химия наноразмерных систем: сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции*. – Екатеринбург: УрФУ. – 2012. – С. 141-142.
110. Yaparova, N.M. Method for calculation the crystal growth in a multicomponent melt / N.M. Yaparova, M.V. Dudorov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2164. – № 1. – P. 110015.
111. Дудоров, М.В. Моделирование роста кристаллов в многокомпонентных метастабильных сплавах / М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // *Известия Высших Учебных Заведений. Черная Metallургия*. – 2019. – Т. 62. – №12. – С. 943-949.
112. Dudorov, M.V. Thermodynamic Regularities of Nuclei Growth during Crystallization of Metastable Alloys / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.P. Chernobrovin // *Solid State Phenomena*. – 2020. – Vol. 299. – P. 436-441.
113. Хиллинг, У. Теория роста кристаллов из чистых переохлажденных жидкостей. Элементарные процессы роста кристаллов. / У. Хиллинг, Д. Тарнбол – М.: Иностранная литература, 1959. – 293 с.

114. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
115. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
116. Аморфные металлические сплавы. //под. ред. Ф.Е. Люборского – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
117. Чен, Х.С. Металлические стекла. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Х.С. Чен, К.А. Джексон. – М.: Наука, 1986. –173 с.
118. Дэвис, Г.А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов / Дэвис, Г.А. // Быстрозакаленные металлы. – М.: Металлургия, 1983. С.11-29.
119. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
120. Салли, И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И.В. Салли. – Киев: Наукова думка, 1972. – 136 с.
121. Palumbo, M. Driving forces for crystal nucleation in Fe–B liquid and amorphous alloys / M. Palumbo, G. Cacciamanib, E. Boscoa, M. Baricco // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 1293–1299.
122. Zhang, D. In Situ Observation of the Competition Between Metastable and Stable Phases in Solidification of Undercooled Fe-17at. pctB Alloy Melt. / D. Zhang, J. Liu Xu // Metall and Mat Trans A. – 2015. – Vol.46. – P. 5232–5239.
123. Дудоров, М.В. Моделирование процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 02.00.04 / Дудоров Максим Владимирович. – Челябинск: Южно-Уральский государственный университет, 1999. – 284 с.
124. Дудоров, М.В. Образование кристаллической фазы при глубоком переохлаждении металлического расплава / М.В. Дудоров, П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // В сборнике: Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов Труды X Российского семинара. Под общей редакцией Б.С. Воронцова. Курган. Изд. КГУ. – 2010. – С. 86-88.
125. Дрозин, А.Д. Математическая модель образования кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве эвтектического сплава / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин, П.А. Гамов, Л.Д. Менихес // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2012. – № 11. – С. 66-77.
126. Дудоров, М.В. Математическое описание кристаллизации методом виртуальных объемов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, П.А. Гамов, Л.Д. Менихес // Вестник Южно-

- Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2012. – № 11. – С. 78-88.
127. Drozin, A.D. Non-equilibrium crystallization of a eutectic alloy – mathematical model / A.D. Drozin, N.M. Yaparova, M.V. Dudorov // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946 MSF. – P. 417-422.
 128. Дрозин, А.Д. Гомогенное зарождение кристаллов в металлических расплавах при больших переохлаждениях / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Черная металлургия: научные проблемы и технические решения. Юбилейный сборник научных трудов. Челябинск: Изд. ЧГТУ. – 1997. – С.57.
 129. Дудоров, М.В. Теоретическое исследование начального периода кристаллизации при эвтектических сплавах при сверхглубоком переохлаждении / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Современные проблемы электрометаллургии стали. Тезисы докладов X международной конференции. Челябинск: Изд. ЮУрГУ. – 1998. – С. 37.
 130. Дрозин, А.Д. Зарождения фаз в процессе кристаллизации растворов / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции. Челябинск: Изд. ЮУрГУ. – 1998. – С. 50.
 131. Дудоров, М.В. Образование и рост кристаллических зародышей в процессе аморфизации сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жеребцов // От булата до современных материалов. Курган: Тезисы докладов международной конференции. Изд. КГУ. – 1999. – С.33.
 132. Жеребцов, Д.А. Исследование кристаллизации аморфного металла / Д.А. Жеребцов, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, М.В. Дудоров // От булата до современных материалов. Тезисы докладов международной конференции. Курган: Изд. КГУ. – 1999. – С.46.
 133. Дудоров, М.В. Теоретическое исследование механизма образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Уральская металлургия на рубеже тысячелетия. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. Челябинск: Изд. ЮУрГУ. – 1999. – С.113.
 134. Дудоров, М.В. Математическая модель роста кристаллов в многокомпонентном расплаве при отклонении от локального равновесия на их поверхности / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // В сборнике: Перспективные высокоэнтропийные материалы. Тезисы IV Международной школы-конференции. г. Черногловка. Белгород: ООО «Эпицентр». – 2022. – С. 44.
 135. Дудоров, М.В. Математическая модель затвердевания эвтектического расплава при скоростном охлаждении на медном вращающемся барабане / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин,

- А.В. Стрюков, В.Е. Рошин // Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии: Тезисы IX Международной конференции. Ижевск: Изд-во УдмФИЦ УрО РАН. – 2022. – С.34-37.
136. Dudorov, M.V. Variation theory of crystal growth and its application for analysis of forming processes for metastable phases in overcooled metallic melts with eutectic composition / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, A.V. Stryukov, V. E. Roshchin // CIS Iron and Steel Review. – 2021. – Vol. 22. – P. 49-55.
 137. Lothe, J. Statistical Mechanics of Nucleation / J. Lothe, G.M. Pound – In: Nucleation. N.Y., Marcel Dekker Inc., 1969. – P. 109-149.
 138. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 1. Термодинамика зарождения / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Расплавы. – 1990. – № 2. – С.97-103.
 139. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 2. Равновесные концентрации зародышей. //Расплавы. – 1990. – №3. – С. 116-120.
 140. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 3. Вероятности переходных процессов / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Расплавы. – 1990. – № 5. – С.8-14.
 141. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 4. Интенсивность образования зародышей / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Расплавы. – 1990. – № 6. – С.78-83.
 142. Дрозин, А.Д. Теоретический анализ образования неметаллических включений в жидком металле / Дрозин, А.Д. // Изв. АН СССР. – Металлы. – 1990. – № 6. – С.19-22.
 143. Дрозин, А.Д. Коэффициенты активностей компонентов зародышей продуктов химических реакций в сталеплавильных процессах / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, Ю.Д. Корягин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 13–19.
 144. Дрозин, А.Д. Расчет химических потенциалов компонентов наночастиц / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, Е.Ю. Куркина, Г.П. Вяткин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 5–12.
 145. Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика / Зельдович, Я.Б. – М.: Наука, – 1984. – 376 с.
 146. Шоршоров, М.Х. Определение критических условий охлаждения расплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ при сверхбыстрой закалке в аморфное состояние / М.Х. Шоршоров, А.П. Куприн, А.А. Новакова, Г.В. Сидорова //Физика металлов и металловедение. – 1990. – №9. – С.131-135.

147. Харьков, Е.И. Теоретический анализ процесса аморфизации сплавов системы Fe-B / Е.И. Харьков, Т.Л. Цареградская // Металлофизика. – 1992. – 14. – №8. – С. 42.
148. Харьков, Е.И. Кинетика нуклеации и кристаллизации в системе Fe – В / Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров, А.Г. Руденко // Журнал физической химии. – 1997. – 71. – №3. – С. 429-432.
149. Зелинская, Г.М. Исследование влияния малых растворимых добавок на атомное строение и термическую стабильность аморфного сплава Fe₈₅B₁₅. / Г.М. Зелинская, В.В. Маслов // Металлофизика. – 1992. – Т. 14. – №6.
150. Франке, Х. Метастабильные фазы в быстрозакаленных сплавах Fe-B / Х. Франке, У. Герольд, У. Кестер, М. Розенберг // Быстрозакаленные металлы. – М.: Металлургия. 1983. – С. 91.
151. Battezzati, L. Undercooling of Ni-B and Fe-B alloys and their metastable phase diagrams / L. Battezzati, C. Antonione, M. Baricco // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 247. – Is. 1–2. – P. 164-171.
152. Yang, C. Phase selection in highly undercooled Fe-B eutectic alloy melts / C. Yang, G. Yang, Y. Lu // Trans. Nonferrous Met. SOC. China. – 2006. – Vol. 16. – P. 39-43.
153. Palumbo, M. Modelling of primary bcc-Fe crystal growth in a Fe₈₅B₁₅ amorphous alloy / M. Palumbo, M. Baricco // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 2231–2239.
154. Ладьянов, В.И. Об условиях образования различных модификаций фазы Fe₃B при кристаллизации сплава Fe_{79,5}B_{20,5} / В.И. Ладьянов, В.А. Волков, А.А. Суслов // Вестник удмуртского университета. Физика. – 2006. – №4. – С. 145–150.
155. Yang, C. Stability of metastable phase and soft magnetic properties of bulk Fe-B nano-eutectic alloy prepared by undercooling solidification combined with CU-mold chilling / C. Yang, J. Zhang, H. Huang // Physica B: Condensed Matter. – 2015. – Vol. 476. – P. 132-136.
156. Dudorov, M.V. Variational Theory of Crystal Growth in Multicomponent Alloys / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.E. Roshchin // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1522.
157. Yang, C. Metastable phase formation in eutectic solidification of highly undercooled Fe₈₃B₁₇ alloy melt / C. Yang, G. Yang, F. Liu, Y. Chen // Physica B. – 2006. – Vol. 373. – P. 136–141.
158. Михайловский, Б.В. Оценка термодинамических функций кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Si-B. / Б.В. Михайловский, И.Б. Куценко, В.А. Гейдерих // Журнал физической химии. – 1997. – Т.71. – №3. – С. 409.
159. Гасик, М. И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – Москва: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.

