

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Гамов Павел Александрович

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПРИ
НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов
02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:
профессор доктор технических наук
Рощин Василий Ефимович
профессор доктор технических наук
Дрозин Александр Дмитриевич

Челябинск

2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.	6
1.1. Формирование нанокристаллической структуры.	6
1.1.1. Микроструктура. Ее влияние на магнитные свойства.	8
1.1.2. Роль Cu в развитии процессов кристаллизации.	10
1.1.3. Влияние Nb на процесс формирования кристаллической структуры.	12
1.1.4. Механизм влияния Cu и Nb на кристаллизацию.	14
1.2. Теоретическое изучение роста кристаллов	19
1.3. Изучение процесса кристаллизации аморфных сплавов.	22
1.4. Заключение.	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СПЛАВЕ 5БДСР.	30
2.1. Методика экспериментальных исследований	31
2.2. Результаты исследования.	35
2.2.1. Определение точек фазовых переходов методом ДСК.	35
2.2.2. Рентгеноструктурный анализ ленты сплава 5БДСР	37
2.2.3. Определение степени кристалличности ленты.	40
2.2.3. Измерение среднего размера кристаллов.	43
2.2.3. Изучение структуры и химического состава сплава 5БДСР.	43
2.3. Обсуждение результатов.	46
2.4. Заключение.	48
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОСТА ЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ.	50
3.1 Постановка задачи исследования.	51
3.2. Балансы масс компонентов и уравнения движения.	55

3.2.1. Локальные уравнения балансов масс компонентов.	55
3.2.2. Глобальные уравнения балансов масс компонентов	55
3.2.3. Уравнения движения.	58
3.3. Баланс внутренней энергии.	58
3.3.1. Локальные уравнения балансов внутренней энергии.	58
3.3.2. Глобальное уравнение баланса внутренней энергии.	60
3.4. Баланс энтропии.	60
3.4.1. Локальные уравнения балансов энтропии.	60
3.4.2. Глобальное уравнение баланса энтропии.	61
3.5. Феноменологические уравнения.	62
3.6. Основные уравнения термодинамической системы.	64
3.7. Основные допущения и упрощения.	67
3.7.1. Допущения по феноменологическим уравнениям фаз.	67
3.7.2. Допущения по феноменологическим уравнениям поверхности раздела фаз.	70
3.7.3. Допущение о постоянстве плотности фазы.	73
3.7.3. Допущения о коэффициенте поверхностного натяжения и дав- ления в фазах.	74
3.7.5. Допущения о постоянстве некоторых величин.	74
3.7.6. Допущения о плотности фазы Φ	77
3.7.7. Допущения о характере некоторых зависимостей.	79
3.7.8. Подбор коэффициента распределения на поверхности раздела фаз.	80
3.7.8. Обсуждение результатов.	81
3.8. Заключение.	82
3.8.1. Полная система уравнений.	83

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РОСТА НАНОЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ.	86
4.1. Преобразование системы уравнений с помощью метода выпрямления фронтов.	86
4.2. Вывод разностных уравнений.	89
4.3. Полная система разностных уравнений.	95
4.4. Алгоритм расчета по конечно-разностной модели.	98
4.5. Описание компьютерной программы.	102
4.6. Результаты расчета роста кристалла.	106
4.6.1. Исходные данные расчета.	106
4.6.2. Исследование процесса роста кристалла.	108
4.6.3. Математическое моделирование роста кристаллов при различных режимах получения нанокристаллических сплавов типа FINMET.	114
4.6.4. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными.	120
4.6.5. Сравнение режимов получения нанокристаллических сплавов типа FINMET.	121
4.7. Заключение.	124
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.	126
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	128
ПРИЛОЖЕНИЕ № 1	138
ПРИЛОЖЕНИЕ № 2	139
ПРИЛОЖЕНИЕ № 3	140
ПРИЛОЖЕНИЕ № 4	148
ПРИЛОЖЕНИЕ № 5	152
ПРИЛОЖЕНИЕ № 6	163

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в значительных промышленных масштабах освоено производство сплавов, которые используются в качестве магнитомягких материалов, проводников, полупроводников, диэлектриков и т.п. В частности, широко применяются магнитомягкие сплавы «FINMET» типа $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Сплавы обладают низкой коэрцитивной силой, высокой магнитной проницаемостью и намагниченностью, малыми потерями на перемагничивание, превосходя по своим характеристикам другие магнитомягкие сплавы, в том числе аморфные. Такой комплекс свойств обеспечивается благодаря структуре сплава, которая состоит из ферромагнитных кристаллитов размером 10...30 нм, равномерно распределённых в аморфной матрице, занимающей от 20 до 40% объёма.

Процесс производства таких сплавов заключается в частичной кристаллизации аморфного состояния путем термической обработки. Для обеспечения контроля процессов зарождения и роста нанокристаллов в сплав системы Fe–Si–B добавляют в различных количествах компоненты Cu и Nb. Выбор того или иного содержания этих компонентов, а также режима термообработки аморфного сплава, как правило, производят опытным путем, исходя из необходимости получения наилучших магнитных свойств. Экспериментальный подбор этих параметров сопряжен со значительными материальными и временными затратами. Кроме того, экспериментальное изучение процесса образования и роста кристаллов в аморфных сплавах в реальном времени затруднено размерами кристаллической фазы, высокой температурой и скоростью процесса. В связи с этим, создание математической модели роста кристаллов, описывающей процесс формирования нанокристаллического материала путем термической обработки аморфного состояния, позволит упростить количественный и качественный подбор состава конкретного сплава и режима его термообработки.

ГЛАВА 1

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс производства сплавов с нанокристаллической структурой заключается в частичной кристаллизации аморфного состояния путем термической обработки. Подбор химического состава сплава, а также режима термообработки производят опытным путем, исходя из необходимости получения наилучших магнитных свойств сплава. Такими свойствами обладают сплавы, в которых размер кристаллов не превышает 50 нм. При этом кристаллы должны быть равномерно распределены в сплаве, занимая не более 40...60 % от общего объема. В этом случае каждый кристалл расположен в аморфной матрице, отделяющей его от соседних кристаллов. Таким образом, формирование нанокристаллической структуры во многом определяется ростом кристаллов в объеме, окружающей его, аморфной матрицы. Детальное изучение процесса роста кристаллов при нанокристаллизации аморфного сплава позволит более точно определять режимы производства нанокристаллических материалов, значительно снизив материальные и временные затраты на экспериментальный подбор этих параметров.

1.1. Формирование нанокристаллической структуры

Изучение механизма образования нанокристаллов при термической обработке аморфных сплавов активно началось после разработки в конце 80-х годов 20-го столетия в Японии сплавов группы FINMET [1, 2]. Эти сплавы после оптимальной термической обработки имеют гистерезисные магнитные свойства, близкие к свойствам лучших кристаллических и аморфных сплавов. В то же время такие свойства сочетаются в них с высокой индукцией насыщения B_s , более чем в два раза превышающей B_s в этих сплавах. Индукция насыщения нанокристаллических сплавов отвечает значениям для аморфных сплавов на основе железа и приближается к значениям для высококремнистых электротехнических сталей, т.е. сплавов, которые с конца 20-го века наиболее широко используются как сердечники раз-

личных типов трансформаторов и дросселей, электрических машин и магнитоприводов в широкой гамме устройств и аппаратов.

Магнитно-мягкие нанокристаллические сплавы с указанным выше уникальным сочетанием магнитных свойств получают путем кристаллизации аморфных сплавов на основе железа. Другими словами, аморфное состояние используется как промежуточное для создания принципиально нового состояния - нанокристаллического [3, 4].

То обстоятельство, что нанокристаллические сплавы получают в результате отжига аморфных сплавов при температуре выше температуры кристаллизации, позволяет отнести их к классу быстрозакаленных магнитно-мягких материалов.

Формирование нанокристаллической структуры в процессе кристаллизации аморфной фазы определяется составом аморфного сплава, который должен обеспечивать высокую скорость образования зародышей кристаллизации и задержку роста кристаллитов, поскольку только выполнение этих условий приводит к формированию наноструктурного состояния, которому отвечает величина зерна около 10 нм.

Существующие магнитно-мягкие нанокристаллические сплавы на основе железа условно можно разделить на две группы: сплавы со смешанной аморфно-кристаллической структурой (ОЦК α -Fe + аморфная фаза) и сплавы со смешанной кристаллической структурой (ОЦК α -Fe + карбидная фаза). Наибольшее распространение получили сплавы со смешанной аморфно-кристаллической структурой, ярким представителем которых является сплав состава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, названный разработчиками файнметом (FINMET). Сплавы этого типа были открыты в результате системного исследования влияния малых легирующих добавок меди и переходных элементов на магнитные свойства и микроструктуру аморфных сплавов системы Fe-Si-B, прошедших отжиг выше температуры кристаллизации [5].

Магнитно-мягкие нанокристаллические сплавы типа файнмет серийно выпускаются в виде ленты толщиной 5-40 мкм и шириной 0,5 - 100 мм. В зависимости

от вариаций химического состава и вида термической обработки сплавы могут приобретать широкий диапазон магнитных свойств и изменять форму петли гистерезиса от прямоугольной до пологой [6].

Необычное для традиционных кристаллических магнитномягких материалов фазово-структурное состояние нанокристаллических сплавов (двухфазная структура с размером зерна около 10 нм) требует нового подхода к объяснению формирования в них столь уникальных магнитных свойств. Как известно, в основе классического принципа создания магнитно-мягких материалов лежат следующие требования: материал должен быть однофазным (отсутствие включений), он должен иметь достаточно большой размер зерна, а значения константы магнитной кристаллической анизотропии и магнитострикции насыщения должны быть близки к нулю. Эти требования, как известно, наилучшим образом реализуются в высоконикелевых пермаллоях и сендасте, а также в аморфных сплавах на основе Со.

Требование, относящееся к размеру зерна d , базируется на связи между коэрцитивной силой H_c и d , которая для обычных кристаллических материалов имеет вид: $H_c \sim d^n$. Однако, в случае нанокристаллических сплавов эта связь нарушается – в нанокристаллическом диапазоне размеров зерен наблюдается не увеличение H_c с уменьшением d , а наоборот, уменьшение H_c , т.е. эта зависимость имеет вид: $H_c \sim d^n$ [7, 8].

Необходимо отметить, что нанокристаллические сплавы – это сплавы на основе Fe, не содержащие дефицитных элементов, что выгодно их отличает от широко применяемых в настоящее время таких кристаллических магнитно-мягких материалов, как пермаллой и аморфные сплавы на основе кобальта.

1.1.1. Микроструктура. Ее влияние на магнитные свойства

Основной составляющей микроструктуры нанокристаллических сплавов типа файнмет являются зерна твердого раствора α -Fe(Si) с ОЦК решеткой. Средний размер зерна нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{M}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ с различными переходными элементами М (М: Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) после отжига

при 550 °С в течение 20 мин колеблется в широких пределах. Показано [9], что в отсутствие М-элементов величина зерна сравнительно велика и достигает около 150 нм. В то же время, когда в качестве М-элементов выступают такие металлы, как Zr, Nb, Mo, Hf, Ta и W (элементы первой группы), то размер зерна d составляет 10-15 нм. При легировании Ti, V, Cr и Mn величина зерна в нанокристаллических сплавах оказывается примерно в 3-5 раз больше, чем в случае М-элементов первой группы. Если сопоставить влияние тех или иных элементов на формирование микроструктуры (на величину зерна d) с их влиянием на магнитные свойства, то необходимо отметить следующую связь. Степень выраженности магнитной мягкости тем больше, чем меньше средний размер нанозерна. В частности, в сплавах, содержащих V, Cr и Mn, у которых размер зерна d составляет 40 - 50 нм, свойства существенно хуже, чем у сплавов, в состав которых входят элементы первой группы, и, в первую очередь, Nb.

В сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ можно получить микроструктуру нанокристаллического диапазона ($d < 100 - 150$ нм), но в этом случае величина зерна существенно выше 10 нм, которая является оптимальной для достижения наилучших гистерезисных магнитных свойств. С другой стороны, в сплаве без меди, т.е. $\text{Fe}_{73,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, хотя и возникает более мелкодисперсная структура с $d \approx 50$ нм, но, во-первых, она и в этом случае еще недостаточно дисперсная, а, во-вторых, она обладает сильно выраженной неоднородностью. И только комбинированное легирование медью (1 ат.%) и переходными элементами первой группы (3 ат.%) обеспечивает получение весьма однородной нанокристаллической структуры со средним размером зерна около 10 нм. Именно формирование такой структуры при кристаллизационном отжиге является одним из важнейших условий достижения наилучших гистерезисных магнитных свойств в нанокристаллических сплавах [10-15].

Необходимо отметить, что с увеличением содержания Nb в сплавах $\text{Fe}_{73,5-a}\text{Cu}_1\text{Nb}_a\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ средний размер зерна d монотонно снижается. При этом величина магнитной проницаемости μ_c достигает максимальной величины при со-

держании ниобия от 3 до 5 ат.%, когда величина зерна d составляет около 10-12 нм. Дополнительное введение Nb (> 5 ат. %), приводит к резкому снижению величины (\sim в 5 раз), хотя размер зерна при этом уменьшается. Уменьшение μ_c при содержании Nb > 5 ат. % можно объяснить ослаблением магнитного взаимодействия между нанозернами из-за сильного пересыщения межзеренной фазы этим элементом. Таким образом, можно заключить, что рациональное с точки зрения магнитных свойств легирование сплавов предполагает не только создание оптимальной микроструктуры ($d \approx 10$ нм), но и оптимальный состав структурных составляющих этих сплавов [16, 17].

1.1.2. Роль меди в развитии процессов кристаллизации

Еще до первых сообщений о разработке нанокристаллических сплавов типа фанмет были выявлены важные закономерности влияние меди на кристаллизацию аморфных сплавов на основе железа [18]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было показано, что кристаллизация в аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{V}_{14}\text{Si}_6$, как и в других подобных сплавах, протекает в две стадии, которые проявляются в них в виде двух близкорасположенных экзотермических тепловых эффектов на кривых зависимости теплоемкости C_p или dH/dt (H - энтальпия) от температуры (далее - кривые ДСК). Даже очень малые добавки меди существенно влияют на температуру первой стадии кристаллизации T_{x1} , сдвигая ее примерно на 50 К в сторону низких температур. При этом не проявляется сколько-нибудь существенного влияния Си на температуру второй стадии кристаллизации T_{x2} [19-21].

В случае первой стадии кристаллизации легирование медью приводит, наряду с уменьшением T_{x1} , к существенному (\sim на 30%) снижению энергии активации кристаллизации (примерно от 320 до 230 кДж/моль). Теплота кристаллизации при этом практически не изменяется, оставаясь на уровне 45 - 47 Дж/г. Кроме того, если в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{V}_{14}\text{Si}_6$ кристаллизация начинается одновременно на поверхности и в объеме ленты, то в аморфном сплаве с добавками меди кристаллизация

начинается и развивается преимущественно в объеме ленты. Эту особенность сплава $\text{Fe}_{76,62}\text{Cu}_{0,38}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ объяснили тем, что медь "осаждается" (сегрегирует) в аморфной матрице, образуя центры для объемной кристаллизации.

Как показывают кривые ДСК для сплавов $\text{Fe}_{74,5-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ [22-23], введение 0,5% Cu приводит к появлению размытого экзотермического пика, который обусловлен выделением ОЦК твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Температура начала первой стадии кристаллизации T_{x1} оказывается примерно на 60 К ниже, чем температура кристаллизации для аморфного сплава $\text{Fe}_{74,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Для этого сплава, лишенного меди, характерен один острый экзотермический пик, отвечающий распаду аморфной фазы по эвтектическому механизму и соответственно одновременному образованию твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и боридной фазы. В сплавах, содержащих медь, в районе 960 К наблюдается второй экзотермический пик, появление которого связано с образованием только боридных фаз.

Таким образом, введение меди в аморфный сплав $\text{Fe}_{74,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ приводит к смене механизма кристаллизации аморфной фазы – эвтектический распад аморфной фазы сменяется двухстадийным. Причем температура первой стадии кристаллизации T_{x1} (~ 800 К) оказывается ниже, а второй стадии T_{x2} (~ 960 К) – существенно выше, чем температура эвтектической кристаллизации (~ 870 К) в сплаве $\text{Fe}_{74,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

Содержание меди в рассматриваемых сплавах весьма слабо сказывается на температуре второго экзотермического пика T_{x2} , т.е. на температуре кристаллизации боридной фазы. Таким образом, можно констатировать, что введение 1 ат.% Cu в сплав $\text{Fe}_{74,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ облегчает кристаллизацию с образованием фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и подавляет формирование соединений железа с бором и, тем самым, обеспечивает создание весьма широкого температурного интервала между первой и второй стадиями кристаллизации, который составляет около 150 К ($T_{x1} = 812$ К до $T_{x2} = 962$ К). Уже при температуре отжига $T = 773$ К в сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ происходит кристаллизация и появляется ОЦК фаза $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, в то время как в сплаве без меди кристаллизация обнаруживается при значительно

более высоких температурах и она сопровождается образованием смешанной структуры, состоящей из ОЦК-фазы – α -Fe(Si) и борида Fe_3B [23-26].