160. Задумкин, С.Н. К вопросу о величине межфазной энергии металлов на границе кристалл-расплав / С.Н. Задумкин // Известия АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. – 1961. – №1, – С. 55-57.
161. Арсентьев П.П. Металлические расплавы и их свойства / П.П. Арсентьев, Л.А. Коледов. – М.: Metallургия, 1976. – 376 с.
162. Маслов, В.В. Кинетика и механизм кристаллизации аморфного сплава Fe₈₅B₁₅ в присутствии растворимых примесей / В.В. Маслов // Metallофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т.19. – №2. – С.17-26.
163. Свойства элементов: Справ. изд. / под ред. Дрица М.Е. – М.: Metallургия, 1989. – 672 с.
164. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4т. / А.Е. Вол. М.: Физматгиз, 1959. Т.1. – 755 с.
165. Kuang, W. Eutectic dendrite growth in undercooled Fe₈₃B₁₇ alloy: Experiments and modeling / W. Kuang, C. Karrasch, H. Wang, F. Liu, D.M. Herlach // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 105. – P. 34–37.
166. Lipton, J. Dendritic growth into undercooled alloy metals/ J. Lipton, M.E. Glicksman, W. Kurz // Materials Science and Engineering. – 1984. – Vol. 65, No. 1. – P. 57–63.
167. Wei, B. Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys / B. Wei, D.M. Herlach, B. Feuerbacher, F. Sommer // Acta Metallurgica et Materialia. – 1993. – Vol. 41, No. 6. – P. 1801–1809.
168. Дудоров, М.В. Рост кристаллов в переохлажденных эвтектических расплавах на базе системы Fe-B / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин // Металлы. – 2024. – № 6. – С. 101-106.
169. Dudorov, M.V. Features of the Use of Equilibrium State Diagrams for Description of Crystal Growth from Metastable Melts / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, B.G. Plastinin // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – P. 622-627.
170. Дудоров, М.В. Моделирование роста кристаллов в переохлажденном металлическом расплаве эвтектического состава. / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // В сборнике: Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР. Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2020. – С. 108-111.
171. Дудоров, М.В. Теория метастабильной кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, А.В. Стрюков, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Химия». – 2021. – Т.13. – № 3. – С. 79-90.

172. Dudorov, M.V. The Degree of Metallic Alloys Crystallinity Formed under Various Supercooling Conditions / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, R.S. Morozov, V.E. Roshchin, D.A. Zhrebtssov // Crystals. – 2023. – Vol. 14. – P. 48.
173. Дудоров, М.В. Методика определения доли кристаллов в аморфных лентах / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, А.В. // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тезисы XIX Всероссийской научной конференции с международным участием. Аша: Изд-во ЮУрГУ. – 2024.
174. Tamura, T. Influencing factors on the amorphous phase formation in Fe–7.7 at% Sm alloys solidified by high-speed melt spinning / T. Tamura, M. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 826, – P.1-10.
175. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справ. изд. / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н. Г. Рябцев. М.: Атомиздат, 1965. – 458 с.
176. Tkatch, V.I. Direct measurements of the cooling rates in the single roller rapid solidification technique / V.I. Tkatch, S.N. Denisenko, O.N. Beloshov // Acta mater. – 1997. – Vol. 45. – № 7. – P. 2821-2826.
177. Wang, A. Fe-based amorphous alloys for wide ribbon production with high Bs and outstanding amorphous forming ability / A. Wang, C. Zhao, H. Men, He Aina // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 630. – P. 209-213.
178. Wang, A. Composition design of high Bs Fe-based amorphous alloys with good amorphous-forming ability / Wang A., C. Zhao, A. He, H. Men, C. Chang, X. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 656. – P. 729–734.
179. Quirinale, D.G. Synergistic stabilization of metastable Fe₂₃B₆ and γ -Fe in undercooled Fe₈₃B₁₇ / D.G. Quirinale, D.G. Rustan, A. Kreyszig, A.I. Goldman // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 24. No. 106. – P. 241906.
180. Schawe, J.E.K. Remarks Regarding the Determination of the Initial Crystallinity by Temperature Modulated DSC / J.E.K. Schawe // Thermochimica Acta. – 2017. – Vol. 657. – P. 151–155.
181. Yazdani, A. A Method to Quantify Crystallinity in Amorphous Metal Alloys: A Differential Scanning Calorimetry Study / A. Yazdani, G.W.H. Höhne, S.T. Misture, O.A. Graeve // PLoS ONE. – 2020. – Vol. 15 (6). – P. 1–31.
182. Poletti, M.G. Assessment of the ternary Fe–Si–B phase diagram / M.G. Poletti, L. Battezzati // Calphad. – 2013. – Vol. 43. – P. 40-47.
183. Minic, D.M. Crystallization of γ -Fe phase in amorphous Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ alloy / D.M. Minic, A. Marici, B. Adnadevic // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 473. – P. 363–367.

184. Dudorov, M.V. Development of the theory of growth of products of chemical reactions in solutions based on variation principles of thermodynamics / M.V. Dudorov // В книге: Тезисы III Международной школы-конференции молодых ученых. Белгород. – 2021. – С. 16-17.
185. Dudorov, M.V. Variation theory of interconnected chemical reactions / M.V. Dudorov // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2024. – P. 1–8.
186. Свелин, Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. М.: Металлургия, 1968. – 316 с.
187. Рошин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / В.Е. Рошин, А.В. Рошин // – Металлы. – 2013. – №2. – С.12–20.
188. Рошин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / В.Е. Рошин, А.В. Рошин // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 2013. – №5. – С.44–54.
189. Roshin, V.E. Selective extraction of metals from complex ores / V.E. Roshin, A.V. Roshin // Proceeding of the thirteenth international ferroalloys congress. INFACON XII. Kasakhstan, Almaty. – 2013. – Vol. 2. – P. 685-695.
190. Рошин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Рошин, А.В. Рошин // Металлы. – 2015. – №3. – С.19-25.
191. Рошин, В.Е. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, К.Т. Ахметов // Металлы. – 2014. – №3. – С. 3-9.
192. Рошин, В.Е. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, К.Т. Ахметов, С.П. Салихов // Металлы. – 2016. – №5. – С.11-21.
193. Риз, А. Химия кристаллов с дефектами / А. Риз. – М.: Изд. ИЛ, 1956. – 134 с.
194. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
195. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
196. Фистуль, В.И. Физика и химия твердого тела: учебник для вузов. Т. 1 / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – 480 с.
197. Фистуль, В.И. Физика и химия твердого тела. Т. 2 / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – 320 с.
198. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.

199. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
200. Бокштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: Изд-во МИСиС, 2005. – 362 с.
201. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
202. Heitjans, P. Diffusion in condensed matter: Methods, materials, models / P. Heitjans, J. Kärger. – Berlin: Springer, 2005. – 965 p.
203. Van Orman, J.A. Diffusion in Oxides / J.A. Van Orman, K.L. Crispin // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. – 2010. – Vol. 72. – P. 757-825.
204. Liermann, H. Diffusion kinetics of Fe²⁺ and Mg in aluminous spinel: Experimental determination and applications / H. Liermann, J. Ganguly // *Geochim Cosmochim Acta*. – 2002. – Vol. 66. – № 16. – P. 2903-2913.
205. Vogt, K. Fe-Mg diffusion in spinel: New experimental data and a point defect model / K. Vogt, R. Dohmen, S. Chakraborty // *American Mineralogist*. – 2015. – Vol. 100. – P. 2112–2122.
206. Sio, C. Kin I. Discerning crystal growth from diffusion profiles in zoned olivine by in situ Mg–Fe isotopic analyses / C. Kin I. Sio, N. Dauphas, F.-Z. Teng // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – Vol. 123. – P. 302-321.
207. Costa, F. Time Scales of Magmatic Processes from Modeling the Zoning Patterns of Crystals / F. Costa, R. Dohmen, S. Chakraborty // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. – 2008. – Vol. 69. P. – 545-594.
208. Chakraborty, S. Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980° -1300°C / S. Chakraborty // *Journal of geophysical research*. – 1997. – Vol. 102. – № B6, – P. 12317-12331.
209. Costa, F. The effect of water on Si and O diffusion rates in olivine and implications for transport properties and processes in the upper mantle / F. Costa, S. Chakraborty // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2008. – Vol. 166. – Is. 1–2. – P. 11-29.
210. Liermann, H-P. Compositional properties of coexisting orthopyroxene and spinel in some Antarctic diogenites: Implications for thermal history / H-P. Liermann, J. Ganguly // *Meteoritics & Planetary Science*. – 2001. – Vol. 36. – P. 155-166.
211. Рошин, В.Е. Электронная теория восстановления: Следствия для теории и практики извлечения металлов из руд / В.Е. Рошин, П.А. Гамов, А.В. Рошин, С.П. Салихов // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. – 2019. – Т. 62. – №5. – С. 407-417.

212. Рошин, В.Е. Электро- и массообмен при восстановлении металлов твёрдым углеродом в твёрдых комплексных оксидах / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, П.А. Гамов, А.С. Бильгенов // Металлы. – 2020. – № 1. – С. 59 – 71.
213. Дудоров, М.В. Термодинамика роста металлической фазы при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Химия». – 2021. – Т.13. – № 3. – С. 49-59.
214. Hillert, M. Trapping of vacancies by rapid solidification / M. Hillert, M. Schwind, M. Selleby // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 3283 – 3291.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Применение уравнения Эйлера-Лагранжа (2.6) к выражению для производства энтропии рассматриваемой системы приводит к описанию процессов на поверхности раздела фаз зародыш – расплав. Между тем ряд физико-химических параметров (температура, концентрация компонентов, химические потенциалы компонентов) могут не являться непрерывными функциями и имеют разрыв в главной для нас точке $r = R(t)$. Поэтому определение градиентов функций, заданных в указанной точке, требует обсуждения. Для оценки возможности применения ряда математических методов к границе раздела фаз подставим в уравнение Эйлера-Лагранжа (2.6)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (\text{П1.1})$$

уравнения для производства энтропии (2.2). Для этого отдельно запишем выражения для производных $\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}}$ и $\frac{\partial P}{\partial R}$. Для первой производной воспользуемся формулой (2.12)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right). \quad (\text{П1.2})$$

Для второй производной применим выражения (2.13) и (2.15)

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 4\pi R^2 \left[\sigma^\Phi - \sigma^\Psi \right]_{r=R} + \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF. \quad (\text{П1.3})$$

Теперь рассмотрим преобразование выражения $\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF$. Для начала преобразуем уравнение, используя выражение (2.5)

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sum_{i=1}^n \frac{I_i A_i}{T} dF. \quad (\text{П1.4})$$

Величина I_i характеризует скорость увеличения массы продукта \aleph_i^Φ на единицы площади поверхности зародыша. Учитывая сферическую симметрию системы, вынесем величину I_i за знак интеграла

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial R} \left[I_i \int_{F^\Phi} \frac{A_i}{T} dF \right]. \quad (\text{П1.5})$$

Скорость роста зародыша складывается из суммы скоростей увеличения массы каждого из продуктов. Действительно, следуя закону сохранения массы, можно, с одной стороны, выражение для изменения массы зародыша записать в виде

$$\frac{dm^\Phi}{dt} = F^\Phi \sum_{i=1}^n M_{N_i^\Phi} I_i^\Phi. \quad (\text{П1.6})$$

С другой стороны, можно записать

$$\frac{dm^\Phi}{dt} = \rho^\Phi \dot{R} F^\Phi. \quad (\text{П1.7})$$

Приравнявая эти выражения, получим

$$\rho^\Phi \dot{R} = \sum_{i=1}^n M_{N_i^\Phi} I_i^\Phi. \quad (\text{П1.8})$$

Кроме того, для широкого класса задач можно говорить о линейной зависимости скорости увеличения массы каждого из продуктов от скорости изменения радиуса зародыша (этот вопрос более детально рассмотрен в Главе 2). При этом акцентируем внимание, что в нашем вариационном подходе радиус $R(t)$ и скорость роста зародыша $\dot{R}(t)$ являются двумя самостоятельными величинами. Тогда из (П1.8) можно заключить, что скорость увеличения массы каждого из продуктов I_i зависит от скорости роста зародыша $\dot{R}(t)$, но не зависит от его радиуса $R(t)$. Следовательно, мы можем переписать (П1.5) в виде

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{A_i}{T} dF. \quad (\text{П1.9})$$

Теперь объединим полученные выражения (П1.1-П1.3, П1.9)

$$4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) - 4\pi R^2 [\sigma^\Phi - \sigma^\Psi]_{r=R} - \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{A_i}{T} dF = 0. \quad (\text{П1.10})$$

Преобразуем полученное выражение, для этого воспользуемся выражением для сродства химической реакции (2.10)

$$\begin{aligned} & -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi + v_i \mu_i^\Phi \right) \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) - 4\pi R^2 [\sigma^\Phi - \sigma^\Psi]_{r=R} + \\ & + \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{1}{T} \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi + v_i \mu_i^\Phi \right) dF = 0. \end{aligned} \quad (\text{П1.11})$$

Несмотря на то, что в (П1.11) все члены относятся к поверхности раздела фаз Φ и Ψ , часть из них непрерывно связана с фазой Φ , а другая – с фазой Ψ . Выделим эти части:

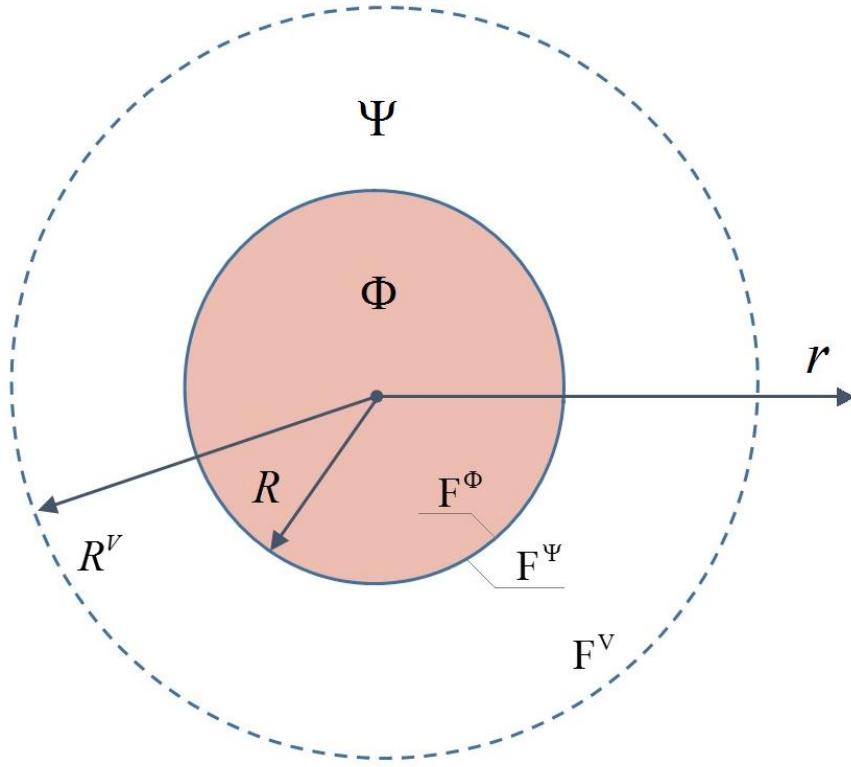


Рис. П1. Схематическое изображение растущего зародыша.

$$\begin{aligned}
 & -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n v_i \mu_i^\Phi \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) - 4\pi R^2 \sigma^\Phi \Big|_{r=R} + \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{1}{T} v_i \mu_i^\Phi dF - \\
 & -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) + 4\pi R^2 \sigma^\Psi \Big|_{r=R} + \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Psi} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi dF = 0.
 \end{aligned} \quad (\text{П1.12})$$

Таким образом, мы получили выражение, отражающее вклад каждой из фаз в протекающие на поверхности процессы. Для более детальной демонстрации процессов обозначим каждый вклад отдельной функцией S и дополним выражения уравнениями для интенсивности производства энтропии каждой из фаз (2.3) и (2.4)

$$\begin{aligned}
 S^\Phi = & -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n v_i \mu_i^\Phi \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) - 4\pi R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Phi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Phi \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^\Phi]_T \right] \Big|_{r=R} + \\
 & + \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \frac{1}{T} v_i \mu_i^\Phi dF.
 \end{aligned} \quad (\text{П1.13})$$

$$S^\Psi = -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi \frac{\partial I_i}{\partial R} \right) + 4\pi R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Psi \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Psi \cdot [\mathbf{grad} \mu_j^\Psi]_T \right]_{r=R} +$$

$$+ \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Psi} \sum_{j=1}^m \frac{1}{T} v_{ij} \mu_j^\Psi dF. \quad (\text{П1.14})$$

$$S^\Phi + S^\Psi = 0. \quad (\text{П1.15})$$

Далее рассмотрим отдельно два последних интеграла выражений (П1.13) и (П1.14). Обозначим их следующим образом

$$M^\Phi = \int_{F^\Phi} \frac{1}{T} v_i \mu_i^\Phi dF, \quad (\text{П1.16})$$

$$M^\Psi = \int_{F^\Psi} \sum_{j=1}^m \frac{1}{T} v_{ij} \mu_j^\Psi dF. \quad (\text{П1.17})$$

Как отмечалось ранее, при $r = R$ не могут быть определены градиенты температуры и химических потенциалов. Сама по себе формулировка (П1.13-П1.15) не является математически строгой. Между тем в реальном процессе резкой грани кристалл – расплава не наблюдается; существует переход, обусловленный неоднородностью формируемой поверхностью кристалла. По этой причине в теории фазового поля [56-63] вблизи поверхности растущего зародыша выделяется переходный слой, характеризуемый разной степенью порядка. Такие рассуждения применимы и к нашему описанию.