В результате можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания меди температура выделения кристаллов первичной фазы α -Fe(Si) из аморфной матрицы уменьшается, а температура, отвечающая кристаллизации боридной фазы, при этом фактически не изменяется. В результате появляется широкий интервал температур сосуществования твердого раствора α -Fe(Si) наряду с нераспавшейся (остаточной) аморфной фазой. Именно образование такой двухфазной области обеспечивает возможность достижения в сплавах типа файнмет в результате кристаллизационного отжига в этой области температур великолепных магнитных свойств. В частности, для файнмета состава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ двухфазная область α -Fe(Si) + аморфная фаза простирается примерно от 750 до 850 К.

1.1.3. Влияние ниобия на процесс формирования кристаллической структуры

Задолго до открытия нанокристаллических сплавов типа файнмет было показано, что введение ниобия в аморфные сплавы на основе железа приводит к повышению температуры кристаллизации T_x . Однако, влияние Nb не сводится только к повышению температуры кристаллизации T_x . Если в сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ кристаллизация, как и в других подобных сплавах, сопровождается появлением двух, довольно отчетливо разделенных по температурной шкале, экзотермических максимумов (две стадии кристаллизации), то после введения 3 ат.% Nb наблюдается только один острый максимум [27]. Этот тип экзотермического максимума наблюдается и в сплаве $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. Таким образом, легирование одним только ниобием не только повышает температуру кристаллизации T_x , но и обуславливает переход от двухстадийного механизма кристаллизации к одностадийному, при котором одновременно, практически в одном и том же температурном интервале, образуется твердый раствор α -Fe(Si) и боридная фаза. Ясно, что в этом случае отсутствует сколько-либо выраженный температурный интервал сосуществования

кристаллической и аморфной фаз, т.е. отсутствует одно из обязательных условий формирования наноструктуры.

Данные, полученные для аморфных сплавов $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, показывают, что при одновременном легировании медью (1 ат.%) и ниобием (3 ат.%), происходит смещение обоих экзотермических максимумов в сторону высоких температур [27-30]. Таким образом, можно констатировать, что присутствие Nb в сплавах с медью препятствует развитию как первой, так и второй стадий кристаллизации: Nb затрудняет образование ОЦК твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ на первой и боридных фаз на второй стадиях кристаллизации. Однако, влияние Nb на эти процессы неодинаково: менее сильное на первый процесс (смещение первого экзотермического максимума составляет 60 - 70 К) и значительно более сильное - на второй (смещение второго максимума составляет для рассматриваемых сплавов 140-160 К). Температурный интервал между экзотермическими максимумами для сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ составляет около 180 К. Для «классического» файнмета $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ этот интервал несколько меньше - в пределах 140 - 150 К.

Кроме того, существует прямая связь между изменениями температуры начала кристаллизации T_x и энергией активации процесса кристаллизации E . Увеличение T_{x1} и T_{x2} под влиянием Nb связано с одновременным увеличением энергий активации E_1 и E_2 , причем в случае более сильного влияния Nb на температуру T_x (вторая стадия кристаллизации) наблюдается и более резкое возрастание значений энергии активации в результате легирования этим элементом [31-34].

Как известно, в аморфных сплавах отсутствуют соизмеримые с диаметром атома пустоты и поэтому атомные перестройки, в том числе связанные с развитием кристаллизации, не могут протекать по обычному вакансионному механизму, а совершаются вследствие направленных кооперативных смещений групп атомов, расположенных в 1 - 2 координационных сферах. Поэтому можно считать, что энергии активации кристаллизации в определенной мере отражает количество атомов, одновременно участвующих в преодолении активационного барьера в ре-

зультате их кооперативного направленного смещения, при котором каждый атом смещается на расстояние, не превышающее межатомное [16]. С этой точки зрения уменьшение температуры первой стадии кристаллизации T_{x1} при введении меди можно рассматривать как свидетельство того, что в элементарном акте перестройки структуры в связи с развитием начальных стадий образования зародышей фазы α -Fe(Si) принимает участие относительно малое количество атомов. Наоборот, при введении ниобия в аморфные сплавы, содержащие медь, для образования зародышей кристаллизации как ОЦК фазы α -Fe(Si) (первая стадия кристаллизации), так и боридных фаз (вторая стадия), требуются атомные перестройки, в которых одновременно вовлекается сравнительно большое количество атомов.

1.1.4. Механизм влияния меди и ниобия на кристаллизацию

К настоящему времени сложились определенные представления о роли меди и ниобия в формировании наноструктуры в сплавах типа файнмет [35-42]. После закалки из жидкого состояния атомы меди расположены в аморфной фазе относительно однородно, хотя нельзя исключить, что определенные корреляции в их распределении могут наследоваться из расплава и/или возникать уже в процессе охлаждения сформировавшейся ленты. На первой стадии отжига, когда сплав находится еще в аморфном состоянии, развиваются процессы, приводящие к возникновению локальных флуктуаций химического состава в аморфной матрице. Эти флуктуации обусловлены тенденцией к сегрегации атомов меди в аморфной фазе – пересыщенном твердом растворе на основе железа. Известно, что медь обладает практически нулевой растворимостью в α -Fe, поэтому образование субмикроскопических кластеров меди на первой стадии отжига можно рассматривать как вполне естественный и прогнозируемый процесс. Появление сегрегаций меди означает, что аморфная фаза в термодинамическом отношении стала менее стабильной и подверглась расслоению, а следовательно, в ней в большом числе возникают неэквивалентные по составу и топологии микрообъемы, в том числе области, обогащенные железом, которые и могут представлять собою центры обра-

зования зародышей кристаллов α -Fe(Si) [35]. Предполагается, что размер таких центров кристаллизации сопоставим с размером кластеров меди (1-2 нм). Образование обогащенных железом центров кристаллизации, равномерно распределенных в аморфной матрице, обеспечивает протекание объемной и гомогенной по своей сути кристаллизации. Таким образом, присутствие в аморфных сплавах Fe-Si-B меди приводит к созданию потенциально активных центров кристаллизации, а следовательно, стимулирует в этих сплавах процесс зародышеобразования, т.е. увеличивает такой параметр кристаллизации как скорость образования зародышей, в данном случае ОЦК фазы α -Fe(Si) [35-37]. Это обуславливает снижение температуры кристаллизации T_x (образование фазы α -Fe(Si)) и появление относительно широкого температурного интервала сосуществования кристаллов α -Fe(Si) с аморфной фазой. Это означает, что медь подавляет процессы образования боридных фаз при кристаллизации, стимулируя формирование центров кристаллизации для образования зародышей кристаллов α -Fe(Si). Кроме того, при легировании аморфных сплавов медью может существенно уменьшаться величина критического зародыша образования кристаллической фазы α -Fe(Si). Оценки показали, что критический размер зародыша для сплавов с медью почти в два раза меньше (~ 4 нм), чем для сплавов без меди [21, 22, 26].

Высокая скорость образования зародышей кристаллов, хотя и приводит к измельчению микроструктуры до наномасштабного уровня (< 100 нм), но еще не гарантирует создание наноструктуры с оптимальным, с точки зрения магнитных свойств, размером зерна (~ 10 нм), поскольку в отсутствие в сплаве ниобия температура кристаллизации аморфной фазы, окружающей растущие зерна α -Fe(Si), сравнительно низкая и зерно может прорасти до сравнительно больших размеров (50-100 нм) [27]. Для того, чтобы возникла дисперсная наноструктура необходимо действие некоего «ингибиторного» механизма, сдерживающего рост зерен. Такой механизм создается за счет легирования аморфных сплавов Fe-Cu-Si-B ниобием. Именно комбинация и одновременность действия механизмов, обеспечивающих увеличение скорости образования зародышей кристаллизации и тор-

можение роста кристаллов при достижении ими определенных размеров (10 нм), создают при определенных режимах кристаллизационного отжига характерную для сплавов типа файнмет микроструктуру.

Основная роль ниобия состоит в том, что на второй стадии отжига в его присутствии в сплаве температура кристаллизации аморфной фазы, в том числе и вокруг растущего зерна твердого раствора α -Fe(Si), существенно возрастает. Поскольку Nb практически не растворим в α -Fe, то по мере его вытеснения из зоны кристаллизации α -Fe(Si) и насыщения им остаточной аморфной фазы устойчивость последней к кристаллизации будет возрастать, а процесс роста кристаллов α -Fe(Si) будет соответственно затухать [31]. С увеличением содержания ниобия в аморфном сплаве $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, а следовательно, и в аморфной фазе, остающейся после той или иной стадии развития процесса кристаллизации, температура кристаллизации T_{x1} , связанная с появлением фазы α -Fe(Si), весьма круто возрастает, в том числе и при увеличении концентрации ниобия свыше 3 ат.%, как это должно быть в результате межфазного перераспределения Nb в процессе кристаллизации. Торможение роста кристаллов α -Fe(Si), в свою очередь, обеспечивает зарождение и рост зерен в других центрах кристаллизации (области обогащенные железом). В результате этого в наибольшей степени реализуется возможность образования большого числа зародышей α -Fe(Si) на базе центров кристаллизации, «подготовленных» медью, и следовательно, возможность формирования экстремально однородной нанокристаллической структуры с величиной зерна около 10 нм.

Описанный механизм влияния меди и ниобия на формировании микроструктуры сплавов типа файнмет во многом основывается на данных электронно-микроскопических исследований аморфных сплавов $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ и $\text{Fe}_{74.5-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. В отсутствие Cu и Nb при кристаллизации образуется микроструктура с величиной зерна в пределах микронного масштаба. Введение или только Cu, или только Nb, хотя и обеспечивает в результате кристаллизационного отжига создание микроструктуры нанокристаллического масштаба, но она обла-

дает высокой неоднородностью, а средняя величина зерна составляет около 50 нм в случае отсутствия меди и около 150 нм – в случае отсутствия Nb. В сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, содержащем только 0,5 ат. % Cu, после оптимальной термической обработки наблюдается сравнительно небольшое количество неоднородных по размеру зерен $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, средняя величина которых существенно больше 10 нм. Та же картина наблюдается, если в сплав $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ввести ниобий в количестве $x \leq 2$ ат. %: структура имеет неоднородный характер, а величина зерна составляет от 50 нм ($x = 1$) до 17 нм ($x = 2$). Нанокристаллическая структура с ультрамелким зерном (~ 10 нм) в сочетании с высокой ее однородностью достигается, как уже подчеркивалось, в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, подвергнутом комплексному легированию (1 ат.% Cu и 3 ат.% Nb) и прошедшем отжиг по оптимальному режиму [36, 37, 39, 41]. Отметим, что при введении свыше 3 ат.% Nb величина зерна изменяется весьма слабо.

Остановимся еще на некоторых аспектах механизма влияния Nb на формирование наноструктуры. Путем измерения диаметра растущего кристалла в частично кристаллизованной аморфной матрице можно дать оценку диффузионной подвижности тех атомов, которые контролируют рост кристаллов. Оказалось, что величина коэффициента диффузии D оцененная микроскопическим методом для аморфного сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ составляет: $D = 3 \cdot 10^{-20}$ м²/с при 470 °С и $D = 2 \cdot 10^{-18}$ м²/с при 490 °С. На основе сопоставления диффузионной подвижности атомов железа, бора и кремния в аморфных сплавах на основе железа с полученными значениями коэффициента D можно прийти к заключению, что рост кристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ в аморфных сплавах типа файнмет контролируется диффузией ниобия в аморфной матрице. Кроме того, анализ зависимости размера зерна d от времени отжига t при 490 °С, полученный рентгеновским методом, показал, что экспериментальные данные описываются параболической зависимостью $d \sim \sqrt{Dt}$, когда величина D (10^{-19} м²/с) весьма близка к той, что была определена микроскопическим анализом ($2 \cdot 10^{-18}$ м²/с) и которую связывали с диффузией Nb в аморфной фазе [16, 43].

Рентгеновские данные позволили также установить, что по мере роста кристаллов α -Fe(Si) существенно меняется химический состав вблизи кристалла. По мере роста данной частицы ниобий будет диффундировать от границы частицы в аморфную матрицу. Этот процесс диффузии сам по себе может оказывать влияние на снижение скорости роста зерен. В связи со сказанным отметим, что коэффициент объемной диффузии ниобия в α -Fe при 500 °С составляет примерно $5 \cdot 10^{-20}$ м²/с [16, 43], что весьма близко к величине D , рассчитанной на основе измерений роста зерен (10^{-19} м²/с при 490 °С).

Таким образом, можно представить следующую картину процессов, происходящих на первой и второй стадиях кристаллизационного отжига. Как отмечено выше, вследствие образования кластеров меди возникают потенциально активные центры объемной (гомогенной) кристаллизации – области обогащенные железом. В этих областях и будут образовываться первые кристаллы α -Fe(Si). После их образования начинается рост, который приводит к увеличению степени кристалличности сплава. При этом процесс роста кристаллов сопровождается перераспределением компонентов в системе. Поскольку растворимость Nb и В в фазе α -Fe(Si) практически отсутствует, то одновременно протекают два диффузионных процесса: отток атомов этих элементов от границы растущего зерна и насыщение ими остаточной аморфной фазы, а также встречная диффузия кремния, обладающего широким пределом растворимости в α -Fe. Первый процесс обеспечивает не только насыщение остаточной аморфной фазы Nb и В и увеличение её стабильности по отношению к кристаллизации (основную роль играет Nb), но и контролирует скорость роста зерен α -Fe(Si), которая определяется скоростью «очистки» пограничной зоны кристаллитов, в первую очередь, от ниобия.

В настоящее время изучается большое количество магнитомягких сплавов на основе Fe с добавлением легирующих компонентов [44-47]. Анализируют влияние легирующих компонентов на формирование структуры и магнитных свойств сплавов. На базе полученных результатов выявляют степень влияния каждого компонента на тот или иной процесс. Однако большинство таких работ носит

экспериментальный характер. Между тем теоретическое изучение процесса роста кристалла позволило бы получить не только качественные, но и количественные данные о степени влияния различных факторов на процесс кристаллизации многокомпонентного аморфного сплава.

1.2. Теоретическое изучение роста кристаллов

Теория роста новой фазы первоначально развивалась, в основном, применительно к росту кристаллов [59, 60]. Еще в позапрошлом веке Дж. Гиббсом [61] и Г.В. Вульфом [62] были описаны термодинамические закономерности роста кристаллов. Следующий крупный шаг в изучении роста кристаллов был сделан М. Фольмером, В. Косселем, И. Странским и Р. Каишевым [59, 60, 62, 63], которые разработали метод средних работ отрыва, положивший начало молекулярно-кинетической теории роста кристаллов. В настоящее время в это направление входит ряд теорий, описывающих нормальный, послойный, дислокационный механизмы роста кристаллов, рост двумерными и трехмерными зародышами [59, 60, 64-66]. Помимо этого направления, связанного с кинетическим режимом роста кристаллов, внимание исследователей привлекал также диффузионный режим роста, реализующийся, например, при кристаллизации из растворов [60, 67-69]. Основную математическую трудность исследования роста кристалла в диффузионном режиме представляет то обстоятельство, что соответствующее уравнение диффузии имеет движущуюся границу. Решение такого уравнения является задачей Стефана [70]. Лишь в некоторых модельных случаях задача имеет компактное аналитическое решение, в соответствии с которым граница растущего кристалла движется по закону квадратного корня. Во всех остальных, реальных, случаях закон движения границы кристалла находится либо в виде суммы ряда Фурье [71, 72], либо в результате численного решения соответствующего дифференциального уравнения на ЭВМ [73]. В [74, 75] исследовалось влияние примеси на рост кристаллов. В [76-78] методом Монте-Карло моделировался рост двух-

компонентного кристалла в кинетическом режиме с учетом энергий связи соседних атомов.

Изучением роста продуктов химической реакции занимается, в частности, теория гетерогенных процессов [79, 80]. Как правило, исследуется случай реакции газа с твердым телом при образовании или восстановлении оксидной пленки на металлах. Считается, что в объеме или на поверхности твердого реагента существуют потенциальные центры зародышеобразования, в которых с определенной вероятностью могут возникать зародыши продуктов реакций. Таким образом, кинетика роста определяется лишь подводом реагирующего газа и, в этом смысле, мало отличается от кинетики гетерогенной конденсации в отсутствие химической реакции.