Пусть F_δ^Φ – поверхность радиуса $R_\delta^\Phi = R(t) - \delta$ фазы Φ и F_δ^Ψ – поверхность радиуса $R_\delta^\Psi = R(t) + \delta$ фазы Ψ , δ – является некоторой небольшой величиной, характеризующей половину толщины переходного слоя. Пусть время фиксировано. В области V_δ^Φ фазы Φ , ограниченной поверхностью F_δ^Φ , и в области V_δ^Ψ фазы Ψ , ограниченной поверхностью F_δ^Ψ , все функции можно считать непрерывными и сколь угодно раз дифференцируемыми. Тогда, используя формулу Остроградского-Гаусса, можно записать выражения

$$M_\delta^\Phi = \int_{F_\delta^\Phi} \frac{1}{T} v_i \mu_i^\Phi dF = \int_{V_\delta^\Phi} \text{div} \left(\mathbf{n}_F^\Phi \frac{v_i \mu_i^\Phi}{T} \right) dV = 4\pi \int_0^{R_\delta^\Phi} r^2 \text{div} \left(\mathbf{n}_F^\Phi \frac{v_i \mu_i^\Phi}{T} \right) dr, \quad (\text{П1.18})$$

$$M_\delta^\Psi = \int_{F_\delta^\Psi} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi dF = \int_{V_\delta^\Psi} \text{div} \left(\frac{\mathbf{n}_F^\Psi}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi \right) dV = 4\pi \int_{R_\delta^\Psi}^{R^\Psi} r^2 \text{div} \left(\frac{\mathbf{n}_F^\Psi}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi \right) dr, \quad (\text{П1.19})$$

где \mathbf{n}_F^Φ и \mathbf{n}_F^Ψ – единичные векторы нормали соответственно к поверхностям F^Φ и F^Ψ . Причем можно записать

$$\mathbf{n}_F = \mathbf{n}_F^\Phi = -\mathbf{n}_F^\Psi. \quad (\text{П1.20})$$

Далее примем важное допущение, будем считать, что величина является очень малой $\delta \rightarrow 0$. Такое допущение имеет физический смысл, поскольку при росте кристаллов переходный слой может составлять лишь несколько атомных слоев. Тогда из физических соображений, учитывая (П1.20), можно записать

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} M_{\delta}^{\Phi} = M^{\Phi} = 4\pi \int_0^R r^2 \operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \frac{v_i \mu_i^{\Phi}}{T} \right) dr, \quad (\text{П1.21})$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} M_{\delta}^{\Psi} = M^{\Psi} = -4\pi \int_R^{R^V} r^2 \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{n}_F}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^{\Psi} \right) dr. \quad (\text{П1.22})$$

Теперь, применяя к полученным выражениям формулу производной интеграла с переменным верхним пределом, мы можем найти частную производную от этих выражений по радиусу

$$\frac{\partial M^{\Phi}}{\partial R} = 4\pi R^2 \operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \frac{v_i \mu_i^{\Phi}}{T} \right), \quad (\text{П1.23})$$

$$\frac{\partial M^{\Psi}}{\partial R} = 4\pi R^2 \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{n}_F}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^{\Psi} \right). \quad (\text{П1.24})$$

Окончательно подставляя (П1.23) и (П1.24) соответственно в (П.13) и (П.14), запишем

$$\begin{aligned} S^{\Phi} = & -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n v_i \mu_i^{\Phi} \frac{\partial I_i}{\partial R} \right) - 4\pi R^2 \left[\mathbf{J}_q^{\Phi} \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^{\Phi} \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^{\Phi}]_T \right]_{r=R} + \\ & + 4\pi R^2 \sum_{i=1}^n I_i \operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \frac{v_i \mu_i^{\Phi}}{T} \right). \end{aligned} \quad (\text{П1.25})$$

$$\begin{aligned} S^{\Psi} = & -4\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{T} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^{\Psi} \frac{\partial I_i}{\partial R} \right) + 4\pi R^2 \left[\mathbf{J}_q^{\Psi} \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^{\Psi} \cdot [\mathbf{grad} \mu_j^{\Psi}]_T \right]_{r=R} + \\ & + 4\pi R^2 \sum_{i=1}^n I_i \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{n}_F}{T} \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^{\Psi} \right). \end{aligned} \quad (\text{П1.26})$$

$$S^{\Phi} + S^{\Psi} = 0. \quad (\text{П1.27})$$

Таким образом, мы получили выражение для описания физико-химических процессов на границе раздела фаз зародыш – расплав, отдельно учитывающее процессы в каждой из фаз.

На основе полученного уравнения можно записать выражение $\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^{\Phi}} \sigma^F dF$ в более удобной форме. Для этого, учитывая (П1.9) и выражение для сродства (2.10), запишем

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^{\Phi}} \sigma^F dF = - \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} \int_{F^{\Phi}} \frac{1}{T} \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^{\Psi} + v_i \mu_i^{\Phi} \right) dF. \quad (\text{П1.28})$$

Теперь, применяя (П1.16) и (П1.17) можно записать

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = - \sum_{i=1}^n I_i \frac{\partial}{\partial R} (M^\Phi + M^\Psi). \quad (\text{П1.29})$$

Далее используем выражения (П1.23) и (П1.24) и еще раз перепишем (П1.29)

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = -4\pi R^2 \sum_{i=1}^n I_i \left[\operatorname{div} \left(\frac{1}{T} \mathbf{n}_F \sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Psi + \frac{1}{T} \mathbf{n}_F v_i \mu_i^\Phi \right) \right]_{r=R}. \quad (\text{П1.30})$$

Поскольку мольная скорость образования продукта I_i определена только на поверхности раздела фаз и не зависит от r , перепишем (П1.30) с учетом (2.10)

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = 4\pi R^2 \left[\operatorname{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n \frac{I_i A_i}{T} \right) \right]_{r=R}. \quad (\text{П1.31})$$

Окончательно с учетом (2.5) перепишем (П1.31) в виде

$$\frac{\partial}{\partial R} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF = 4\pi R^2 \left[\operatorname{div} (\mathbf{n}_F \sigma^F) \right]_{r=R}. \quad (\text{П1.32})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Для выводов Главы 2 нам требуется преобразовать выражение $\mathbf{grad} \frac{\mu_i}{T}$ для обеих фаз. Для начала запишем выражение в виде

$$\mathbf{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} \mathbf{grad} \mu_i + \mu_i \mathbf{grad} \frac{1}{T}. \quad (\text{П2.1})$$

С другой стороны, учитывая $\mu_i = \mu_i(T, P, c_1, \dots, c_{k-1})$, где k – количество компонентов в соответствующей фазе, можно записать

$$\mathbf{grad} \mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \mathbf{grad} T + \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \mathbf{grad} P + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \mathbf{grad} c_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \mathbf{grad} T + [\mathbf{grad} \mu_i]_T, \quad (\text{П2.2})$$

где $[\mathbf{grad} \mu_i]_T$ – градиент химического потенциала компонента i , вычисленный при условии постоянства температуры. Теперь с учетом (П2.2) перепишем (П2.1)

$$\mathbf{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_i]_T + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \mathbf{grad} T + \mu_i \mathbf{grad} \frac{1}{T}. \quad (\text{П2.3})$$

Тогда, используя $\mathbf{grad} T = -T^2 \mathbf{grad} \frac{1}{T}$, а также учитывая $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -s_i$ [31], запишем

$$\mathbf{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_i]_T + Ts_i \mathbf{grad} \frac{1}{T} + \mu_i \mathbf{grad} \frac{1}{T}. \quad (\text{П2.4})$$

Далее, учитывая $\mu_i = h_i - Ts_i$, запишем

$$\mathbf{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} [\mathbf{grad} \mu_i]_T + h_i \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (\text{П2.5})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ СВЕРХСКОРОСТНОМ ОХЛАЖДЕНИИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

П.3.1. Общее описание математической модели. Для расчета процесса зарождения и роста зародышей при сверхскоростном охлаждении эвтектического расплава разработан комплекс программ, позволяющий проводить решение задачи в двух режимах:

- переохлаждение расплава до заданной температуры (система уравнений 3.139-3.181);
- переохлаждение расплава в соответствии с режимом охлаждения выбранного слоя ленты, затвердевающей на медном барабане (система уравнений дополнена уравнениями 3.202-3.208).

Поскольку первый режим является частным случаем второго здесь будет приведено решение системы во втором случае. Для удобства описания перепишем уравнения представленные уравнения:

- Уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad 0 < r < l_1, \quad (\text{П3.1})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad l_1 < r < l_2. \quad (\text{П3.2})$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+0}, \quad (\text{П3.3})$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+l_2-0} = \sigma (T_5^4 - T_{\text{ПОВ}}^4), \quad (\text{П3.4})$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (\text{П3.5})$$

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe

$$\kappa_{Fe} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe} / kT, \quad (\text{П3.6})$$

$$q_{KPF_{Fe}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe}}{3 \ln \varepsilon_{Fe}} \right)^3, \quad (\text{П3.7})$$

$$\varepsilon_{Fe} = \frac{x_{Fe}^\Psi}{K_{Fe}}, \quad (\text{П3.8})$$

$$\Delta G_{Fe} = kT \left(\kappa q_{Fe}^{2/3} - q_{Fe}^{\Phi} \ln \varepsilon_{Fe} \right), \quad (\text{П3.9})$$

$$J_{Fe} = N_0 p_{Fe} (q_{KPF_{Fe}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe}(q_{KPF_{Fe}})}{kT} \right), \quad (\text{П3.10})$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe} q_{KPF_{Fe}}^{-4/3}, \quad (\text{П3.11})$$

$$\frac{A_{Fe}}{kT} = \ln \varepsilon_{FeM} - \ln \varepsilon_{Fe}, \quad (\text{П3.12})$$

$$I_{Fe} = \frac{D_{Fe}}{v^{\Psi}} \frac{x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}}{R}. \quad (\text{П3.13})$$

$$b_{Fe}(t, q) = I_{Fe} F^{\Phi} N_A = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^{\Psi}} (x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}), \quad (\text{П3.14})$$

$$p(q_{Fe}) = \frac{kT}{A_{Fe}} b_{Fe}(t, q) = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{v^{\Psi}} \frac{x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}}{\ln \varepsilon_{FeM} - \ln \varepsilon_{Fe}}, \quad (\text{П3.15})$$

- уравнения интенсивности образования «стабильных» зародышей Fe_2B

$$\kappa_{Fe_2B} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe_2B}^{\Phi})^{2/3} \gamma_{Fe_2B} / kT, \quad (\text{П3.16})$$

$$q_{KPF_{Fe_2B}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe_2B}}{3 \ln \varepsilon_{Fe_2B}} \right)^3, \quad (\text{П3.17})$$

$$\varepsilon_{Fe_2B} = \frac{(x_{Fe}^{\Psi})^2 x_B^{\Psi}}{K_{Fe_2B}}, \quad (\text{П3.18})$$

$$\Delta G_{Fe_2B} = kT \left(\kappa q_{Fe_2B}^{2/3} - q_{Fe_2B}^{\Phi} \ln \varepsilon_{Fe_2B} \right), \quad (\text{П3.19})$$

$$J_{Fe_2B} = N_0 p_{Fe_2B} (q_{KPF_{Fe_2B}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe_2B}(q_{KPF_{Fe_2B}})}{kT} \right), \quad (\text{П3.20})$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe_2B} q_{KPF_{Fe_2B}}^{-4/3}, \quad (\text{П3.21})$$

$$\frac{A_{Fe_2B}}{kT} = \ln \varepsilon_{Fe_2BM} - \ln \varepsilon_{Fe_2B}, \quad (\text{П3.22})$$

$$I_{Fe_2B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^{\Psi}} \frac{(M_B x_B^{\Psi} + M_{Fe} x_{Fe}^{\Psi})}{n_{Fe}^E x_B^{\Psi} - n_B^E x_{Fe}^{\Psi}} \frac{x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}}{R}, \quad (\text{П3.23})$$

$$b_{Fe_2B}(t, q) = I_{Fe_2B} F^{\Phi} N_A = 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^{\Psi}} \frac{(M_B x_B^{\Psi} + M_{Fe} x_{Fe}^{\Psi})}{n_{Fe}^E x_B^{\Psi} - n_B^E x_{Fe}^{\Psi}} (x_{FeM}^{\Psi} - x_{Fe}^{\Psi}), \quad (\text{П3.24})$$

$$\begin{aligned}
p(q_{Fe_2B}) &= \frac{kT}{A_{Fe_2B}} b_{Fe_2B}(t, q) = \\
&= 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{\ln \varepsilon_{Fe_2BM} - \ln \varepsilon_{Fe_2B}},
\end{aligned} \tag{П3.25}$$

- уравнения интенсивности образования «метастабильных» зародышей Fe_3B

$$\kappa_{Fe_3B} = (36\pi)^{1/3} (v_{Fe_3B}^\Phi)^{2/3} \gamma_{Fe_3B} / kT, \tag{П3.26}$$

$$q_{KPF_{Fe_3B}} = \left(\frac{2\kappa_{Fe_3B}}{3 \ln \varepsilon_{Fe_3B}} \right)^3, \quad \varepsilon_{Fe_3B} = \frac{(x_{Fe}^\Psi)^3 x_B^\Psi}{K_{Fe_3B}}, \tag{П3.27}$$

$$\Delta G_{Fe_3B} = kT \left(\kappa_{Fe_3B}^{2/3} - q_{Fe_3B}^\Phi \ln \varepsilon_{Fe_3B} \right), \tag{П3.28}$$

$$J_{Fe_3B} = N_0 p_{Fe_3B}(q_{KPF_{Fe_3B}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{Fe_3B}(q_{KPF_{Fe_3B}})}{kT} \right), \tag{П3.29}$$

$$G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{Fe_3B} q_{KPF_{Fe_3B}}^{-4/3}. \tag{П3.30}$$

$$\frac{A_{Fe_3B}}{kT} = \ln \varepsilon_{Fe_3BM} - \ln \varepsilon_{Fe_3BF}, \tag{П3.31}$$

$$I_{Fe_3B} = \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} \frac{x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi}{R} + 2 \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_\Sigma R}, \tag{П3.32}$$

$$\begin{aligned}
b_{Fe_3B}(t, q) &= I_{Fe_3B} F^\Phi N_A = \\
&= 4\pi R N_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi R N_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_\Sigma},
\end{aligned} \tag{П3.33}$$

$$\begin{aligned}
p(q_{Fe_3B}) &= \frac{kT}{A_{Fe_3B}} b_{Fe_3B}(t, q) = \\
&= \frac{4\pi R N_A}{\ln \varepsilon_{Fe_3BM} - \ln \varepsilon_{Fe_3BF}} \left[\frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 2 \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_\Sigma} \right]
\end{aligned} \tag{П3.34}$$

- уравнения распределения частиц по размерам,

$$\frac{\partial N_{Fe}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe} b_{Fe})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{Fe}, \infty), \tag{П2.35}$$

$$\frac{\partial N_{Fe_2B}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe_2B} b_{Fe_2B})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{Fe_2B}, \infty), \tag{П3.36}$$

$$\frac{\partial N_{Fe_3B}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{Fe_3B} b_{Fe_3B})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{\Gamma Fe_3B}, \infty), \quad (\text{ПЗ.37})$$

$$N_{\Gamma Fe} = \frac{J_{Fe}}{p_{Fe}(q_{\Gamma Fe}) \Delta G'_{Fe}(q_{\Gamma Fe})}, \quad (\text{ПЗ.38})$$

$$N_{\Gamma Fe_2B} = \frac{J_{Fe_2B}}{p_{Fe_2B}(q_{\Gamma Fe_2B}) \Delta G'_{Fe_2B}(q_{\Gamma Fe_2B})}, \quad (\text{ПЗ.39})$$

$$N_{\Gamma Fe_3B} = \frac{J_{Fe_3B}}{p_{Fe_3B}(q_{\Gamma Fe_3B}) \Delta G'_{Fe_3B}(q_{\Gamma Fe_3B})}, \quad (\text{ПЗ.40})$$

- уравнения баланса компонентов системы,

$$\begin{aligned} N_{Fe}^I(t) = & N_{ucx} (1 - c^0) - \int_{q_{\Gamma Fe}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - \\ & - n_{Fe}^E \int_{q_{\Gamma Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_{Fe} \int_{q_{\Gamma Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.41})$$

$$N_B^I(t) = N_{ucx} c^0 - n_B^E \int_{q_{\Gamma Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{\Gamma Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (\text{ПЗ.42})$$

$$c(t) = \frac{N_{Fe}^I(t)}{N_{Fe}^I(t) + N_B^I(t)}, \quad (\text{ПЗ.43})$$

- начальные условия,

$$N_{Fe}(0, q_{Fe}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe} \leq q_{Fe} < \infty, \quad (\text{ПЗ.44})$$

$$N_{Fe_2B}(0, q_{Fe_2B}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe_2B} \leq q_{Fe_2B} < \infty, \quad (\text{ПЗ.45})$$

$$N_{Fe_3B}(0, q_{Fe_3B}) = 0, \quad q_{\Gamma Fe_3B} \leq q_{Fe_3B} < \infty, \quad (\text{ПЗ.46})$$

$$c(0) = c_{HAЧ}, \quad (\text{ПЗ.47})$$

$$T(r, 0) = T_B, \quad 0 \leq r \leq l_1, \quad (\text{ПЗ.48})$$

$$T(r, 0) = T_P, \quad l_1 \leq r \leq l_2. \quad (\text{ПЗ.49})$$

Полученные уравнения решались при помощи разностных методов. По полученным уравнениям составлялись соответствующие разностные задачи.

Решения полученной системы уравнений предполагает решение двух задач. Отдельно для каждого момента времени (временного слоя) рассчитывалось значение температуры в выбранном объеме по уравнениям (ПЗ.1-ПЗ.5, ПЗ.48, ПЗ.49). После этого по уравнениям (ПЗ.6-

ПЗ.47) для выбранного временного слоя решалась задача зарождения и роста зародышей каждой из фаз. Для удобства описания приведем алгоритм решения задачи зарождения и роста кристаллов, а затем задачи расчета значения температуры в выбранном слое ленты.

П.3.2. Разностная задача зарождения и роста зародышей в переохлажденном расплаве. Для построения разностной задачи по уравнениям (ПЗ.6-ПЗ.47) задавалась расчетная сетка с координатой времени t и координатой размеров частиц q . Размеры зародышей могут быть очень большими, поэтому узлы на оси q располагались в геометрической прогрессии. Для расположения узлов задавались первым шагом l_1 и знаменателем прогрессии χ :

$$q_1 = 0, \quad l_2 = l_1 \chi, \quad q_2 = l_1, \\ l_j = l_{j-1} \chi, \quad q_j = q_{j-1} + l_j, \quad (j = 3, \dots, n), \quad (\text{П.3.50})$$

где n – число узлов на оси q . Такое расположение узлов задавалось с целью повышения точности решения задачи. При больших переохлаждениях расплава критический размер зародыша резко уменьшается, поэтому в области небольших размеров необходимо обеспечить требуемую точность, для этого расстояние между первыми узлами задается минимальным.

Узлы сетки по оси времени t заранее определялись, значение шага по времени рассчитывалось на каждом временном слое отдельно.