Зародыши, образовавшиеся в объеме или на поверхности твердого реагента, растут, образуя при слиянии слой новой фазы. Закономерности роста этого слоя объясняют теории Авраами, Ерофеева, Аллнота и Джейкобса, Мампеля [79], работы Я.Е. Гегузина и В.И. Кибеца [81]. Отметим, что законы роста самих зародышей новой фазы продуктов химической реакции в этих теориях не изучались, а лишь постулировались в какой-либо упрощенной форме.

М.П. Рузайкин [82] занимался случаем гомогенного образования в многокомпонентном газе промежуточных продуктов, реагирующих на поверхности кристалла с образованием «строительного материала» для его роста. Автор рассматривал процессы происходящими в стационарном режиме, и считал скорости реакций пропорциональными соответствующим химическим сродствам. Е.П. Данелия и А.С. Штейнберг [83] рассматривали случай, когда кислород и окисляемый элемент B диффундируют через слой окисла навстречу друг другу. Авторы использовали уравнения реактивной диффузии реагентов (положив, правда затем коэффициент диффузии реагента B равным нулю), приняли закон квадратного корня для изменения толщины слоя оксида и считали, что произведение концентраций реагентов внутри слоя равно константе равновесия реакции окисления реагента B .

Все упомянутые работы не учитывают капиллярных эффектов и фактически относятся к росту макрокристаллов новой фазы. Учет капиллярных эффектов проводился в работах [72, 84-86] и некоторых других. Так Б.Я. Любов и В.В. Шевелев [72, 84] при исследовании кинетики растворения сферической частицы новой фазы учитывали зависимость равновесной концентрации компонента раствора от размера частицы. А.Н. Черепанов и В.Н. Попов [85] для определения степени переохлаждения при росте кристалла из расплава учитывали зависимость теплоты кристаллизации от определяемого размерами внутреннего давления в кристалле. Д.Е. Темкин [86] учитывал зависимость химического потенциала кристалла от его размера (через зависимость от давления) при исследовании кинетики роста двухкомпонентного кристалла. Рассматриваемая им математическая модель состояла из уравнений диффузии компонентов A и B и баланса масс компонентов у поверхности кристалла. Поток компонента на кристалл считался пропорциональным разности его химических потенциалов в кристалле и в растворе.

В конце прошлого века в связи с развитием атомной энергетики особый интерес вызывает процесс кипения однокомпонентных жидкостей (жидких щелочных металлов). Большое развитие получила теория роста паровых пузырьков. Современные методы расчета скоростей роста паровых пузырей (методы Теофануса–Биази–Исбина, Фауске, Микина–Розенау–Грифина, Барда–Даффи, Вора и другие [87-89] учитывают теплообмен, поверхностное натяжение, инерционные и вязкие силы, неравновесность поверхности жидкость–пар и изменение плотности пара в пузыре с течением времени, но основаны на допущении о квадратичном распределении температуры в тепловом пограничном слое, толщина которого изменяется со временем.

В работах А.Д. Дрозина с соавторами [90-97] исследован процесс роста частицы продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава. Так как кинетика и механизм представляющих интерес гетерофазных химических реакций, как правило, неизвестны, авторами предпринята попытка описания процесса роста частицы таким методом, который был бы достаточно общим и не опирался бы

на конкретный механизм каждой реакции, на кинетические характеристики каждой ее стадии. Исследование проведено для роста частицы продуктов химических реакций методами термодинамики необратимых процессов. Составлены локальные и глобальные уравнения балансов масс компонентов, внутренней энергии и энтропии, а также уравнения движения и феноменологические уравнения. Получена система уравнений, описывающая процесс роста частицы.

Интерес к образованию новой фазы продолжается и в настоящее время. Имеется обширная литература (см., например, [98-100, 116, 117, 119,121]) по зарождению и росту частиц новой фазы, в основном, на основе уравнения переноса частиц в пространстве размеров. Однако скорость роста отдельной частицы новой фазы, входящая в это уравнение, постулируется в весьма упрощенной форме.

1.3. Изучение процесса кристаллизации аморфных сплавов

Реальной трудностью при построении физико-химических моделей процесса кристаллизации аморфных сплавов является сложность аналитического решения получаемых уравнений, а также недостаточность экспериментальных данных о значениях коэффициентов диффузии компонентов в расплаве, межфазном поверхностном натяжении между зародышем и расплавом, а также влиянии изменения температуры на эти и другие параметры. Тем не менее, существуют попытки построения таких моделей.

И.С. Мирошниченко [101] изучал процесс кристаллизации металлического расплава при глубоком переохлаждении. Рассматривался тонкий слой жидкого металла, заключенного между двумя медными пластинами. Для определения распределения температуры по толщине слоя в различные моменты времени решалось уравнение теплопроводности с использованием теории подобия. Значения эффективных коэффициентов теплоотдачи определялись из сопоставления теоретических и экспериментальных значений скорости охлаждения на различном расстоянии от медных пластин. Процессы зародышеобразования не рассматривались, скорость роста плоского фронта кристаллизации рассчитывалась как разность

скоростей затвердевания и плавления [102]. На основе полученных результатов получена зависимость между скоростями охлаждения и продвижения фронта кристаллизации, построены графики зависимости скорости продвижения фронта кристаллизации от переохлаждения. Знание этих зависимостей позволяет подобрать такие значения скорости охлаждения, которые позволили бы эффективно влиять на скорость кристаллизации рассматриваемого слоя. Однако такой подход верен лишь для не очень большой скорости охлаждения, когда скорость образования и роста зародышей новой фазы лимитируется скоростью охлаждения рассматриваемого слоя. При сверхбольшой скорости охлаждения, требуемой для получения аморфных металлических материалов, скорость роста и интенсивность образования кристаллов новой фазы определяются диффузионными процессами, протекающими у поверхности зародышей, поэтому использование данного метода не дает требуемой точности.

Исследования, подобные [101], были проведены М.Х. Шоршоровым с соавторами [103, 104]. Исследовались процессы, протекающие в тонких металлических лентах (до 100 мкм), получаемых закалкой из жидкого состояния на охлаждаемую теплопроводную подложку. Для определения распределения температуры по толщине ленты при сверхбольших переохлаждениях авторы аналитически решали уравнение теплопроводности. Из полученного выражения зависимости температуры от времени для выбранного расстояния от поверхности подложки и уравнения А.Н. Колмогорова [105], описывающего кинетику роста относительного объема твердой фазы $v(\tau)/v_0$ в зависимости от времени τ

$$v(\tau)/v_0 = 1 - \exp\left[-(K\tau)^n\right],$$

авторы определяли выражение для скорости охлаждения ленты. Для этого рассчитывалась константа скорости затвердевания K , зависящая от скорости роста зародышей и интенсивности зародышеобразования. Для простоты использовали известное уравнение интенсивности зародышеобразования, полученное для однокомпонентной системы. Влияние изменения концентрации компонентов на процес-

сы зародышеобразования не учитывалось, что, конечно, исказило картину процесса. В результате получено выражение зависимости скорости охлаждения ленты от теплофизических свойств, термодинамических и кинетических характеристик процесса затвердевания. Как и в работе [102], авторы считали, что скорость кристаллизации ленты определяется скоростью движения фронта кристаллизации.

И.В. Салли [106] произвел расчеты процессов образования кристаллических зародышей в переохлажденном двухкомпонентном металлическом расплаве. Для описания процесса им использовалось стандартное гомогенное уравнение зародышеобразования. Предполагалось, что образуются зародыши одной фазы с переменным составом. При построении математической модели роста кристаллического зародыша для упрощения использовалось стационарное уравнение диффузии компонентов на поверхность растущего зародыша. Температура на фронте кристаллизации определялась из упрощенной формулы, определяющей зависимость изменения температуры от расстояния до центра зародыша. Аналитическое решение полученных уравнений позволило определить зависимость скорости роста зародыша от переохлаждения и концентрации компонентов у поверхности. Однако полученная модель не применима для случая эвтектической кристаллизации. При переохлаждении эвтектического расплава образуются зародыши одной или нескольких кристаллических фаз постоянного состава, в процессе роста зародышей состав расплава изменяется и изменяются условия образования и роста зародышей, но их состав меняться не может. Поэтому необходимо отдельно описывать процессы образования и роста зародышей каждой из кристаллических фаз. В противном случае невозможно судить о структуре образующихся кристаллов, невозможно прогнозировать скорость роста кристаллов и, следовательно, возможность аморфизации расплава.

В работах [107-109] Е.И. Харьков с соавторами рассмотрел процесс гомогенной кристаллизации многокомпонентных сплавов в процессе их быстрой закалки. Авторами построена математическая модель, описывающая процессы образования и роста зародышей новой фазы. Аналитическое решение уравнений модели

позволило определить долю кристаллического вещества для различных аморфизирующихся металлических сплавов. Однако, несмотря на большой объем произведенных исследований, достоверность полученных результатов вызывает сомнение. Для описания процессов образования зародышей новой фазы авторы используют уравнение интенсивности зародышеобразования. Уравнение состоит из термодинамической и кинетической частей. При вычислении термодинамической части использовались полученные авторами упрощенные линейные зависимости изменения свободной энергии Гиббса при образовании кристаллов различных фаз от температуры. При построении зависимостей изменения свободной энергии Гиббса определялись как линейные функции от теплоты плавления чистых веществ, что очень неточно для эвтектической системы, в которой возможно образование зародышей различных фаз. При вычислении кинетического члена авторы использовали выражение, не учитывающее концентрацию компонентов расплава, что также понижает точность вычисления интенсивности зародышеобразования.

Таким образом, главным недостатком проведенных ранее исследований являлась излишняя упрощенность построенных математических моделей. Пытаясь найти аналитическое решение полученных уравнений, авторы максимально упрощали математические модели, что приводило к существенному снижению точности полученных результатов. Альтернативным вариантом является построение математических моделей, учитывающих максимально возможное количество факторов, влияющих на протекание процесса кристаллизации, и решение таких моделей на ЭВМ с использованием численных методов.

Одной из важных задач, требующих рассмотрения при построении моделей процессов затвердевания переохлажденного расплава, является изучение влияния концентрации компонентов и температуры у поверхности зародыша на скорость его роста. При этом необходимо рассмотреть диффузионные и тепловые процессы, протекающие у поверхности растущего зародыша. Математическая модель, описывающая эти процессы, известна как задача Стефана. Аналитическое решение этой задачи крайне сложное [110], поэтому обычно для решения задачи ис-

пользуют численные методы. Методика численного решения задачи Стефана детально разработана [111-114]. При глубоком переохлаждении расплава рост зародышей новой фазы лимитируется диффузионными процессами, протекающими у поверхности зародышей. Моделирование процессов роста зародыша позволило бы учесть влияние распределения концентраций и теплоты кристаллизации на скорость роста зародышей, что важно для изучения условий получения аморфного и нанокристаллического состояний [115].

Наряду с традиционными методами, описывающими резкую поверхность раздела фаз, активно развиваются методы фазового поля [116, 118, 120]. В основу этих методов положена методология переходного слоя. Вводится дополнительный параметр фазового поля φ , непрерывно описывающий границу раздела фаз и изменяющийся от нуля до единицы. Использование параметра φ в функционале Гинзбурга-Ландау для описания общей энтропии системы дает возможность непрерывно описать систему, избегая математических сложностей на границе раздела (проблема Стефана). Варьирование функционала дает возможность получить уравнения, описывающие физико-химические процессы на границе раздела фаз.

Методы фазового поля активно развиваются, охватывая не только разнообразные задачи расчета скорости роста кристаллов, но также позволяя прогнозировать морфологию растущего кристалла.

Процессы кристаллизации при отжиге аморфных металлических сплавов характеризуются рядом особенностей. Аморфные сплавы представляют собой метастабильные вещества, при нагреве которых формируется кристаллическая фаза. При этом происходят резкие изменения физических свойств, связанные с «историей» – условиями получения аморфного материала. В этой связи традиционные модели роста получили существенное развитие [43, 117].

В классической форме теория кристаллического роста подразумевает локальное равновесие на поверхности раздела растущего зародыша. В условиях метастабильного роста, обусловленного высокой скоростью перемещения границы раздела фаз, возможно отклонения от условий от локального равновесия. Первые экс-

периментальные исследования, подтверждающие отклонение от локального равновесия, были проведены Бейкером и Каном [118]. При изучении переохлажденного эвтектического расплава Zn-Cd авторы обнаружили, что максимальная равновесная растворимость может быть значительно увеличена.

Экспериментально полученный результат объясняется эффектом захвата примеси [119]. В случае если скорость роста поверхности раздела твердая фаза – жидкая фаза увеличивается и становится сравнимой со скоростью атомной диффузии, атомы примеси не имеют достаточного времени для диффузии от фронта и захватываются твердой фазой. Первые математические уравнения, описывающие процесс захвата примеси, были получены Бейкером и Азизом [121]. В дальнейшем направление получило активное развитие, подробный обзор этих работ приведен в [119].

Обзор проводимых исследований еще раз подтверждает сложность процессов кристаллизации при отжиге аморфных материалов. Рост новой фазы происходит, как правило, в результате протекания нескольких гетерофазных химических реакций на поверхности раздела фаз. Кристаллы обычно имеют сложный состав. Вследствие малых размеров большую роль при росте играют капиллярные эффекты. При росте кристаллов большую роль играют также тепловые процессы.

К сожалению, ни в одной из упомянутых работ, посвященных кристаллизации аморфных сплавов, нет совместного учета всех этих факторов. Учет же лишь части особенностей роста (например, только многокомпонентности или только капиллярных эффектов) может существенно исказить реальную картину роста.

Ниже описано решение этой задачи методами термодинамики необратимых процессов [122-125]. Составлены локальные и глобальные уравнения балансов масс компонентов, внутренней энергии и энтропии, уравнения движения и феноменологические уравнения. Составлена математическая модель, и на ее основе создана программа для ЭВМ, позволяющая численно решить полученные уравнения. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

1.4. Заключение

В настоящее время изучается большое количество магнитомягких сплавов на основе Fe с добавлением легирующих компонентов [44-47]. Большинство таких работ носит экспериментальный характер. Анализируют влияние легирующих компонентов на формирование структуры и магнитных свойств сплавов. На базе полученных результатов выявляют степень влияния каждого компонента на тот или иной процесс. Приведенные выше рассуждения о влиянии Nb и Cu на формирование структуры сплава, хотя и являются весьма детальными, однако в значительной мере являются качественными. Их недостаточно для прогнозирования процесса образования композиционной аморфно-нанокристаллической структуры, одним из определяющих факторов в формировании которой является рост нанокристаллов. Поэтому теоретическое изучение процесса роста кристаллов в таких системах позволило бы получить не только качественные, но и количественные данные о степени влияния различных факторов на процесс кристаллизации многокомпонентного аморфного сплава.

Обзор теоретических исследований, посвященных росту кристаллов в аморфных сплавах, еще раз подтверждает сложность процессов кристаллизации, протекающих в этих материалах при отжиге. Рост новой фазы происходит, как правило, в результате протекания нескольких гетерофазных химических реакций на поверхности раздела фаз. Кристаллы обычно имеют сложный состав. Вследствие малых размеров большую роль при росте играют капиллярные эффекты. При росте нанокристаллов большую роль играют тепловые процессы.

Можно также сделать вывод, о том, что теоретические исследования процессов роста кристаллов при кристаллизации аморфных сплавов проводились с большими упрощениями, которые искажали истинную картину процесса.

В связи с этим целью работы является математическое описание роста кристаллов при нанокристаллизации аморфных сплавов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментальное изучение процесса роста кристалла α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР.

2. Построение общей математической модели роста нанокристаллов в аморфном сплаве, основанной на общих положениях равновесной и неравновесной термодинамики без априорного задания какой-либо модели роста. Создание программы для ЭВМ для проведения расчетов по построенной модели.

3. Теоретический анализ процесса роста кристаллов α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР на основе результатов расчетов. Изучение влияния на процесс роста кристаллов различных факторов, в частности, режима термообработки аморфного сплава и изменения содержания в нем различных компонентов.

4. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными и литературными данными. Сравнение различных режимов получения нанокристаллической структуры сплавов типа FINMET.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СПЛАВЕ 5БДСР

В предыдущей главе было показано, что создание математической модели роста кристаллов, описывающей процесс получения нанокристаллического материала путем термической обработки аморфного состояния, позволит упростить количественный и качественный подбор состава конкретного сплава и режима его термообработки. Однако для корректной постановки задачи моделирования необходимы детальные данные, характеризующие процесс роста кристалла при нанокристаллизации конкретного аморфного сплава.

Материалом исследования служили аморфные ленты сплава 5БДСР, имеющие ширину 10 мм и толщину от 20 до 30 мкм. Сплавы изготавливались на Ашинском металлургическом заводе методом литья плоской струи жидкого металла на поверхность вращающегося охлаждаемого барабана. Химический состав лент определялся в заводской лаборатории и уточнялся в лаборатории наноматериалов ЮУрГУ на растровом электронном микроскопе JSM-7001F, снабженном энергодисперсионным анализатором (таблица 2.1.).

Таблица 2.1 – Химический состав аморфной ленты сплава 5БДСР

Содержание элементов, %	C	Si	B	Nb	Cu	Fe	Co
Массовые	0,06	8,00	1,36	4,76	1,10	84,59	0,13
Атомные	0,25	14,23	6,30	2,56	0,86	75,70	0,10

Для определения температурных интервалов кристаллизации использован метод ДСК. Метод рентгеноструктурного анализа применяли для определения количества кристаллической фазы, образовавшейся в процессе термообработки, а также её среднего размера и состава. Кроме того, для изучения пространственного расположения структурных элементов кристаллического сплава, а также их химического состава использовали электронографический метод.

2.1. Методика экспериментальных исследований

Для определения температурных интервалов фазовых превращений при нагреве аморфной ленты, использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), где нагрев образца аморфной ленты производился со скоростью 10 К/мин. Достоинством этого метода является возможность определения не только температуры фазовых превращений, но и величины тепловых эффектов.

Установка для дифференциальной сканирующей калориметрии изображена на рис. 1. Образец и эталон помещали в специальные тигли с крышечками, а затем подвергали нагреву по определенной контролируемой температурной программе в атмосфере аргона. Измеряемые в данном методе величины – абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.



Рис. 1. Установка дифференциальной сканирующей калориметрии

Рентгеноструктурные исследования ленты, термообработанной по различным режимам, проводили на дифрактометре ДРОН-4-07. Для исключения эффекта перегрева при термообработке аморфную ленту зажимали между массивными бронзовыми пластинами. Дифрактометр ДРОН-4-07 снабжен аппаратно-программным комплексом для автоматического управления дифрактометром и регистрации результатов измерений. Комплекс содержит пакет программ, который

позволяет проводить компьютерную обработку результатов измерений. Обработка экспериментально полученной интерференционной картины заключалась в аппроксимации экспериментальных кривых, сглаживании спектра и фона, проведении линии фона, вычитании фона, автоматическом определении углов для дифракционных линий и создании таблицы, включающей, кроме углов для пиков, рассчитанные по ним межплоскостные расстояния, интегральную ширину и интегральную интенсивность. Съёмку на дифрактометре проводили в отфильтрованном излучении медного анода при следующем режиме работы рентгеновской трубки: $U_a=30$ кВ и $I_a = 30$ мА. Запись интерференционной картины проводили с использованием щелей Соллера для первичного пучка, которые устанавливали после первой горизонтальной диафрагмы, шириной 0,5 мм. После щели Соллера располагали вертикальную диафрагму размером 4 мм, а у счетчика излучения – горизонтальную 0,5 мм.

Интерференционную картину фиксировали в режиме непрерывной записи спектра со скоростью 2 град/мин в интервале углов 10...130 или 20...120 градусов, при которых регистрировались все возможные отражения.

Степень кристалличности аморфной ленты после нагрева до разных температур определяли с помощью модуля «Crystallinity» в пакете программ X-ray. При этом для определения степени кристалличности исследуемого образца его интерференционная картина сравнивалась с дифрактограммой двух стандартных образцов с известной степенью кристалличности (100 % и 0 % соответственно). В качестве образца, имеющего нулевую кристалличность, была выбрана исходная аморфная лента сплава 5БДСР, на дифрактограмме которой отсутствовали дифракционные максимумы, а наблюдались лишь два гало, свидетельствующие об аморфном состоянии ленты. Труднее всего было выбрать образец, имеющий 100 % кристаллической фазы. Для этого использовали монолитный образец сплава 5БДСР, вырезанный из исходной литой заготовки, которая в дальнейшем подвергается переплаву для получения аморфной ленты; монолит того же состава, подвергнутый отжигу в вакууме при 800 °С в течение 1 час; этот же монолит, но в

измельченном состоянии с частицами размером от 0,1 до 0,064 мкм и аморфную ленту, отожженную при температуре немного выше температуры конца второго интервала кристаллизации.

Программа требует проведения четырех съёмок полной интерференционной картины в одном и том же интервале углов 2θ , при одном и том же режиме работы рентгеновской трубки двух стандартных образцов с кристалличностью 0 % и 100%, исследуемого образца и «слепую» съёмку фона при отсутствии образца в держателе для поправки на рассеивание воздуха.

Записанную в режиме непрерывной съёмки интерференционную картину во всех четырех случаях переводили в цифровой формат с помощью MS Excel и программного модуля Rawdat. Программа Crystallinity обрабатывает файлы с расширением «raw» и рассчитывает степень кристалличности методом наименьших квадратов с точностью $\pm 3\%$.

С помощью рентгеноструктурного анализа определяли также фазовый состав ленты после отжигов при различных температурах. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения X-ray путем сравнения экспериментальных рентгенограмм с расширением «raw» со штрих-рентгенограммами различных фаз базы данных международной компьютерной картотеки PDF-2.

К основным методам, позволяющим определить размеры нанокристаллитов, относятся просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. Просвечивающая электронная микроскопия является единственным прямым методом наблюдения структуры наноматериалов. Однако для определения размеров кристаллитов электронномикроскопическим методом требуется обработать большое количество снимков, полученных с различных участков исследуемых фольг.

Усредненные данные о размерах нанокристаллитов дает метод рентгеновской дифракции, суть которого заключается в связи, впервые установленной Шеррером, между физической шириной дифракционной линии (β) и размерами

областей когерентного рассеивания (ОКР) L , которые можно принять за размеры нанокристаллитов [25]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (5.1)$$

где λ – длина волны K_α излучения железа; θ – угол Вульфа-Брэггов отражения 110_α ; K – коэффициент порядка 1, зависящий от формы кристаллитов и способа определения уширения линии; β – физическая ширина.

Как известно, степень дисперсности ОКР оказывает наиболее сильное влияние на физическое уширение первой интерференционной линии. В связи с этим для определения размеров нанокристаллитов проводили съемку интерференционной линии 110_β твердого раствора с ОЦК решеткой в режиме непрерывной записи с малой скоростью вращения счетчика (0,5 град/мин).

Для исключения влияния инструментальных факторов на ширину интерференционной линии в качестве эталона снимали ленту сплава 5БДСР, отожженную в вакууме при 800 °С в течении 30 мин.

Физическое уширение линии β определяли по формуле:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (5.2)$$

где B – наблюдаемая интегральная ширина интерференционной линии у данного образца, переведенная в радианы. Её определяли с помощью программного обеспечения, где она приведена в градусах; b – инструментальная ширина интерференционной линии эталона, рассчитанная аналогичным образом.

Прецизионные измерения параметров кристаллической решетки твердого раствора осуществляли по интерференционной линии 211_α , которую также снимали в режиме непрерывной записи со скоростью 0,5 град/мин, изменив размер третьей щели с 0,5 на 0,25 мм.

С целью определения возможных нанокристаллических фаз и детального исследования фазовых превращений при кристаллизации этого сплава были изу-

чены монолитные кристаллические образцы, вырезанные из заготовки, подвергаемой дальнейшему переплаву с целью получения аморфной ленты.

Кристаллические образцы нагревали до температуры 800 °С и выдерживали в течение 60 минут. Из монолитных образцов исходного сплава и кристаллических образцов после отжига были приготовлены микрошлифы, которые исследовали при помощи металлографического микроскопа ML-8500, сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами, а также рентгенографически на дифрактометре ДРОН-4-07, снабженным аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений.

2.2. Результаты исследования

2.2.1. Определение точек фазовых переходов методом ДСК

В экспериментах по определению точек фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии в качестве эталонов использовали чистую медь и чистое серебро. В качестве образцов использовали аморфную ленту в исходном состоянии и отожженную при 590°С.

На рис. 2 представлены кривые ДСК при нагреве аморфного сплава 5БДСР и образца ленты из этого же сплава после отжига при температуре 590 °С.

Видно, что процесс кристаллизации протекает в две стадии, которые проявляются в виде двух экзотермических тепловых эффектов. Кривые ДСК позволяют достаточно точно определить не только температурный интервал кристаллизации, но и тепловые эффекты процесса. Так, первая стадия кристаллизации сплава 5БДСР реализуется в температурном интервале 500...630 °С, тепловой эффект при этом составляет 80...85 Дж/г, вторая – в интервале температур 680...780 °С с тепловым эффектом 40...45 Дж/г (таблица 2.2). В случае нагрева нанокристаллической ленты, полученной путем отжига аморфной ленты при температуре 590 °С в течение 15 минут, на кривой DSC(T) (рис. 2) наблюдается лишь один экзотермический тепловой эффект, соответствующий второй стадии процесса кристалли-

зации, в интервале температур 680...780 °С с примерно таким же тепловым эффектом 40...45 Дж/г.

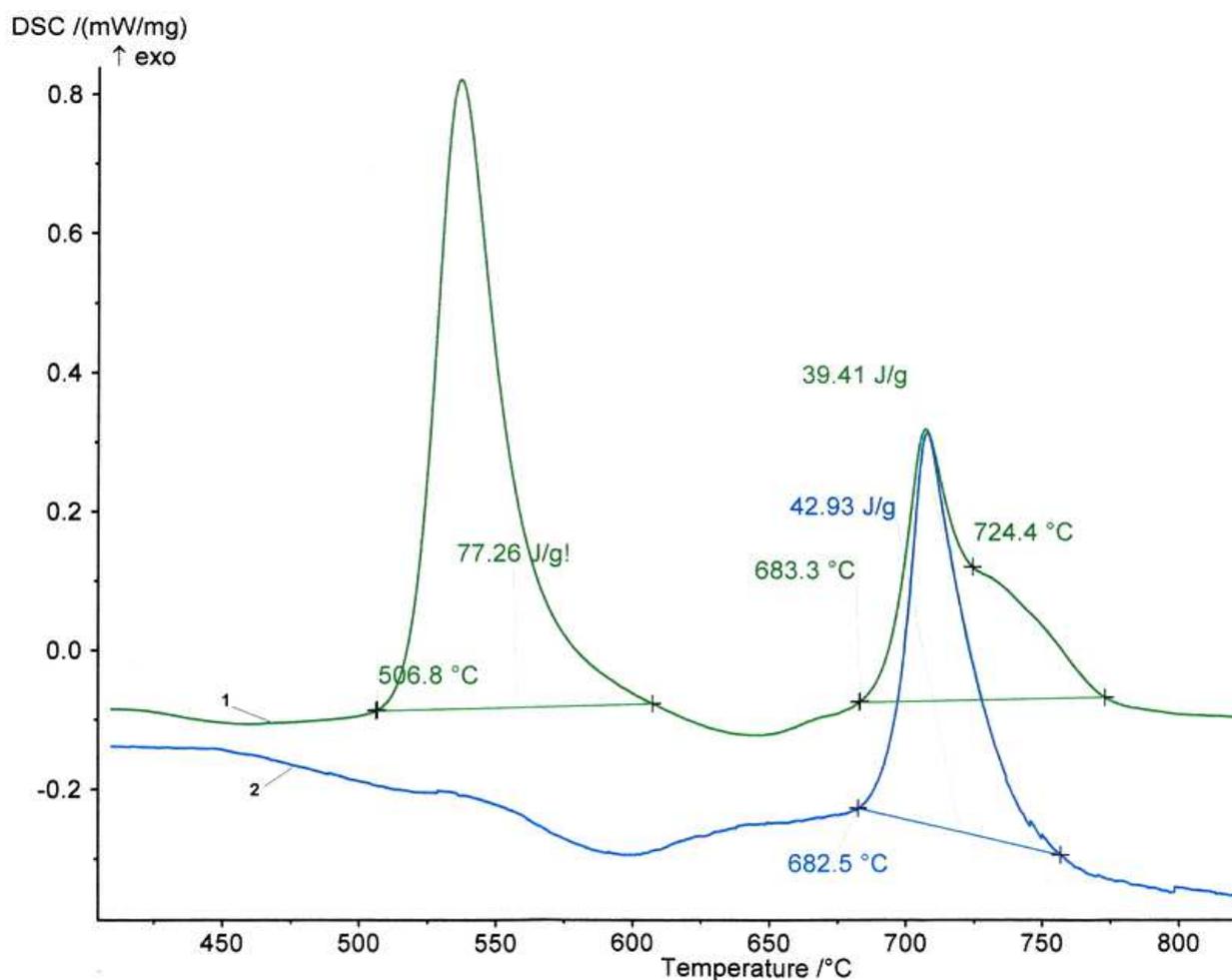


Рис. 2. Кривые ДСК для сплава 5БДСР при нагреве в атмосфере аргона со скоростью 20 К/мин.:

1 – нагрев кусочков аморфной ленты; 2 – нагрев кусочков отожженной при 590°С ленты

Таблица 2.2 – Температуры точек перегиба на дилатометрических кривых при непрерывном нагреве аморфных сплавов

Сплав	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
5БДСР	420...430	480...520	550-560	670-675	~710

2.2.2. Рентгеноструктурный анализ ленты сплава 5БДСР

В полном соответствии с данными дифференциальной сканирующей калориметрии находятся результаты рентгеноструктурного анализа ленты, подвергнутой непрерывному нагреву, как в первый, так и во второй температурный интервалы. Видно, что на рентгеновском спектре изучаемой ленты в исходном состоянии можно наблюдать два гало, свидетельствующие об аморфном состоянии сплава. При этом первое, более интенсивное, лежит в интервале углов 2θ ($46...68^\circ$), а второе, менее интенсивное, занимает более широкий интервал углов $90...120^\circ$ при съёмке в излучении железного анода (рис. 3 - 5). Съёмка тороидов в медном излучении приводит к возникновению в спектре лишь одного ярко выраженного гало в интервале углов $38...52^\circ$, второе же слабозаметное наблюдается в интервале углов $70...80^\circ$ (рис. 6).

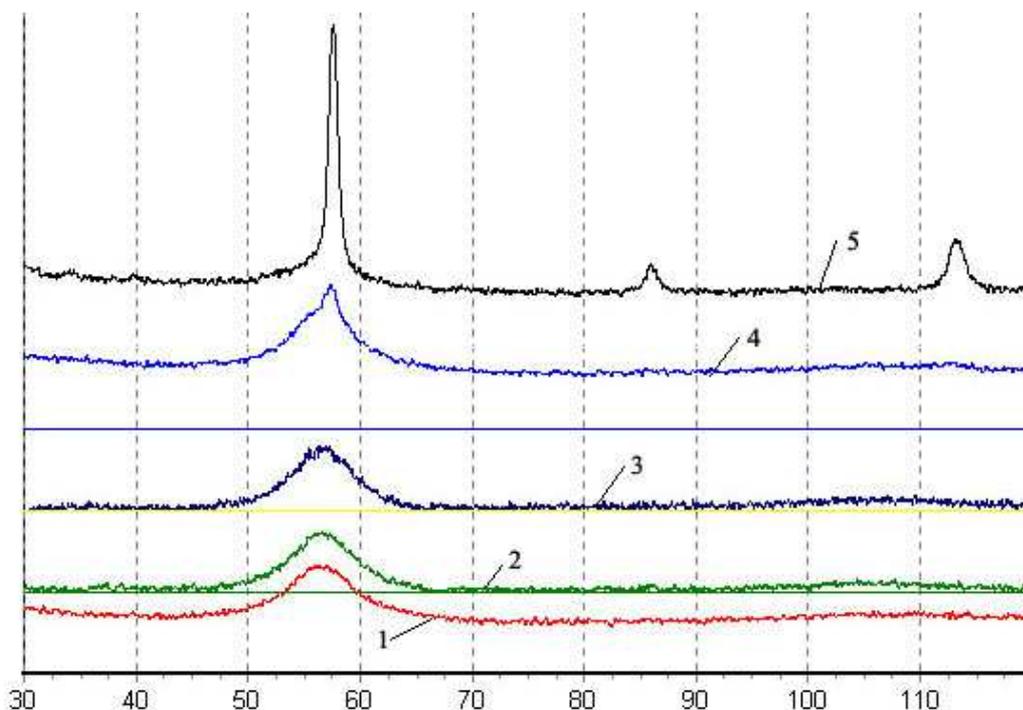


Рис. 3. Изменение дифракционного спектра аморфной ленты сплава 5БДСР после выдержки 1 ч в излучении железного анода при температуре: 1 – исходный (аморфный), 2 – 300°C , 3 – 400°C , 4 – 450°C , 5 – 500°C

Часовые выдержки при температурах 300°C , 400°C , 450°C , и 500°C свидетельствуют о том, что уже при температуре 450°C на фоне первого гало появляется более узкий пик, а при температуре 500°C дифракционная картина уже соответствует кристаллическому состоянию (рис. 3). Кроме того, можно отметить из-

менение максимальной интенсивности и ширины на половине высоты 1-го гало образцов, отожженных в интервале температур 300...500 °С по сравнению с аморфным состоянием (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристики первого гало дифрактограммы сплава 5БДСР после изотермических отжигов