Решение уравнений математической модели после записи входящих в нее дифференциальных уравнений в разностном виде производилось следующим образом. На первом этапе определялись начальные условия, задавались начальная температура и концентрация компонентов в расплаве. Начальное количество зародышей каждого из размеров задавалось равным нулю, для этого отдельно определялись расчетные сетки для зародышей Fe, Fe₂B и Fe₃B.

Затем последовательно проводились расчеты для каждого временного слоя. Сначала определялось значение шага по времени τ и вычислялись граничные значения N_{Fe} , $N_{\text{Fe}_2\text{B}}$ и $N_{\text{Fe}_3\text{B}}$. После этого для текущего временного слоя вычисляли значения количества зародышей трех фаз в каждом из узлов сетки. На основе полученных значений определяли значение концентрации железа в расплаве, при этом для уточнения полученных значений использовался численный метод Ньютона. Расчеты проводили до достижения некоторого заданного времени окончания расчета.

Для построения разностного аналога задачи с использованием метода Ньютона определялись производные по концентрации всех участвующих в расчете величин. Далее для

полученных производных и всех уравнений (ПЗ.6-ПЗ.43) составлялись их разностные аналоги. При этом с целью улучшения сходимости процесса решения использовали неявные разностные схемы. Для получения разностного аналога уравнений баланса компонентов системы (ПЗ.41, ПЗ.42) в качестве метода аппроксимации интегралов в выражениях использовался метод трапеций.

Для определения мольной доли Fe в системе использовался метод Ньютона. Ввели функцию

$$F(c) = \frac{N_{Fe}^l(t)}{N_{Fe}^l(t) + N_B^l(t)} - c(t), \quad (\text{ПЗ.51})$$

для которой производная по концентрации равна

$$F'(c) = \frac{\left(N_{Fe}^l\right)' N_B^l - N_{Fe}^l \left(N_B^l\right)'}{\left(N_A^l + N_B^l\right)^2} - 1. \quad (\text{ПЗ.52})$$

Вычисление мольной доли железа для текущего временного слоя осуществляли в следующем порядке. Начальное значение принимали равным значению мольной доли компонента железа в расплаве на предыдущем временном слое. Затем вычислим значения переменных N_{Fe} , N_{Fe_2B} и N_{Fe_3B} , а также их производных по концентрации N_{Fe}' , N_{Fe_2B}' и N_{Fe_3B}' в каждом из узлов сетки. Далее на основе метода Ньютона в соответствии с формулой (ПЗ.52) рассчитали значение концентрации c_i , где i – номер итерации. В случае если рассчитанное значение $F(c_i)$ стремится к нулю (при расчете использовалось условие $F(c_i) < 1 \cdot 10^{-10}$), то расчет прекращался, и значение концентрации на текущем временном слое принимается равным c_i . Иначе создавался следующий итерационный слой, и расчет производится снова до тех пор, пока $F(c_i)$ не достигало требуемого значения.

Расчеты по полученным разностным уравнениям производились в соответствии со следующим алгоритмом.

1. Определение начальных переменных:

Выбираем размер сетки по q . Зародыши в процессе роста могут достичь размеров сопоставимых с размером исследуемого объема. Поэтому в качестве размера q выбираем величину близкую к количеству молекул в исследуемом объеме. Далее определяем начальный шаг l_1 и начальное число узлов q . Все эти величины принимаем одинаковыми для всех сеток распределения по размерам зародышей Fe, Fe₂B и Fe₃B.

1.1. Выбираем размер сетки по времени t_{max} , шаг по времени τ , текущее время протекания процесса t .

- 1.2. Определяем начальное значение граничного размера q_{Fe} , q_{Fe_2B} и q_{Fe_3B} .
- 1.3. Определяем начальное значение мольной доли c компонента Fe в расплаве.
- 1.4. Определяем температуру расплава.
2. Расчет узлов сеток:
 - 1.1. По формулам (П.3.50) для каждого из узлов обеих сеток определяем шаг l_j и соответствующий размер зародыша q_j .
 - 1.2. Для каждого из узлов определяем начальное количество зародышей.
3. Вычисляем переменные $q_{\Gamma_{Fe}}$, $q_{\Gamma_{Fe_2B}}$, $q_{\Gamma_{Fe_3B}}$ в соответствии с методикой выбора граничных условий, подробно описанной в работе [106].
4. Проверка граничных условий. В случае если граничные условия выходят за шаг сетки условие выполняется, продолжаем расчет (пункт 6), иначе необходимо уменьшить шаг по времени и провести подготовительный расчет снова (пункт 5).
5. Уменьшаем шаг по времени $\tau = \tau / 2$, и, соответственно, изменяем текущее время $t = t - \tau / 2$. Переходим к пункту 3.
6. Определяем граничное количество зародышей N_{Fe} , N_{Fe_2B} и N_{Fe_3B} и производные от этих переменных N'_{Fe} , N'_{Fe_2B} и N'_{Fe_3B} .
7. Для каждого из узлов разностных сеток рассчитываем переменные N_{Fe} , N_{Fe_2B} и N_{Fe_3B} и производные от этих переменных N'_{Fe} , N'_{Fe_2B} и N'_{Fe_3B} .
8. Вычисляем переменные N_{Fe}^l , N_B^l , $(N_{Fe}^l)'$, $(N_B^l)'$, F , F' и окончательно определяем значение концентрации на текущей итерации c_i . Для расчета в качестве c_{i-1} используем значение концентрации на предыдущей итерации.
9. В случае, если $F > 1e-10$, необходимо продолжать итерации (пункт 3), иначе переходим к пункту 10.
10. Для трех сеток между узлами добавляем новые узлы соответствующие граничным условиям q_{Γ} . Для всех сеток производим переход на новый временной слой, для этого переменные для каждого из узлов переносим на предыдущий временной слой: Задаем новый шаг по времени τ и увеличиваем текущее расчетное время $t = t + \tau$.
11. Проверяем, достигнуто ли время окончания расчета. Если $t < t_{max}$, то продолжаем расчет (пункт 3), иначе заканчивает работу программы.

П.3.3. Решение уравнений математической модели распределения температуры в ленте при ее охлаждении на барабане. Рассмотрим алгоритм численного решения уравнений (ПЗ.1-ПЗ.5, ПЗ.48, ПЗ.49).

Для построения разностной задачи задавалась расчетная сетка с координатой времени t и осью r , перпендикулярной поверхности барабана (рис.3.11). При расчете узлов сетки по координате r отдельно задавался начальный шаг сетки, количество шагов и знаменатель прогрессии на участках $[0, l_1]$ и $[l_1, l_1+l_2]$.

Вычисления шагов сетки производились по формулам:

– на участке $[0, l_1]$:

$$\begin{aligned} r_1' &= 0, \quad l_2 = l_1 \chi', \quad r_2 = l_1, \\ l_j &= l_{j-1} \chi', \quad r_j = r_{j-1} + l_j, \quad (j = 3, \dots, n'), \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.53})$$

– на участке $[l_1, l_1+l_2]$:

$$\begin{aligned} l_{n'+1} &= l_{n'} \chi'', \quad r_{n'+1} = r_{n'} + l_{n'}, \\ l_j &= l_{j-1} \chi'', \quad r_j = r_{j-1} + l_j, \quad (j = n' + 2, \dots, n' + n''), \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.54})$$

где $n = n' + n''$ – число узлов на оси r .

Запишем разностные аналоги полученных уравнений. Уравнения (ПЗ.1, ПЗ.2) запишется в разностном виде следующим образом

$$-\tilde{T}_j = A_j T_{j-1} - C_j T_j + B_j T_{j+1}, \quad (\text{ПЗ.55})$$

$$A_j = \frac{a_1^2 \tau}{l_{j-1} \tilde{l}}, \quad B_j = \frac{a_1^2 \tau}{l_j \tilde{l}}, \quad C_j = A_j + B_j + 1, \quad 0 < r < l_1, \quad (\text{ПЗ.56})$$

$$A_j = \frac{a_2^2 \tau}{l_{j-1} \tilde{l}}, \quad B_j = \frac{a_2^2 \tau}{l_j \tilde{l}}, \quad C_j = A_j + B_j + 1, \quad l_1 < r < l_2. \quad (\text{ПЗ.57})$$

$$\tilde{l} = \frac{l_j + l_{j-1}}{2}. \quad (\text{ПЗ.58})$$

При решении разностных уравнений, использовался метод правой прогонки. Первоначально для каждого узла рассчитывались переменные α_j и β_j

$$\alpha_{j+1} = \frac{B_j}{C_j - \alpha_j A_j}, \quad \beta_{j+1} = \frac{\beta_j A_j + \tilde{T}_j}{C_j - \alpha_j A_j}, \quad (\text{ПЗ.59})$$

затем осуществлялась обратная прогонка, определялось значение температуры расплава в каждом узле сетки

$$T_j = \alpha_{j+1} T_{j+1} + \beta_{j+1}. \quad (\text{ПЗ.60})$$

Уравнения (ПЗ.59-ПЗ.60) нельзя использовать в граничных узлах. В каждом из граничных узлов необходимо найти специальные выражения для определения коэффициентов α_j и β_j , или температуры T_j .