Температура отжига, °С	Максимальная интенсивность, имп./с	Положение гало $2\theta^\circ$	Ширина на половине высоты, рад
аморфное сост.	325	56,42	0,1249
300	328	56,62	0,1150
400	358	56,62	0,1107
450	394	56,62	0,0724
500	852	57,61	0,0174

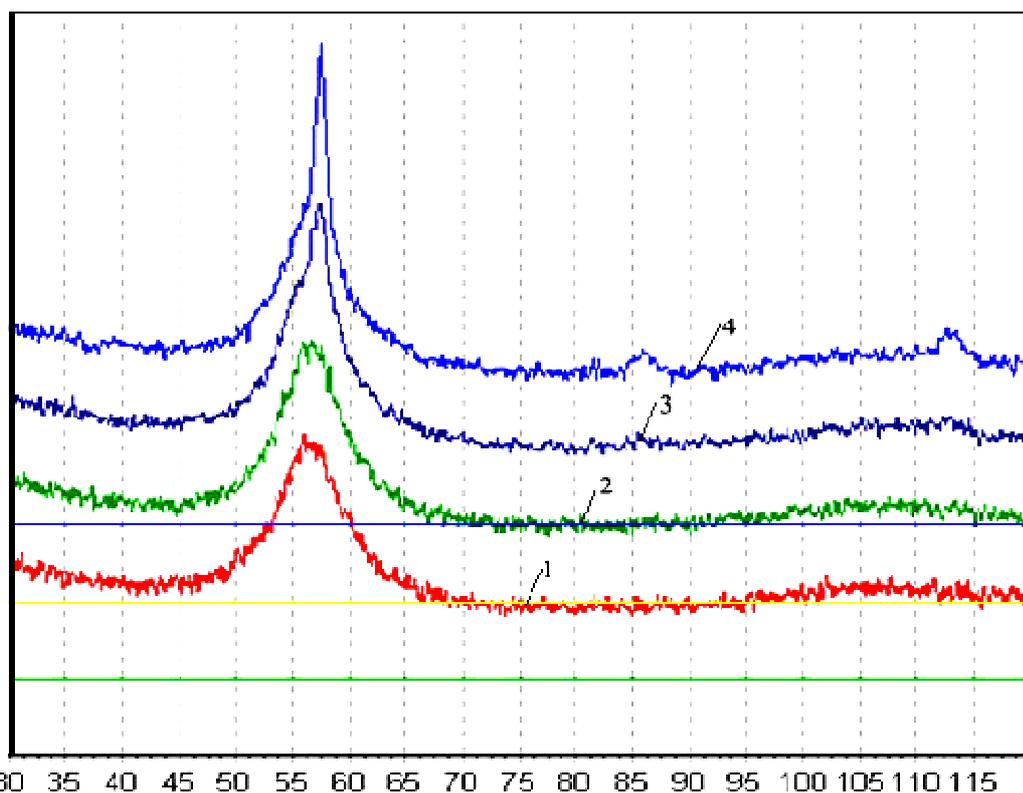


Рис. 4. Изменение дифракционного спектра аморфной ленты в излучении железного анода после выдержки при температуре 450 °С: 1 – исходный аморфный; 2 – 0,5 часа; 3 – 1 час; 4 – 2 часа

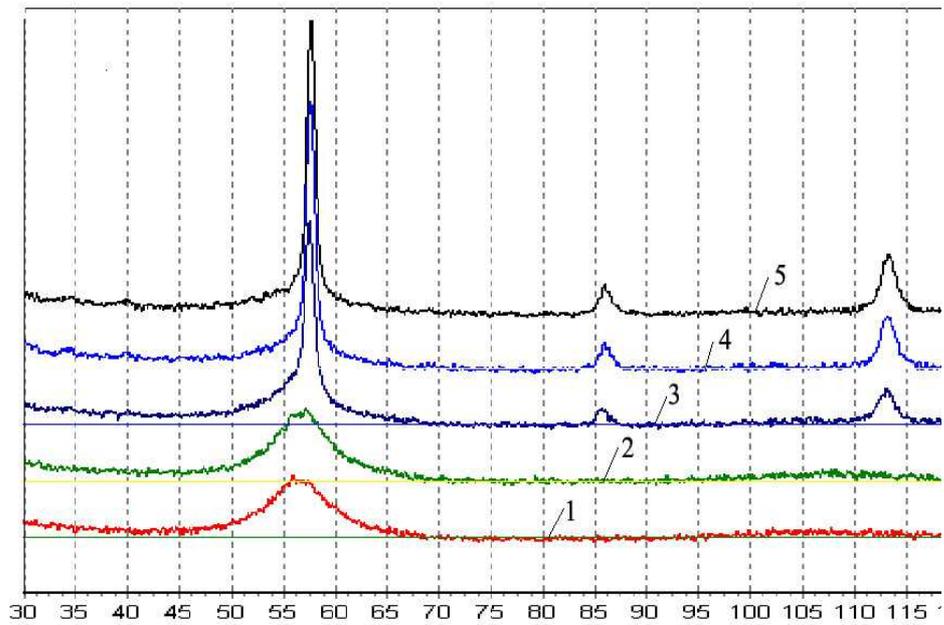


Рис. 5. Изменение дифракционного спектра аморфной ленты в излучении железного анода после выдержки при температуре 500 °С: 1 – исходный аморфный; 2 – 0,3 часа; 3 – 0,5 часа; 4 – 1 час; 5 – 2 часа

На рис. 4. представлена эволюция структуры ленты во времени при выдержке с температурой 450 °С. При этой температуре ДСК (рис. 2) не фиксирует никаких процессов, однако выдержка в течение 2 часов приводит к появлению на дифрактограмме пиков, характерных для кристаллической структуры. После нагрева до температуры 500 °С, соответствующей по данным ДСК началу кристаллизации, и выдержки 30 мин на фоне первого гало проявляется интенсивный пик, а при других углах дополнительные дифракционные максимумы (рис. 5).

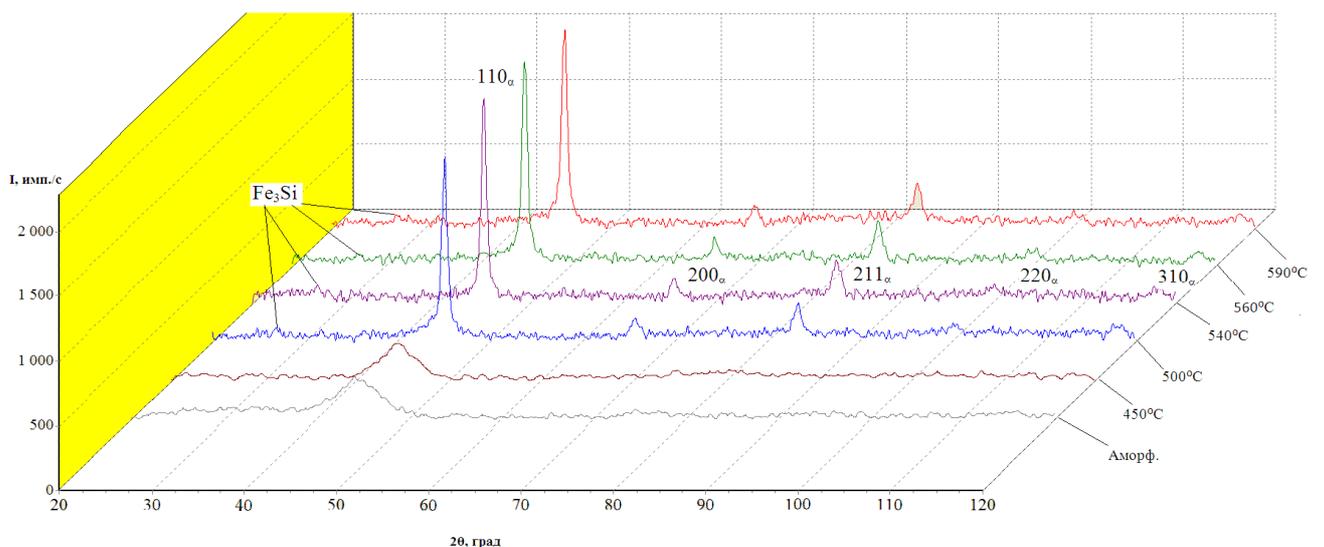


Рис. 6. Изменение дифракционного спектра тороидов из ленты сплава 5БДСР после нагрева до различных температур в излучении медного анода

Дальнейшая выдержка при температуре 500 °С и нагрев до более высоких температур 520, 540, 560 и 590 °С приводят к исчезновению гало и возникновению узких интерференционных максимумов, свидетельствующих о формировании кристаллической фазы с ОЦК решеткой и незначительного количества силицидов Fe₃Si (рис. 6).

2.2.3. Определение степени кристалличности ленты

Результаты определения степени кристалличности ленты сплава 5БДСР, отожженной как в первом, так и в конце второго температурного интервала кристаллизации, представлены в таблице 2.4.

Видно, что уже часовой отжиг при температуре 450 °С привел к появлению 7% кристаллитов, т.е. началу кристаллизации. Выдержка в течение двух часов при температуре 500 °С вызвала увеличение степени кристалличности ленты до 37 %, в то время как после 15 минут она составляла лишь 6 % (таблица 2.4). Повышение температуры отжига в течение получаса от 500 до 520 °С привело к увеличению степени кристалличности с 29 до 37 %, тогда как в интервале 520...560 °С она повысилась менее существенно лишь до 40 %. Нагрев в вакууме в конец первого температурного интервала кристаллизации (600 °С) вызвал увеличение степени кристалличности до 55 %.

Таким образом, можно отметить, что отжиг аморфной ленты сплава 5БДСР в первом температурном интервале кристаллизации не приводит к полному её завершению. В итоге сохраняется аморфно-кристаллическое состояние даже после получасовой выдержки в конце этого интервала при температуре 600°С.

В то же время уже кратковременная выдержка в течение 15 минут в конце второго температурного интервала (800°С) привела к практически полному завершению кристаллизации, с образованием 90% кристаллической фазы (см. табл. 2.4).

Таблица 2.4 – Степень кристалличности лент после отжига при различной температуре

№ пп	Температура печи – время вы- держки	Степень кристалличности, K %	№ пп	Температура печи – время вы- держки	Степень кристалличности, K %
1	300°C – 60 мин	0	9	520°C – 30 мин	37
2	350°C – 60 мин	0	10	530°C – 60 мин	38
3	400°C – 60 мин	0	11	540°C – 30 мин	40
4	450°C – 60 мин	7	12	560°C – 30 мин	40
5	500°C – 15 мин	6	13	560°C – 60 мин	42
6	500°C – 30 мин	29	14	590°C – 15 мин	41
7	500°C – 60 мин	31	15	600°C – 30 мин	55
8	500°C – 120 мин	37	16	800°C – 15 мин	90

Часовой отжиг при температуре 450 °С приводит к появлению кристаллической фазы, при этом на дифрактограмме на фоне первого гало появился острый пик 110 α и слабые отражения 200 α и 211 α кристаллической ОЦК фазы, а интегральная интенсивность и интервал расположения первого гало практически не изменились (рис. 7).

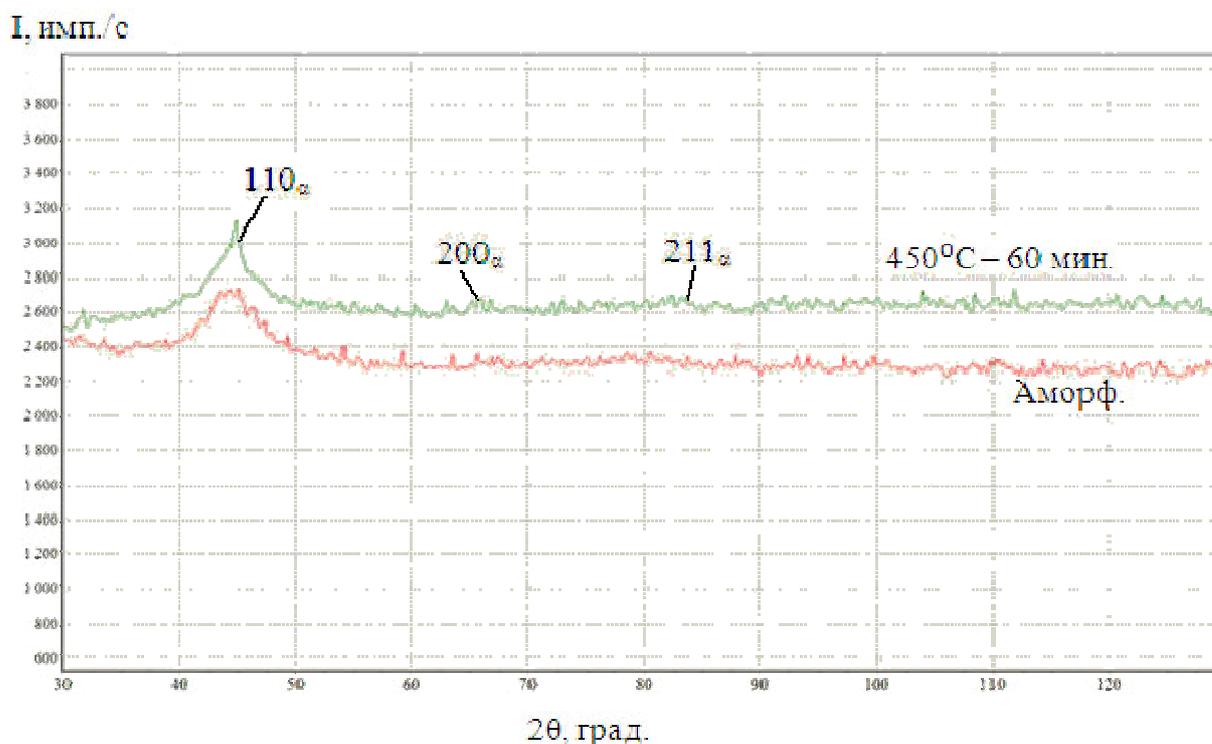


Рис. 7. Дифрактограмма ленты сплава 5БДСР в аморфном и отожженном при 450 °С и выдержке 1 час состояниях

Отжиг аморфной ленты сплава 5БДСР при максимальных температурах второго интервала кристаллизации – 770 или 800 °С (рис. 8) приводит к возникновению двух α -твердых растворов, а также выделению боридов и интерметаллидов. Комплексные исследования позволили установить, что при кристаллизации аморфной ленты сплава 5БДСР формируется два α -твердых раствора с ОЦК решеткой, один из которых представляет собой твердый раствор преимущественно кремния (15...18 ат. %) в железе (основная матрица), а второй – преимущественно ниобия (16...18 ат.%) и кремния в железе, располагающийся на границах матричного. Обнаружены также промежуточные твердые растворы с меньшей концентрацией ниобия (6...10 ат.%), двойная эвтектика, бориды переменного состава и нерастворенные при плавке остатки частиц Nb или NbC.

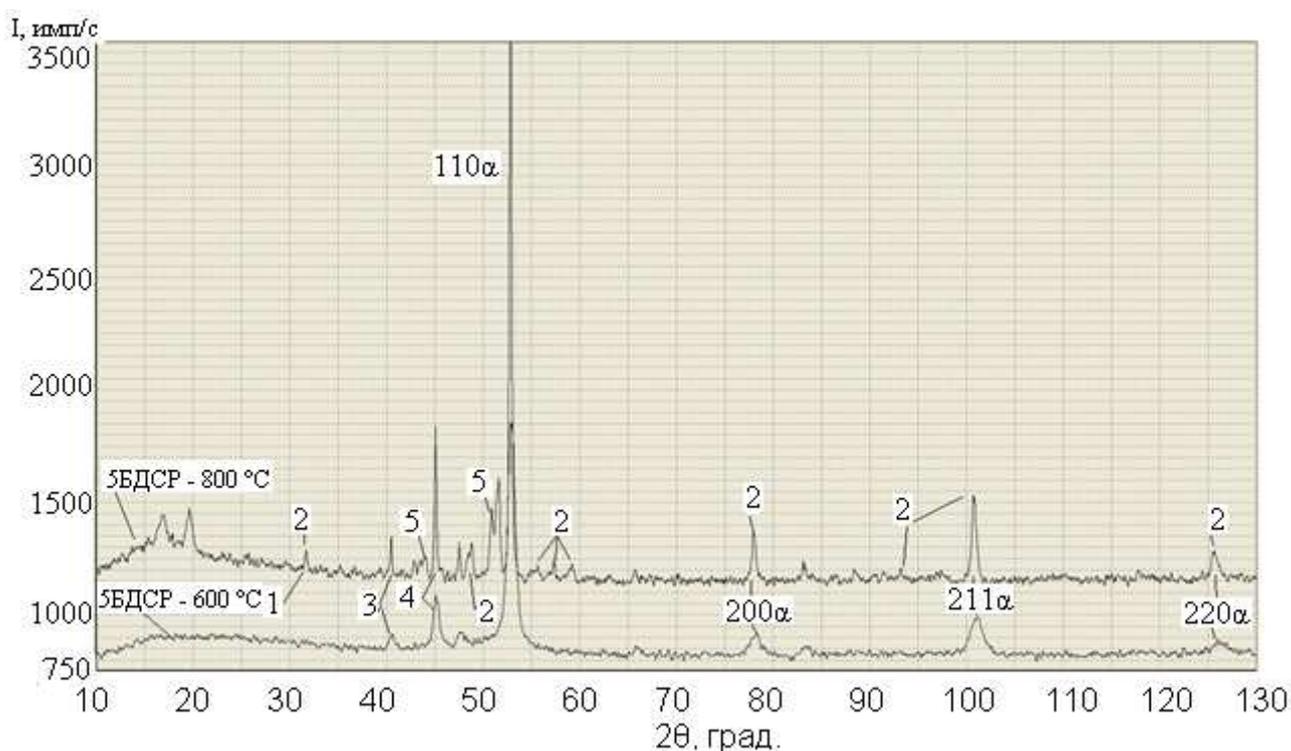


Рис. 8. Дифрактограммы лент сплава 5БДСР после отжига в вакууме в излучении железного анода при температурах 600 и 800°С: 1 – Fe₃Si; 2 – FeB; 3 - 110β(Nb); 4 - 110α(Nb); 5 – Fe_{3,5}B.

2.2.3. Измерение среднего размера кристаллов

Были измерены средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) лент на железной основе по уширению первой интерференционной линии α -твердого раствора, на которую не накладывались другие отражения (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Размеры кристаллитов сплавов 5БДСР после часового отжига при различной температуре

Температура отжига, °С	Размеры кристаллитов, нм	
	В качестве эталона использовано чистое железо	За эталон принята лента сплава 5БДСР, отожженная в вакууме при 800°С (30мин)
5БДСР – 400	0,0	0,0
5БДСР – 500	14,2	14,4
5БДСР – 530	14,2	14,5
5БДСР – 560	14,7	14,9
5БДСР – 590	18,0	-

2.2.3. Изучение структуры и химического состава сплава 5БДСР

Детально структуру и химический состав фаз кристаллического сплава 5БДСР исследовали на сканирующем электронном микроскопе с использованием волнового энергодисперсионного анализатора. На рис. 9 приведены результаты исследования фаз в исходных кристаллических образцах на сканирующем электронном микроскопе. Перекрестьем отмечены точки, в которых проводилось определение элементного состава (площадь анализа порядка 2 мкм).

Серая составляющая с мелкими выделениями, занимающая большую часть площади микрошлифа, содержит в основном Fe, Si и O (рис. 9, спектр 1), и, по видимому, представляет собой α -твердый раствор Si в Fe. Более светлая составляющая сложной формы содержит Fe, Si и Nb в количестве 14,03 масс.%, что соответствует α -твердому раствору Si и Nb в Fe (рис. 9, спектр 2). Самые светлые составляющие, располагающиеся по границам серого α -твердого раствора, кроме Fe и Si содержат углерод (точность определения которого невысока), а также небольшое количество меди и сравнительно высокую концентрацию (до 33,6 масс. %) Nb (рис. 9, спектр 3). Такая же концентрация ниобия обнаружена и в светлых

составляющих четырехугольной формы (рис. 9, спектр 4). Реже встречающиеся более мелкие выделения округлой формы, расположенные в светлых участках, представляют собой либо чистый ниобий, либо карбид ниобия, по-видимому, не растворившийся в расплаве при выплавке (рис. 9, спектр 5). На рис. 9 (спектр 6 - 8) представлена микроструктура при большем увеличении. Химический состав большой серой области, кроме отмеченных ранее концентраций Fe, Si и O, дополнительно содержит углерод и медь (рис. 9, спектр 6) и также представляет собой α -твердый раствор. Состав двойной эвтектики рассмотрен на примере микрообъемов 7 и 8 (рис. 9). Наблюдаются светлые и серые составляющие, различающиеся по химическому составу: светлая содержит больше ниобия, чем серая, и дополнительно обнаруживается бор, концентрация которого тоже определена с большой ошибкой. При этом в составе обнаруживаются кислород и углерод, которые, по-видимому, попадают в сплав либо в процессе выплавки, либо при изготовлении микрошлифа.

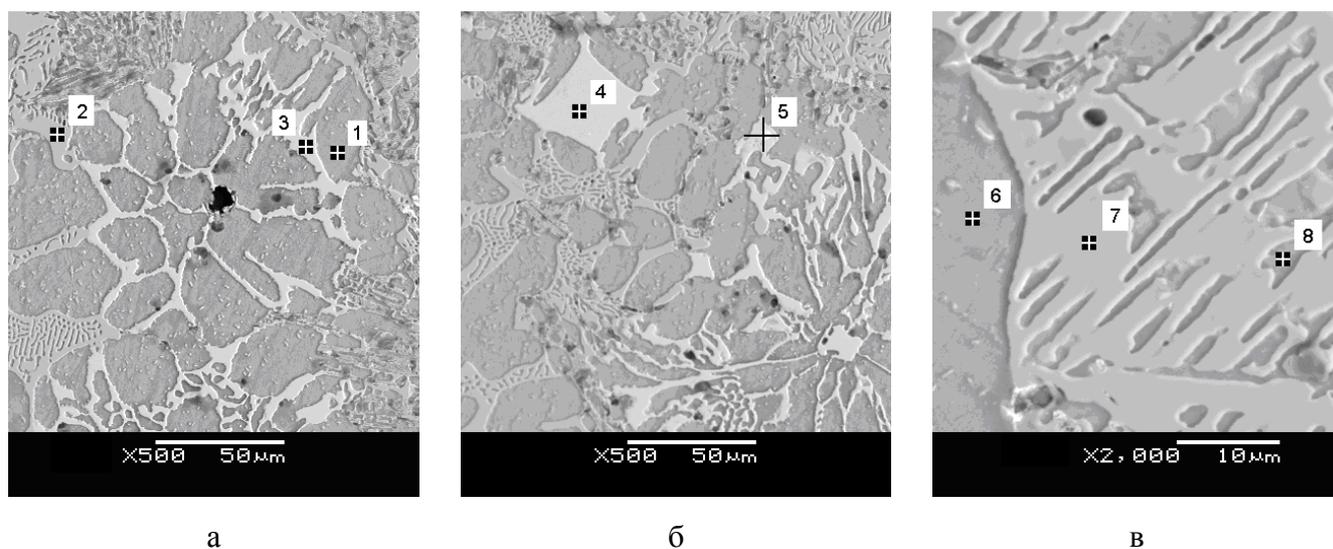


Рис. 9. – Структура исходного сплава и элементный состав фазы в точке анализа

Еще более отчетливо структурные составляющие выявляются после отжига образцов исходной заготовки сплава 5БДСР при температуре 800 °С в течение 30 мин. (рис. 9, 10).

Таблица 2.6. – Химический состав фаз в исходной кристаллической заготовке сплава 5БДСР

Содержание элементов, масс. %								
№	B	C	O	Si	Ti	Fe	Cu	Nb
1	-	-	4,02	10,81	-	85,17	-	-
2	-	-	-	8,39	-	77,58	-	14,03
3	-	3,75	-	10,09	-	51,90	0,66	33,59
4	-	3,45	-	10,28	-	53,28	-	32,99
5	-	15,21	-	-	0,81	2,93	-	81,05
6	-	1,65	3,38	10,46	-	83,88	0,63	-
7	10,19	2,29	-	7,17	-	69,23	-	11,13
8	-	4,41	7,20	9,19	-	72,88	-	6,32

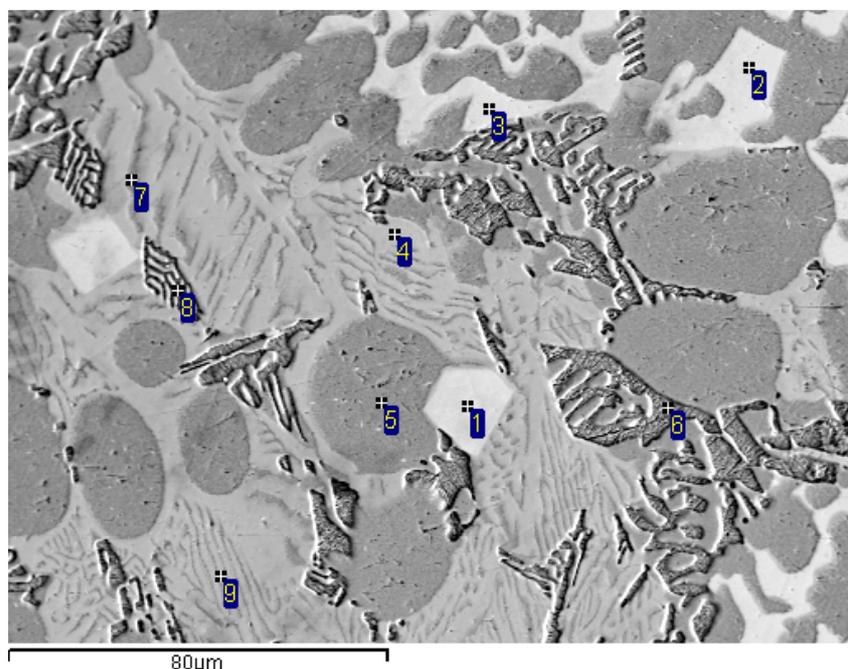


Рис. 10. – Микроструктура и энергетические спектры отраженных электронов в точках анализа кристаллической заготовки сплава 5БДСР, отожженной при 800 °С в течение 30 минут

Таблица 2.7. – Химический состав фаз в кристаллической заготовке сплава 5БДСР, отожженной при 800 °С в течение 30 минут

Содержание элементов, масс. %						
№	В	С	О	Si	Fe	Nb
1	-	6,38	-	11,29	49,54	32,78
2	-	6,07	-	11,38	49,81	32,74
3	-	5,63	-	11,27	49,98	33,12
4	-	-	-	9,98	73,30	16,72
5	-	4,57	-	12,37	83,06	-
6	17,13	13,38	-	-	69,49	-
7	-	5,74	6,11	10,75	73,00	4,40
8	-	11,64	-	3,38	84,98	-
9	-	4,50	-	9,91	72,46	13,13

Приведённые данные по составу фаз в термообработанном образце являются схожими с результатами исследования фаз в исходной нетермообработанной заготовке.

Самые светлые составляющие структуры (рис. 10) содержат повышенную до 33 масс.% концентрацию ниобия (спектры 1, 2 и 3). Более серые составляющие содержат меньше ниобия (13...17 . %), но больше железа (спектры 4 и 9). В основной серой матрице кроме железа, содержание которого находится на уровне среднего марочного состава сплава 83...85 ат. %, присутствует также кремний, концентрация которого составляет 12 масс. % (спектр 5), что немного выше среднего состава (8 масс. %).

2.3. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют считать, что аморфная лента сплава 5БДСР является рентгеноаморфной вплоть до температуры 450 °С. И хотя на диаграмме ДСК при этой температуре не фиксируются тепловые эффекты, часовой отжиг приводит к появлению 7 % кристаллической фазы (табл. 2.4). При повыше-

нии температуры до 500 °С начинается процесс кристаллизации, о чем свидетельствует интенсивное выделение тепла (рис. 2). В это время степень кристалличности изменяется от 7 % до 37 % в зависимости от времени выдержки. Дальнейшее повышение температуры в пределах первого интервала кристаллизации повышает степень кристалличности до 55 %, однако даже длительная выдержка не приводит к полной кристаллизации ленты. В то же время кратковременный нагрев до температуры конца второго интервала кристаллизации приводит к увеличению степени кристалличности более 90 %.

Как было показано, в первом интервале кристаллизации образуется преимущественно твердый раствор α -Fe(Si). Заметное образование других кристаллических фаз происходит лишь при длительной выдержке в конце первого интервала или при повышении температуры выше 600 °С (рис. 8). Поэтому на первом этапе формирование кристаллической структуры определяется процессами образования и роста кристаллов α -Fe(Si). Средний размер таких кристаллов при часовом отжиге ниже 600 °С не превышает 20 нм.

Анализ структуры сплава 5БДСР после полной кристаллизации позволяет сделать вывод о том, что основная серая матрица, занимающая большую часть площади микрошлифа, представляет собой α -твердый раствор кремния в железе. Светлые области, располагающиеся по границам основной матрицы и в двойной эвтектике, содержат повышенную концентрацию ниобия в количестве до 14...33 масс. % (рис. 9) и меньше кремния и железа по сравнению с большими серыми областями, то есть представляют собой α -твердый раствор Si и Nb в Fe, в котором также могут находиться медь и бор.

Полученные результаты говорят о том, что при кристаллизации сплава 5БДСР в первом температурном интервале основной кристаллической фазой являются кристаллы α -Fe(Si). После их образования начинается рост, который приводит к увеличению степени кристалличности сплава. При этом процесс роста кристаллов сопровождается перераспределением компонентов в системе. Поскольку растворимость Nb и В в фазе α -Fe(Si) практически отсутствует, то одно-

временно протекают два диффузионных процесса: отток атомов этих элементов от границы растущего зерна и насыщение ими остаточной аморфной фазы, а также встречная диффузия кремния, обладающего широким интервалом растворимости в α -Fe. Первый процесс обеспечивает не только насыщение остаточной аморфной фазы Nb и В и увеличение её стабильности по отношению к кристаллизации (основную роль играет Nb), но и контролирует скорость роста зерен α -Fe(Si), которая определяется скоростью «очистки» пограничной зоны кристаллитов, в первую очередь, от ниобия.

2.4. Заключение

Для изучения процесса роста кристаллов в аморфном сплаве 5БДСР методом ДСК определены температуры фазовых переходов. Путем проведения рентгеноструктурного анализа определено количество кристаллической фазы, образовавшейся в процессе термообработки, а также её средний размер и состав. Кроме того, с помощью сканирующего электронного микроскопа определен состав структурных элементов сплава после его полной кристаллизации.

Подтверждено, что процесс кристаллизации аморфного сплава 5БДСР протекает в две стадии, которые проявляются при нагреве в виде двух экзотермических тепловых эффектов. Первая стадия кристаллизации реализуется в температурном интервале 507...630 °С, тепловой эффект при этом составляет 77,26 Дж/г, вторая – в интервале температуры 680...780 °С с тепловым эффектом 39,41 Дж/г.

Дифрактограммы ленты сплава 5БДСР в аморфном и отожженном при различной температуре состоянии показывают, что отжиг в первом температурном интервале приводит к кристаллизации не более чем 55 % от всего объема сплава. При этом на дифрактограмме на фоне первого гало появляется острый пик 110 α , а также возникают другие слабые отражения 200 α и 211 α кристаллической фазы α -Fe(Si). Средний размер кристаллов в первом температурном интервале составляет 10...20 нм. Образование других кристаллических фаз в этом интервале в больших количествах не наблюдается.

Структура сплава 5БДСР после полной кристаллизации в основном представлена двумя α -твердыми растворами: α -твердым раствором Si в Fe, и α -твердым раствором Si и Nb в Fe, в котором также могут находиться Cu и В.

Проведенные экспериментальные исследования позволили получить количественные и качественные данные, характеризующие процесс роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава 5БДСР. В совокупности с литературными данными это позволило составить общую картину процесса и сформулировать принципы, заложенные в основу модели роста кристалла.

ГЛАВА 3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОСТА ЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ

В настоящее время существует множество моделей роста микрочастицы новой фазы. Все они основаны на различных (и подчас, грубых) допущениях о характере процесса. Часто скорость роста просто постулируется без детальных обоснований. При таком подходе трудно оценить, насколько груба та или иная модель, насколько можно верить полученным по ней результатам.

Подход данной работы: от общего – к частному. Начиная от наиболее общей картины процесса – описания с помощью неравновесной термодинамики [55, 56, 122], постепенно вводятся различные упрощения, позволяющие производить расчеты. Тут же оценивается степень искажения реальной картины процесса в связи с этим упрощением.

За основу приняты работы [96, 97], в которых изучен процесс роста частиц продуктов гетерофазных химических реакций в жидком растворе. Заложенные в них идеи послужили основой для изложенной в данной работе неравновесной термодинамики роста нанокристаллов в аморфном металле.

Вначале с помощью неравновесной термодинамики будет получена система термодинамических соотношений, наиболее общо описывающая процесс роста частицы новой фазы в растворе. Но эти соотношения не пригодны для вычислений. В них входят такие величины и функции, которые вряд ли когда-либо будут определены на практике. Поэтому далее постепенно вводится ряд упрощающих соотношений, в результате которых исходные общие уравнения становятся "вычисляемыми". В конечном счете, будет получен ряд математических моделей роста микрочастицы новой фазы различного уровня строгости и сложности.