Уравнение на границе медный барабан-расплав (ПЗ.3) запишется следующим образом в разностном виде

$$\lambda_1 \frac{T_n - T_{n-1}}{l_n} = \lambda_2 \frac{T_{n+1} - T_n}{l_{n+1}}, \quad (\text{ПЗ.61})$$

Подставляя (ПЗ.15) в (ПЗ.16) получаем искомые выражения для граничных коэффициентов

$$\alpha_{n+1} = \frac{\lambda_2 l_{n-1}}{\lambda_1 l_n + \lambda_2 l_{n-1} - \lambda_1 l_n \alpha_n}, \quad \beta_{n+1} = \frac{\lambda_1 l_n \beta_n}{\lambda_1 l_n + \lambda_2 l_{n-1} - \lambda_1 l_n \alpha_n}, \quad (\text{ПЗ.62})$$

Разностный аналог уравнения на границе расплав-воздух (ПЗ.4) имеет вид

$$-\frac{T_n - T_{n-1}}{l_{n-1}} = \sigma (T_n^4 - T_{\text{ПОВ}}^4). \quad (\text{ПЗ.63})$$

Подставляя (ПЗ.60) в (ПЗ.63) получаем выражение

$$f(T_n) = DT_n^4 + T_n - \alpha_n T_n - \beta_n - E = 0, \quad (\text{ПЗ.64})$$

где $D = \frac{\sigma l_n}{\lambda_2}$, $E = DT_{\text{ПОВ}}^4$. Полученное уравнение представляет собой многочлен четвертой степени. Для решения этого уравнения использовали метод Ньютона. Значение температуры T_n определяли по формуле

$$T_{k+1} = T_k - \frac{f(T_k)}{f'(T_k)}, \quad f'(T_k) = 4DT_k^3 + 1 - \alpha_n. \quad (\text{ПЗ.65})$$

Начальное значение T_k принимаем равным температуре в узле n на предыдущем временном слое. Расчет по формуле производим до тех пор, пока величина $f(T_n)$ не станет ничтожно малой.

Запишем разностный аналог граничного условия (ПЗ.5) для центра вращающегося барабана [44-45]

$$\frac{T_0^* - T_0^{\vee}}{\tau} = \frac{a^\Phi}{4} \frac{T_1^* - T_0^*}{l_1^2}, \quad (\text{ПЗ.66})$$

где a^Φ – температуропроводность зародыша. Выражая из полученного выражения T_0^* и учитывая, что $T_0^* = \alpha_1 T_1^* + \beta_1$, получаем

$$\alpha_1 = \frac{a^\Phi \tau}{4l_1^2 + a^\Phi \tau}, \quad \beta_1 = \frac{4l_1^2 T_0^{\vee}}{4l_1^2 + a^\Phi \tau}. \quad (\text{ПЗ.67})$$

Далее используя полученные уравнения запишем полную систему разностных уравнений:

- уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$-\ddot{T}_j = A_j T_{j-1} - C_j T_j + B_j T_{j+1}, \quad (\text{ПЗ.68})$$

$$A_j = \frac{a_1^2 \tau}{l_{j-1} \tilde{l}}, \quad B_j = \frac{a_1^2 \tau}{l_j \tilde{l}}, \quad C_j = A_j + B_j + 1, \quad 0 < r < l_1, \quad (\text{ПЗ.69})$$

$$A_j = \frac{a_2^2 \tau}{l_{j-1} \tilde{l}}, \quad B_j = \frac{a_2^2 \tau}{l_j \tilde{l}}, \quad C_j = A_j + B_j + 1, \quad l_1 < r < l_2. \quad (\text{ПЗ.70})$$

$$\tilde{l} = \frac{l_j + l_{j-1}}{2}. \quad (\text{ПЗ.71})$$

$$\alpha_{j+1} = \frac{B_j}{C_j - \alpha_j A_j}, \quad \beta_{j+1} = \frac{\beta_j A_j + \ddot{T}_j}{C_j - \alpha_j A_j}, \quad (\text{ПЗ.72})$$

$$T_j = \alpha_{j+1} T_{j+1} + \beta_{j+1}. \quad (\text{ПЗ.73})$$

- граничные условия:

$$\alpha_{n+1} = \frac{\lambda_2 l_{n-1}}{\lambda_1 l_n + \lambda_2 l_{n-1} - \lambda_1 l_n \alpha_n}, \quad \beta_{n+1} = \frac{\lambda_1 l_n \beta_n}{\lambda_1 l_n + \lambda_2 l_{n-1} - \lambda_1 l_n \alpha_n}, \quad (\text{ПЗ.74})$$

$$f(T_n) = DT_n^4 + T_n - \alpha_n T_n - \beta_n - E = 0, \quad (\text{ПЗ.75})$$

$$T_{k+1} = T_k - \frac{f(T_k)}{f'(T_k)}, \quad f'(T_k) = 4DT_k^3 + 1 - \alpha_n. \quad (\text{ПЗ.76})$$

$$\alpha_1 = \frac{a^\Phi \tau}{4l_1^2 + a^\Phi \tau}, \quad \beta_1 = \frac{4l_1^2 T_0^\vee}{4l_1^2 + a^\Phi \tau}. \quad (\text{ПЗ.77})$$

- начальные условия:

$$T(r, 0) = T_b, \quad 0 \leq r \leq l_1, \quad (\text{ПЗ.78})$$

$$T(r, 0) = T_p, \quad l_1 \leq r \leq l_2, \quad (\text{ПЗ.79})$$

Расчеты по полученным разностным уравнениям производились в соответствии со следующим алгоритмом.

- Определение начальных переменных:

- 1.1. Выбираем размер сетки по x , начальный шаг l_1 и число узлов n .

- 1.2. Для определения размера сетки по времени t_{max} и шага по времени τ используем данные расчета по уравнениям математической модели затвердевания расплава с

учетом общих факторов. Начальное время протекания процесса t принимаем равным шагу τ .

2. Расчет узлов сеток:

2.1. По формулам (ПЗ.53, ПЗ.54) для каждого из узлов обеих сеток определяем шаг l_j и соответствующий параметр x_j .

2.2. Определить начальную температуру в каждом из узлов сетки.

3. Определяем значения переменных τ , t , α_1 , β_1 по формулам (ПЗ.67).

4. Прямая прогонка. Для каждого узла по формулам (ПЗ.59) определяем значения переменных α_j и β_j .

5. Для счетчика итераций принимаем $k = 0$. Начальное значение температуры на поверхности зародыша принимаем равной температуре на предыдущем временном слое $T_k = T_n^{\vee}$.

6. По формуле (ПЗ.64) вычисляем значения функции $f(T_n)$ и производной от этой функции.

7. Увеличиваем счетчик итераций k на единицу.

8. Если $f(T_n)$ больше некоторого очень маленького значения, то переходим к шагу 3, иначе 8.

9. Обратная прогонка. По формуле (ПЗ.73) вычисляем значение температуры для каждого из узлов сетки.

10. Переход на новый временной слой. Для каждого узла принимаем $T_j^{\vee} = T_j$.

11. Проверяем, в случае, если достигнуто время окончания расчета заканчиваем выполнение программы, иначе переходим к новому временному слою (шаг 3).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ РОСТА КРИСТАЛЛА ЖЕЛЕЗА ПРИ НАГРЕВЕ РУДЫ

Для моделирования роста кристалла решали систему уравнений (4.91-4.95). Полученная система уравнений представляет собой задачу Стефана [47]. Аналитическое решение этой задачи представляет собой значительные трудности. Поэтому использовались численные методы, составлялась программа на языке C++ для решения задачи на компьютере. В качестве метода решения использовались разностные методы [44-45, 47].

П.4.1. Задание расчетной сетки. Для построения разностных аналогов полученных уравнений задавалась расчетная сетка. Скорость роста зародыша вычисляли по формуле (4.93) для каждого временного слоя.

Для решения уравнений диффузии компонентов задавалась расчетная сетка с координатой времени t и координатой x . Для расположения узлов по оси x задавались первым шагом l_1 и знаменателем прогрессии χ :

$$\begin{aligned} x_1 &= 1, \quad l_2 = l_1 \chi, \quad x_2 = x_1 + l_1, \\ l_j &= l_{j-1} \chi, \quad x_j = x_{j-1} + l_j, \quad (j = 3, \dots, n), \end{aligned} \quad (\text{П4.1})$$

где n - число узлов на оси x .

Для построения разностного аналога уравнения диффузии удобно воспользоваться методом выпрямления фронтов [47]. Для этого произведем замену переменных

$$x = \frac{r}{R(t)}, \quad (\text{П4.2})$$

где r – расстояние от центра растущего зародыша в сферической системе координат, $R(t)$ – радиус растущего зародыша, x – новая независимая переменная. В результате замены (П4.2) подвижная граница раздела фаз зародыш - расплав $R(t)$ заменится неподвижной границей $x=1$.