Отметим, что в данной работе не рассматривается процесс образования зародыша и механизм его образования (гомогенный или гетерогенный). Считаем, что зародыш уже сформировался, превзошел критический размер и начал расти.

3.1. Постановка задачи и основные определения

Пусть имеется некоторый раствор (фаза Ψ) из m элементов ξ_1, \dots, ξ_m , первые n (ξ_1, \dots, ξ_n) из которых могут образовывать новую фазу Φ . Рассмотрим систему, состоящую из раствора фазы Ψ , в котором находится и растет микрочастица фазы Φ . Переход элементов, которые могут присутствовать в обеих фазах, из одной фазы в другую можно отобразить схемой



Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из частицы фазы Φ и раствора фазы Ψ . Система находится при постоянном внешнем давлении P^E и не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией. Считаем, что между фазами находится плёнка \mathcal{F}' нулевой толщины, обладающая поверхностным натяжением с коэффициентом γ . При этом саму плёнку в рассматриваемую термодинамическую систему не включаем, то есть считаем её действие внешним фактором. Частицу считаем сферической.

Введём сферическую систему координат с началом в центре растущей частицы (рис. 11). Всю систему также считаем сферической. Полагая, что начальное распределение параметров состояния системы (концентраций компонентов, скоростей, температуры и других величин) обладает сферической симметрией, можно считать, что и в дальнейшем в любой момент времени распределение всех характеризующих систему величин обладает сферической симметрией. Все векторы, характеризующие состояние системы, коллинеарны радиус-вектору \vec{r} соответ-

ствующей точки системы. Поэтому для любого вектора \bar{a} справедливо соотношение

$$\bar{a} = a\bar{r}^0, \quad (3.1.2)$$

где \bar{r}^0 – орт (единичный вектор) радиус-вектора \bar{r} , a – проекция вектора \bar{a} на радиус-вектор (a может быть положительной или отрицательной величиной).

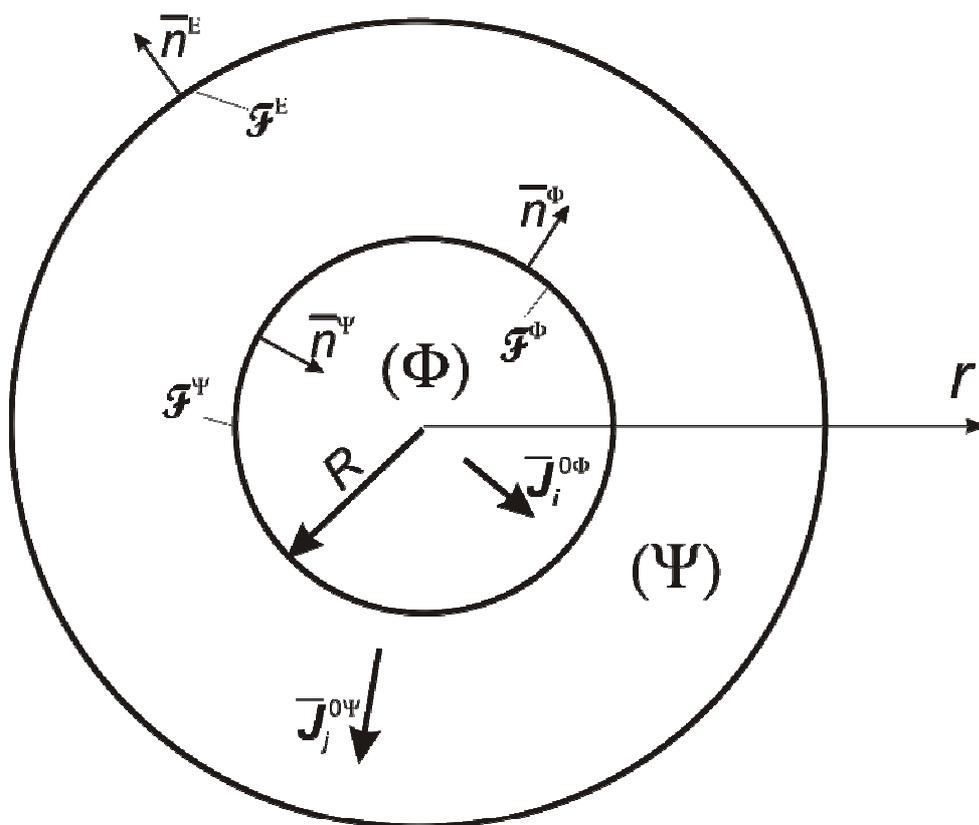


Рис. 11. Схема термодинамической системы

Условимся, в случае необходимости снабжать величины, относящиеся к фазам Φ и Ψ соответствующим верхним индексом, а величины, относящиеся ко всей системе – верхним индексом E. Примем следующие обозначения:

R – радиус частицы,

\mathcal{V} – область (геометрическая),
 V – объём соответствующей области,
 \mathcal{F} – поверхность,
 F – площадь поверхности,
 ρ – плотность,
 ρ_i – плотность i -го компонента,
 c_i – массовая концентрация i -го компонента,

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \quad (3.1.3)$$

\bar{w} – скорость центра масс материальной точки,
 \bar{w}_i – скорость i -го компонента,
 \bar{J}^0 – плотность полного потока среды,

$$\bar{J}^0 = \rho \bar{w}, \quad (3.1.4)$$

\bar{J}_i^0 – плотность потока i -го компонента,

$$\bar{J}_i^0 = \rho_i \bar{w}_i, \quad (3.1.5)$$

\bar{J}_i – плотность диффузионного потока i -го компонента,

$$\bar{J}_i = \rho_i (\bar{w}_i - \bar{w}), \quad (3.1.6)$$

$\bar{w}_{\mathcal{F}}$ – скорость перемещения соответствующей геометрической точки поверхности \mathcal{F} .

Поверхность \mathcal{F}^Φ , ограничивающая фазу Φ , перемещается вследствие изменения её массы. Скорость перемещения любой геометрической точки поверхности \mathcal{F}^Φ равна

$$\bar{w}_{\mathcal{F}^\Phi} = \frac{dR}{dt} \bar{r}^0. \quad (3.1.7)$$

В соответствии с (3.1.2)

$$\bar{J}_i^0 = J_i^0 \bar{r}^0, \quad \bar{J}_i = J_i \bar{r}^0, \quad (3.1.8)$$

где J_i^0 и J_i – проекции векторов \bar{J}_i^0 и \bar{J}_i на радиус-вектор \bar{r}^0 (проекции могут быть как положительными, так и отрицательными величинами).

Поверхность, ограничивающая фазу Ψ , состоит из двух несвязных частей: внутренней – \mathcal{F}^Ψ , граничной с фазой Φ , и внешней – \mathcal{F}^E . Поверхности \mathcal{F}^Φ и \mathcal{F}^Ψ отличаются друг от друга лишь направлениями внешних нормалей: у \mathcal{F}^Φ внешняя нормаль сонаправлена радиус-вектору соответствующей точки, а у \mathcal{F}^Ψ – противоположна. Поэтому

$$\bar{n}^\Phi = \bar{r}^0, \quad \bar{n}^\Psi = -\bar{r}^0, \quad (3.1.9)$$

$$F^\Phi = F^\Psi, \quad (3.1.10)$$

$$\bar{w}_{\mathcal{F}^\Phi} = \bar{w}_{\mathcal{F}^\Psi} = \frac{dR}{dt} \bar{r}^0. \quad (3.1.11)$$

На внешней поверхности \mathcal{F}^E фазы Ψ , ограничивающей всю рассматриваемую систему, массоперенос отсутствует. Поэтому скорости перемещения геометрических точек поверхности \mathcal{F}^E совпадают с механическими скоростями соответствующих материальных точек, находящихся у этой поверхности. Таким образом, считаем, что для точек поверхности \mathcal{F}^E

$$\bar{w}_{\mathcal{F}^E} = \bar{w}_{\varepsilon_j} \quad (j=1, \dots, m). \quad (3.1.12)$$

Из определений ρ , ρ_i , c_i , \bar{w} , \bar{w}_i , \bar{J}^0 , \bar{J}_i^0 , \bar{J}_i вытекают соотношения

$$\rho = \sum_{i=1}^k \rho_i, \quad (3.1.13)$$

$$\sum_{i=1}^k c_i = 1, \quad (3.1.14)$$

$$\bar{J}^0 = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i^0, \quad (3.1.15)$$

$$\sum_{i=1}^k \bar{J}_i = 0, \quad (1.1.16)$$

в которых k – число компонентов в соответствующей точке фазы: $k = n$ для фазы Φ и $k = m$ для фазы Ψ .

3.2. Балансы масс компонентов и уравнения движения

3.2.1. Локальные уравнения балансов масс компонентов

Так как в объёме фаз Φ и Ψ химические реакции не протекают, то уравнения неразрывности и локальные уравнения балансов масс их компонентов имеют вид [122]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \bar{J}^0, \quad (3.2.1)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \bar{J}_i^0 \quad (3.2.2)$$

или

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \bar{J}_i - \rho \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad} c_i}, \quad (3.2.3)$$

где $i = 1, \dots, n$ для фазы Φ и $i = 1, \dots, m$ для фазы Ψ .

3.2.2. Глобальные уравнения балансов масс компонентов

Пусть I_i ($i = 1, \dots, n$) – мольная скорость перехода элемента \mathcal{E}_i через единицу площади поверхности раздела фаз Φ и Ψ . Тогда скорость увеличения массы m_i компонента \mathcal{E}_i в фазе Φ равна

$$\frac{\partial m_i^\Phi}{\partial t} = M_i I_i F^\Phi, \quad (3.2.4)$$

где M_i – молекулярная масса элемента \mathcal{E}_i , а скорость увеличения массы m_i компонента \mathcal{E}_i ($i = 1, \dots, m$) в фазе Ψ равна

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial m_i^\Psi}{\partial t} = -M_i I_i F^\Psi \quad (i = 1, \dots, n) \\ \frac{\partial m_i^\Psi}{\partial t} = 0 \quad (i = n + 1, \dots, m) \end{array} \right. \quad (3.2.5)$$

С другой стороны, масса i -го компонента фазы Υ ($\Upsilon = \Phi, \Psi$) равна

$$m_i^{\Upsilon} = \int_{\mathcal{V}^{\Upsilon}} \rho_i dV.$$

Используя формулу (П1.5) Приложения получим

$$\frac{dm_i^{\Upsilon}}{dt} = \int_{\mathcal{V}^{\Upsilon}} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{F}^{\Upsilon}} \rho_i \bar{w}_{\mathcal{F}^{\Upsilon}} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^{\Upsilon}} dF.$$

Используя (3.2.1) и формулу Остроградского–Гаусса (Приложение П1.4), получим

$$\frac{dm_i^{\Upsilon}}{dt} = \int_{\mathcal{F}^{\Upsilon}} (\rho_i \bar{w}_{\mathcal{F}^{\Upsilon}} - \bar{J}_i^o) \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^{\Upsilon}} dF. \quad (3.2.6)$$

Для фазы Φ векторы–сомножители скалярного произведения в (3.2.6) сонаправлены и постоянны по модулю во всех точках поверхности интегрирования \mathcal{F}^{Φ} в силу сферической симметрии системы. Поэтому с учётом (3.1.2), (3.1.7), (3.1.8) имеем

$$\frac{dm_i^{\Phi}}{dt} = \left(\rho_i^{\Phi} \frac{dR}{dt} - J_i^{0\Phi} \right) F^{\Phi}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Приравнявая полученные выражения соответствующим выражениям (3.2.4), получим

$$J_i^{0\Phi} = \rho_i^{\Phi} \frac{dR}{dt} - M_i I_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.2.7)$$

Поверхность, ограничивающая фазу Ψ , состоит из поверхностей \mathcal{F}^{Ψ} и \mathcal{F}^E , причём в соответствии с (3.1.5), (3.1.12) интеграл (3.2.6) по \mathcal{F}^E равен нулю. Используя (3.1.2), (3.1.11) преобразуем (3.2.6) к виду

$$\frac{dm_i^{\Psi}}{dt} = - \left(\rho_i^{\Psi} \frac{dR}{dt} - J_i^{0\Psi} \right) F^{\Psi}, \quad i = 1, \dots, m.$$

Сравнивая эти выражения с (3.2.5), получим

$$\left[\begin{array}{l} J_i^{0\Psi} = \rho_i^{\Psi} \frac{dR}{dt} - M_i I_i, \quad (i = 1, \dots, n), \\ J_i^{0\Psi} = \rho_i^{\Psi} \frac{dR}{dt}, \quad (i = n + 1, \dots, m) \end{array} \right. \quad (3.2.8)$$

Величины J_i^O , ρ_i в (3.2.7), (3.2.8) относятся к точкам, лежащим на геометрической поверхности раздела фаз. Из (3.1.15), (3.2.7) с учетом (3.1.13) найдём плотность полного потока массы фазы Φ на границе раздела фаз:

$$J^{0\Phi} = \rho^\Phi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (3.2.9)$$

Аналогично из (3.1.15), (3.2.8) с учетом (3.1.13), (3.1.18) найдём плотность полного потока массы фазы Ψ на границе раздела фаз:

$$J^{0\Psi} = \rho^\Psi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (3.2.10)$$

Из (3.1.4–3.1.6), (3.2.7), (3.2.9) получаем выражения для плотностей диффузионных потоков компонентов фазы Φ на поверхности раздела фаз:

$$J_i^\Phi = \rho_i^\Phi (w_i^\Phi - w^\Phi) = J_i^{0\Phi} - \rho_i^\Phi \frac{J^{0\Phi}}{\rho^\Phi} = \rho_i^\Phi \frac{dR}{dt} - M_i I_i - \frac{\rho_i^\Phi}{\rho^\Phi} \left(\rho^\Phi \frac{dR}{dt} - \sum_{k=1}^n M_k I_k \right)$$

или, с учётом (3.1.3)

$$J_i^\Phi = c_i^\Phi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i \quad (3.2.11)$$

Аналогично из (3.1.3–3.1.6), (3.2.8), (3.2.10) получим выражения для плотностей потоков компонентов фазы Ψ на границе раздела фаз:

$$\begin{aligned} J_i^\Psi &= \rho_i^\Psi (w_i^\Psi - w^\Psi) = J_i^{0\Psi} - \rho_i^\Psi \frac{J^{0\Psi}}{\rho^\Psi} = \rho_i^\Psi \frac{dR}{dt} - M_i I_i - \frac{\rho_i^\Psi}{\rho^\Psi} \left(\rho^\Psi \frac{dR}{dt} - \sum_{k=1}^n M_k I_k \right) = \\ &= -M_i I_i + \frac{\rho_i^\Psi}{\rho^\Psi} \sum_{k=1}^n M_k I_k = c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i \quad (i=1, \dots, n) \end{aligned}$$

Таким образом,

$$J_i^\Psi = c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i, \quad (i = 1, \dots, n)$$

$$J_i^\Psi = c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k \quad (i = n+1, \dots, m)$$
(3.2.12)

3.2.3. Уравнения движения

Если пренебречь вязкостью среды, то в любой точке каждой фазы справедливо уравнение Эйлера [126]

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \overline{\text{grad } P},$$
(3.2.13)

где P – давление. Применяя (2.П2) к каждой координате вектора \bar{w} , получим

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\text{Grad } \bar{w}} = -\frac{1}{\rho} \overline{\text{grad } P},$$
(3.2.14)

где $\overline{\text{Grad } \bar{w}}$ – тензор градиента вектора скорости \bar{w} .

Считаем, что на поверхность \mathcal{F}^E действуют постоянное внешнее давление P^E и поверхность раздела фаз Φ и Ψ находится в механическом равновесии. Тогда справедливо уравнение Лапласа [127]:

$$P_{\mathcal{F}}^\Phi - P_{\mathcal{F}}^\Psi = \frac{2\gamma}{R},$$
(3.2.15)

где $P_{\mathcal{F}}^\Phi$ и $P_{\mathcal{F}}^\Psi$ относятся к поверхности раздела фаз.

3.3. Баланс внутренней энергии

3.3.1. Локальные уравнения балансов внутренней энергии

Пренебрегая вязкостью среды, локальное уравнение баланса внутренней энергии можно записать в виде [122]

$$\rho \frac{du}{dt} = -\text{div } \bar{J}_u - P \text{div } \bar{w},$$

где u – удельная внутренняя энергия, \bar{J}_u – плотность потока внутренней энергии.