Для произвольной функции $y(t, r)$ частные производные по старым переменным (t, r) выражаются через частные производные аргументов (t, x) по формулам

$$\frac{\partial y(t, r)}{\partial r} = \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \frac{1}{R}, \quad (\text{П4.3})$$

$$\frac{\partial y(t, r)}{\partial t} = \frac{\partial y(t, x)}{\partial t} - \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} x \frac{R'(t)}{R(t)}, \quad (\text{П4.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y(t, r)}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \right), \quad (\text{П4.5})$$

где

$$\dot{R} = dR/dt. \quad (\text{П4.6})$$

Используя полученные уравнения (П4.3-П4.6), переходим к переменным (t, x) в уравнениях (4.91, 4.93)

$$\frac{\partial c_{Fe}^\Psi}{\partial t} - \frac{\partial c_{Fe}^\Psi}{\partial x} x \frac{R'(t)}{R(t)} = D_{Fe}^\Psi \frac{1}{x^2 R(t)^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(x^2 \frac{\partial c_{Fe}^\Psi}{\partial x} \right). \quad (\text{П4.7})$$

$$\dot{R} = -D_{Fe}^\Sigma \frac{\rho^\Psi}{\rho^\Phi R} \frac{\partial c_{Fe}^\Psi}{\partial x} \left(1 + \frac{a_{Fe}^\Psi}{a_O^\Psi} \right)$$

или, используя теорию идеальных растворов и учитывая допущение $c_{Fe_f}^\Psi \approx 0$,

$$\dot{R} = -D_{Fe}^\Sigma \frac{\rho^\Psi}{\rho^\Phi R} \frac{\partial c_{Fe}^\Psi}{\partial x}. \quad (\text{П4.8})$$

Полученные уравнения запишем в разностном виде

$$-\overset{\vee}{c}_j = A_j c_{j-1} - C_j c_j + B_j c_{j+1}, \quad (\text{П4.9})$$

где c_j - концентрация компонента B в j -ом узле,

$$A_j = \frac{x_{j-1/2}^2 \tau D_{Fe}^\Sigma}{l_{j-1} \tilde{l} x_j^2 R^2}, \quad B_j = \frac{\dot{R} x_j \tau}{R l_j} + \frac{x_{j+1/2}^2 \tau D_{Fe}^\Sigma}{l_j \tilde{l} x_j^2 R^2}, \quad C_j = A_j + B_j + 1, \quad (\text{П4.10})$$

$$\tilde{l} = \frac{l_j + l_{j-1}}{2}, \quad x_{j-1/2} = x_j - \tilde{l}, \quad x_{j+1/2} = x_j + \tilde{l},$$

τ - шаг по времени,

$$\dot{R} = -D_{Fe}^\Sigma \frac{\rho^\Psi}{\rho^\Phi R} \frac{c_1 - c_0}{l_0}. \quad (\text{П4.11})$$

$$R = \overset{\vee}{R} + \tau R'. \quad (\text{П4.12})$$

$$c(r, 0) = c_{ИСХ}, \quad (\text{П4.13})$$

$$R(0) = R_{ИСХ}. \quad (\text{П4.14})$$

Для решения системы уравнений (П4.9-П4.14) использовали следующий алгоритм. Переход от k -ого временного слоя к $k+1$ -вому осуществляется с помощью последовательных итераций. Для каждого временного слоя, задавшись начальным значением R , решали систему уравнений (П4.9, П4.10, П4.12, П4.13), а затем по уравнениям (П3.11, П3.12) находили новое значение R . Вычисления повторяли с новыми значениями R до тех пор, пока новое значение R

практически не отличалось от старого. Коэффициент диффузии D_{Fe}^{Σ} вычислялся по формуле (4.92).

При проведении расчетов использовали специальные итерационные формулы. Условились обозначать величину y , относящуюся к временному слою $k+1$ и итерации с номером s , символом $y^{(s)}$. Пусть для $k+1$ -го слоя уже определены величины $R^{(s-1)}$, $c_j^{(s-1)}$ ($j=1, \dots, n$), относящиеся к $s-1$ -той итерации. Тогда полученные выражения для изменения радиуса зародыша можно записать в виде

$$\dot{R}^{(s)} = -D_{Fe}^{\Sigma} \frac{\rho^{\Psi}}{\rho^{\Phi} R^{(s-1)}} \frac{c_1^{(s-1)} - c_0^{(s-1)}}{l_0}, \quad R^{(s)} = \overset{\vee}{R} + \tau \dot{R}^{(s)}. \quad (\text{П4.15})$$

Для определения концентрации компонентов в каждом из узлов сетки применялся метод правой прогонки [44], для этого использовали формулы

$$\alpha_{j+1}^{(s)} = \frac{B_j^{(s)}}{C_j^{(s)} - \alpha_j^{(s)} A_j^{(s)}}, \quad \beta_{j+1}^{(s)} = \frac{\beta_j^{(s)} A_j^{(s)} + \check{c}_j}{C_j^{(s)} - \alpha_j^{(s)} A_j^{(s)}}, \quad (\text{П4.16})$$

$$c_j^{(s)} = \alpha_{j+1}^{(s)} c_{j+1}^{(s)} + \beta_{j+1}^{(s)}. \quad (\text{П4.17})$$

П.4.2. Полная система разностных уравнений. Выпишем полную систему разностных уравнений, используя (П4.1, П4.9, П4.10, П4.13-П4.17):

- разностные уравнения диффузии компонента в расплаве

$$-\overset{\vee}{c}_j = A_j c_{j-1} - C_j c_j + B_j c_{j+1}, \quad (\text{П4.18})$$

$$A_j = \frac{x_{j-1/2}^2}{l_{j-1} \tilde{l}} \frac{\tau D_B}{x_j^2 R^2}, \quad B_j = \frac{\dot{R} x_j \tau}{R l_j} + \frac{x_{j+1/2}^2}{l_j \tilde{l}} \frac{\tau D_B}{x_j^2 R^2}, \quad C_j = A_j + B_j + 1, \quad (\text{П4.19})$$

$$x_1 = 1, \quad l_2 = l_1 \chi, \quad x_2 = x_1 + l_1,$$

$$l_j = l_{j-1} \chi, \quad x_j = x_{j-1} + l_j, \quad (j=3, \dots, n), \quad (\text{П4.20})$$

$$\dot{R}^{(s)} = -D_{Fe}^{\Sigma} \frac{\rho^{\Psi}}{\rho^{\Phi} R^{(s-1)}} \frac{c_1^{(s-1)} - c_0^{(s-1)}}{l_0}, \quad R^{(s)} = \overset{\vee}{R} + \tau \dot{R}^{(s)}. \quad (\text{П4.21})$$

$$\alpha_{j+1}^{(s)} = \frac{B_j^{(s)}}{C_j^{(s)} - \alpha_j^{(s)} A_j^{(s)}}, \quad \beta_{j+1}^{(s)} = \frac{\beta_j^{(s)} A_j^{(s)} + \check{c}_j}{C_j^{(s)} - \alpha_j^{(s)} A_j^{(s)}}, \quad (\text{П4.22})$$

$$c_j^{(s)} = \alpha_{j+1}^{(s)} c_{j+1}^{(s)} + \beta_{j+1}^{(s)}. \quad (\text{П4.23})$$

- начальные условия

$$c(r, 0) = c_{ИСХ}, \quad (\text{П4.24})$$

$$R(0) = R_{ИСХ}. \quad (\text{П4.25})$$

Предложенный алгоритм реализовывал следующий порядок действий.

1. Определение начальных переменных:
 - определение количества узлов сетки и начального шага по x и r ;
 - определение расчетного времени и шага по времени τ ;
 - определение начального радиуса зародыша $R(0)$ (П4.25).
2. Расчет узлов сетки:
 - определение узлов сетки (П4.1);
 - определение начальной концентрации в каждом из узлов сетки (П4.24).
3. Определяем значения времени t и шага по времени τ .
4. Устанавливаем счетчик итераций s в единицу, определяем радиус зародыша соответствующий предыдущей итерации $R^{(s-1)} = \check{R}$.
5. По формулам (П4.21) рассчитываем переменные $R^{(s)}$, $\dot{R}^{(s)}$, а также определяем начальные значения расчетных коэффициентов $\alpha_1^{(s)}=0$ и $\beta_1^{(s)}=c_0^{(s)}$.
5. Прямая прогонка: по формулам (П4.22) последовательно рассчитываем для каждого узла значения коэффициентов $\alpha_j^{(s)}$ и $\beta_j^{(s)}$.
6. В граничном узле значение концентрации железа принимаем равным значению концентрации компонента B . Осуществляем обратную прогонку: по формуле (П4.23) последовательно рассчитываем для каждого узла концентрацию $c_j^{(s)}$.
7. Увеличиваем счетчик итераций s на единицу, определяем значение радиуса на предыдущей итерации $R^{(s-1)} = R^{(s)}$, вычисляем переменную $P = \left| R^{(s)} - R^{(s-1)} \right| / R^{(s)}$.
8. В случае, если P больше принятой точности вычисления Δ (в расчете принималось $\Delta=0,001$), то необходимо продолжать итерации (пункт 5), иначе переходим к пункту 10.
9. Производим переход на новый временной слой, для этого для каждого из узлов переменную $c_j^{(s)}$ переносим на предыдущий временной слой: $c_j^{(s)} \rightarrow \check{c}_j$; задаем новый шаг по времени τ и увеличиваем текущее расчетное время $t = t + \tau$; определяем значение радиуса зародыша на предыдущем временном слое $\check{R} = R^{(s)}$.
10. Проверяем, достигнуто ли время окончания расчета. Если $t < t_{max}$, то продолжаем расчет (пункт 3), иначе заканчивает работу программы.

Важно отметить, что указанный алгоритм работал в двух режимах. С одной стороны, указанный порядок действий выполнялся как самостоятельная задача расчета роста кристалла

железа. С другой стороны, этот алгоритм использовался как часть более общей задачи вычисления коэффициента диффузии железа с учетом влияния перемещения вакансий. В этом режиме расчеты проводились при различных значениях коэффициента диффузии. Размеры зародышей сравнивались с результатами эксперимента Методом золотого сечения с высокой степенью точности подбирался коэффициент диффузии, при котором размер зародыша равен среднему размеру зародыша, полученному экспериментально. Таким образом, полученный алгоритм решал дополнительную задачу вычисления коэффициента диффузии.