Проведя соответствующие выкладки (Приложение 3), можно преобразовать его к виду:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = T \alpha_p \frac{\partial P}{\partial t} - c_p \rho \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} T} + T \alpha_p \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} P} - \text{div} \bar{J}_q - \sum_{i=1}^{k-1} \left[(c_{Pi} - c_{Pk}) \overline{\text{grad} T} + \left[v_i - v_k - T (v_i \alpha_{Pi} - v_k \alpha_{Pk}) \right] \overline{\text{grad} P} + \sum_{j=1}^{k-1} (h_{ij} - h_{kj}) \overline{\text{grad} c_j} \right] \cdot \bar{J}_i. \quad (3.3.1)$$

Здесь T – температура;

V – объем;

H – энтальпия;

C_p – теплоёмкость при постоянном давлении;

c_p – удельная теплоёмкость при постоянном давлении;

$c_{Pi} = \frac{\partial C_p}{\partial m_i}$ – парциальная теплоёмкость i -го компонента при постоянном

давлении;

v_i – парциальный объём i -го компонента

$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, – термодинамический коэффициент расширяемости;

$\alpha_{Pi} = \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p$ – парциальный термодинамический коэффициент расширя-

мости i -го компонента;

$h_i = \frac{\partial H}{\partial m_i}$. – парциальная энтальпия i -го компонента;

$h_{ij} = \frac{\partial h_i}{\partial c_j}$, ($i = 1, \dots, k$; $j = 1, \dots, k-1$)

$\bar{J}_q = \bar{J}_u - \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i$. – плотность теплового потока;

k – число компонентов в фазе ($k = n$ для фазы Φ и $k = m$ для фазы Ψ).

3.3.2. Глобальное уравнение баланса внутренней энергии

В приложении 3 приведен вывод глобального уравнения баланса внутренней энергии системы и получено соотношение

$$J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0. \quad (3.3.2)$$

Здесь J_q^Φ, J_q^Ψ – плотности тепловых потоков в соответствующих фазах у поверхности раздела;

$$\Delta H_i = M_i (h_i^\Phi - h_i^\Psi) \quad (3.3.3)$$

– энтальпия перехода i -го компонента из фазы Ψ в макрофазу Φ .

3.4. Баланс энтропии

3.4.1. Локальные уравнения балансов энтропии

Локальное уравнение баланса энтропии имеет вид [122]

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \bar{J}_s + \sigma, \quad (3.4.1)$$

где s – удельная энтропия, \bar{J}_s – плотность потока энтропии, σ – интенсивность производства энтропии (производство энтропии в единице объема среды за единицу времени). В случае, когда вязкостью среды можно пренебречь и химические реакции в объеме среды отсутствуют, \bar{J}_s и σ определяются выражениями [122]

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \left[\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k (h_i - \mu_i) \bar{J}_i \right], \quad (3.4.2)$$

$$\sigma = \bar{J}_q \cdot \overline{\operatorname{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i \cdot \left[\overline{\operatorname{grad}} \mu_i \right]_T, \quad (3.4.3)$$

где k – число компонентов в соответствующей точке фазы: $k = n$ для фазы Φ и $k = m$ для фазы Ψ , $\left[\overline{\operatorname{grad}} \mu_i \right]_T$ – градиент химического потенциала i -го компонента, вычисленный при условии постоянства температуры.

$$\left[\overline{\text{grad} \mu_i} \right]_T = v_i \overline{\text{grad} P} + \sum_{j=1}^{k-1} \mu_{ij} \overline{\text{grad} c_j}. \quad (3.4.4)$$

Проведя соответствующие выкладки (Приложение 4), можно преобразовать эти соотношения к виду:

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \left[\bar{J}_q + \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k - \mu_i + \mu_k) \bar{J}_i \right], \quad (3.4.5)$$

$$\sigma = \bar{J}_q \cdot \overline{\text{grad} \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{k-1} \bar{J}_i \cdot \left[\overline{\text{grad} (\mu_i - \mu_k)} \right]_T. \quad (3.4.6)$$

Выписывая (3.4.6) применительно к фазам Φ и Ψ , получим

$$\sigma^\Phi = \bar{J}_q^\Phi \cdot \overline{\text{grad} \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^\Phi \cdot \left[\overline{\text{grad} (\mu_i^\Phi - \mu_n^\Phi)} \right]_T, \quad (3.4.7)$$

$$\sigma^\Psi = \bar{J}_q^\Psi \cdot \overline{\text{grad} \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{m-1} \bar{J}_j^\Psi \cdot \left[\overline{\text{grad} (\mu_j^\Psi - \mu_m^\Psi)} \right]_T. \quad (3.4.8)$$

3.4.2. Глобальное уравнение баланса энтропии

Проведя приведенные в Приложении 4 выкладки, можно получить выражение для скорости производства энтропии в рассматриваемой системе

$$\frac{dS^E}{dt} = \int_{v^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{v^\Psi} \sigma^\Psi dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \sigma^{\mathcal{F}} dF. \quad (3.4.9)$$

где

$$\sigma^{\mathcal{F}} = \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T}. \quad (3.4.10)$$

– интенсивность производства энтропии на поверхности раздела фаз.

$$A_i = M_i (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi) \quad (3.4.11)$$

– химическое сродством i -ой реакции (3.1.1) перехода компонента i из фазы Ψ в фазу Φ .

3.5. Феноменологические уравнения

По аналогии с [124] в соответствии с (3.4.3) примем обозначения

$$\bar{X}_q^r = \overline{\text{grad}} \frac{1}{T}, \quad \bar{X}_i^r = -\frac{1}{T} \left[\overline{\text{grad}} (\mu_i - \mu_k) \right]_T \quad (3.5.1)$$

и в соответствии с (3.4.10)

$$A_i^* = \frac{A_i}{T} \quad (3.5.2)$$

– для поверхности раздела фаз Φ и Ψ . С помощью этих обозначений выражения (3.4.7), (3.4.8), (3.4.10) могут быть представлены в виде

$$\sigma^\Phi = \bar{J}_q^\Phi \cdot \bar{X}_q^\Phi + \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^\Phi \cdot \bar{X}_i^\Phi, \quad (3.5.3)$$

$$\sigma^\Psi = \bar{J}_q^\Psi \cdot \bar{X}_q^\Psi + \sum_{j=1}^{m-1} \bar{J}_j^\Psi \cdot \bar{X}_j^\Psi, \quad (3.5.4)$$

$$\sigma^{\mathcal{F}} = \sum_{i=1}^n I_i A_i^*. \quad (3.5.5)$$

Все плотности потоков в (3.5.3), (3.5.4) линейно независимы.

Величины $\bar{J}_q^\Phi, \bar{J}_q^\Psi, \bar{J}_i^\Phi, \bar{J}_j^\Psi$ ($i=1, \dots, n-1; j=1, \dots, m-1$), I_i ($i=1, \dots, n$) в неравновесной термодинамике называют термодинамическими потоками, а величины $\bar{X}_q^\Phi, \bar{X}_q^\Psi, \bar{X}_i^\Phi, \bar{X}_j^\Psi$ ($i=1, \dots, n-1; j=1, \dots, m-1$), A_i^* ($i=1, \dots, n$) – термодинамическими силами, сопряжёнными с соответствующими термодинамическими потоками.

Как следует из принципов линейной неравновесной термодинамики [122–125], каждый термодинамический поток в (3.5.3–5.5) является линейной комбинацией всех термодинамических сил, входящих в выражение интенсивности производства энтропии и имеющих ту же размерность, что и термодинамический поток. В нашем случае все они имеют одинаковую размерность: в (3.5.3), (3.5.4) все термодинамические силы и термодинамические потоки являются векторами, а в (3.5.5) – скалярами. Таким образом

$$\begin{aligned}\bar{J}_q^\Phi &= L_{qq}^\Phi \cdot \bar{X}_q^\Phi + \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk}^\Phi \cdot \bar{X}_k^\Phi, \\ \bar{J}_i^\Phi &= L_{iq}^\Phi \cdot \bar{X}_q^\Phi + \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}^\Phi \cdot \bar{X}_k^\Phi\end{aligned}\tag{3.5.6}$$

– для фазы Φ ,

$$\begin{aligned}\bar{J}_q^\Psi &= L_{qq}^\Psi \cdot \bar{X}_q^\Psi + \sum_{k=1}^{m-1} L_{qk}^\Psi \cdot \bar{X}_k^\Psi, \\ \bar{J}_j^\Psi &= L_{jq}^\Psi \cdot \bar{X}_q^\Psi + \sum_{k=1}^{m-1} L_{jk}^\Psi \cdot \bar{X}_k^\Psi\end{aligned}\tag{3.5.7}$$

– для фазы Ψ и

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{\mathcal{F}} A_k^*\tag{3.5.8}$$

– для поверхности раздела фаз. Величины L_{ik}^Υ и $L_{ik}^{\mathcal{F}}$ называются феноменологическими коэффициентами, причём величины L_{ik}^Υ , входящие в (3.5.6), (3.5.7), являются тензорами второго ранга, а величины $L_{ik}^{\mathcal{F}}$, входящие в (3.5.8) – скалярами. Благодаря сферической симметрии системы все векторы в (3.5.6), (3.5.7) коллинеарны радиус-вектору соответствующей точки – соотношение (3.2). Поэтому, проецируя равенства (3.5.6), (3.5.7) на направление радиус-вектора, получим соответствующие скалярные равенства

$$\begin{aligned}J_q^\Phi &= L_{qq}^\Phi \cdot X_q^\Phi + \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk}^\Phi \cdot X_k^\Phi, \\ J_i^\Phi &= L_{iq}^\Phi \cdot X_q^\Phi + \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}^\Phi \cdot X_k^\Phi\end{aligned}\tag{3.5.9}$$

– для фазы Φ ,

$$\begin{aligned}J_q^\Psi &= L_{qq}^\Psi \cdot X_q^\Psi + \sum_{k=1}^{m-1} L_{qk}^\Psi \cdot X_k^\Psi, \\ J_j^\Psi &= L_{jq}^\Psi \cdot X_q^\Psi + \sum_{k=1}^{m-1} L_{jk}^\Psi \cdot X_k^\Psi\end{aligned}\tag{3.5.10}$$

– для фазы Ψ . Все величины в (3.5.9), (3.5.10) являются скалярами.

Феноменологические коэффициенты $L_{qq}^\Phi, L_{qk}^\Phi, L_{iq}^\Phi, L_{ik}^\Phi, L_{qq}^\Psi, L_{qk}^\Psi, L_{jq}^\Psi, L_{jk}^\Psi$, входящие в (3.5.9), (3.5.10), не зависят, в первом приближении, от термодинамических сил, то есть от градиентов концентраций и температур, но могут зависеть от самих этих величин.

3.6. Основные уравнения термодинамической системы

Подведя итог проведённому исследованию, выпишем с учётом (3.1.2) основные уравнения (3.2.1), (3.2.3), (3.2.9–3.12), (3.2.14), (3.2.15), (3.3.1), (3.3.3), (3.5.8–5.10), характеризующие термодинамическую систему.

1. Основные уравнения фазы Φ :

1) локальное уравнение баланса внутренней энергии –

$$\rho^\Phi c_p^\Phi \frac{\partial T}{\partial t} = T \alpha_p^\Phi \frac{\partial P}{\partial t} - c_p^\Phi \rho^\Phi \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} T} + T \alpha_p^\Phi \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} P} - \text{div} \bar{J}_q^\Phi - \sum_{i=1}^{n-1} \left[(c_{Pi}^\Phi - c_{Pn}^\Phi) \overline{\text{grad} T} + \left[v_i^\Phi - v_n^\Phi - T (v_i^\Phi \alpha_{Pi}^\Phi - v_n^\Phi \alpha_{Pn}^\Phi) \right] \overline{\text{grad} P} + \sum_{k=1}^{n-1} (h_{ik}^\Phi - h_{nk}^\Phi) \overline{\text{grad} c_k^\Phi} \right] \cdot \bar{J}_i^\Phi; \quad (3.6.1)$$

2) локальные уравнения балансов масс независимых компонентов –

$$\rho^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}_i^\Phi - \rho^\Phi \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} c_i^\Phi}, \quad i = 1, \dots, n-1; \quad (3.6.2)$$

3) уравнение неразрывности фазы Φ –

$$\frac{\partial \rho^\Phi}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}^{0\Phi}; \quad (3.6.3)$$

4) уравнение движения фазы Φ –

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\text{Grad} \bar{w}} = -\frac{1}{\rho^\Phi} \overline{\text{grad} P}; \quad (3.6.4)$$

5) феноменологические уравнения –

$$\begin{aligned} J_q^\Phi &= L_{qq}^\Phi \cdot X_q^\Phi + \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk}^\Phi \cdot X_k^\Phi, \\ J_i^\Phi &= L_{iq}^\Phi \cdot X_q^\Phi + \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}^\Phi \cdot X_k^\Phi. \end{aligned} \quad (3.6.5)$$

2. Основные уравнения фазы Ψ :

1) локальное уравнение баланса внутренней энергии –

$$\rho^\Psi c_P^\Psi \frac{\partial T}{\partial t} = T \alpha_P^\Psi \frac{\partial P}{\partial t} - c_P^\Psi \rho^\Psi \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} T} + T \alpha_P^\Psi \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} P} - \text{div} \bar{J}_q^\Psi - \sum_{i=1}^{m-1} \left[(c_{Pi}^\Psi - c_{Pm}^\Psi) \overline{\text{grad} T} + \right. \\ \left. + \left[v_i^\Psi - v_m^\Psi - T (v_i^\Psi \alpha_{Pi}^\Psi - v_m^\Psi \alpha_{Pm}^\Psi) \right] \overline{\text{grad} P} + \sum_{k=1}^{m-1} (h_{ik}^\Psi - h_{mk}^\Psi) \overline{\text{grad} c_k^\Psi} \right] \cdot \bar{J}_i^\Psi; \quad (3.6.6)$$

2) локальные уравнения балансов масс независимых компонентов –

$$\rho^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}_i^\Psi - \rho^\Psi \bar{w} \cdot \overline{\text{grad} c_i^\Psi}, \quad i = 1, \dots, m-1; \quad (3.6.7)$$

3) уравнение неразрывности фазы Ψ –

$$\frac{\partial \rho^\Psi}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}^{0\Psi}; \quad (3.6.8)$$

4) уравнение движения фазы Ψ –

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\text{Grad} \bar{w}} = -\frac{1}{\rho^\Psi} \overline{\text{grad} P}; \quad (3.6.9)$$

5) феноменологические уравнения –

$$J_q^\Psi = L_{qq}^\Psi \cdot X_q^\Psi + \sum_{k=1}^{m-1} L_{qk}^\Psi \cdot X_k^\Psi, \\ J_i^\Psi = L_{iq}^\Psi \cdot X_q^\Psi + \sum_{k=1}^{m-1} L_{ik}^\Psi \cdot X_k^\Psi. \quad (3.6.10)$$

3. Основные уравнения поверхности раздела фаз:

1) уравнение переноса внутренней энергии –

$$J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0; \quad (3.6.11)$$

2) уравнения массопереноса независимых компонентов фаз –

$$J_i^\Phi = c_i^\Phi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (3.6.12)$$

$$J_i^\Psi = c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i, \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.6.13)$$

$$J_i^\Psi = c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k \quad (i=n+1, \dots, m-1)$$

3) уравнение плотности массопотока фазы Φ –

$$J^{0\Phi} = \rho^\Phi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (3.6.14)$$

4) уравнение плотности массопотока фазы Ψ –

$$J^{0\Psi} = \rho^\Psi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (3.6.15)$$

5) уравнение механического равновесия –

$$P_\Phi - P_\Psi = \frac{2\gamma}{R}; \quad (3.6.16)$$

6) феноменологические уравнения –

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}^\Phi A_k^*, \quad i=1, \dots, n. \quad (3.6.17)$$

Система уравнений (3.6.1–6.17), дополненная определениями (3.1.3), (3.1.4), (3.1.6), (3.1.17), (3.3.5), (3.3.7), (3.3.10), (П3.24), (П3.30), (П3.32), (3.3.3), (3.4.11), (3.5.1), (3.5.2), краевыми условиями и зависимостями входящих в уравнения величин от параметров состояния, даёт полное описание рассматриваемой термодинамической системы и, следовательно, процесса роста сферической частицы фазы Φ . Адекватность описания системы близка к максимально возможной в рамках неравновесной термодинамики. Использовались два допущения: не учитывалась вязкость фаз и считалось, что фазы находятся в механическом равновесии друг с другом. Эти допущения оправданы, если система близка к механическому равновесию – тогда процессы движения, связанные с вязкостью, играют незначительную роль. Близость к механическому равновесию рассматриваемой системы обуславливается, в свою очередь, быстротой распространения механических возмущений в конденсированных средах и малыми размерами фазы Φ .

3.7. Основные допущения и упрощения

Система уравнений термодинамической системы в виде (3.6.1–3.6.17) пригодна лишь для качественных рассуждений вследствие ее сложности и неизвестности ряда входящих в неё величин. Введём некоторые допущения и проведём упрощения, позволяющие обойти эти трудности и не исказить чрезмерно реальную картину процесса.

3.7.1. Допущения по феноменологическим уравнениям фаз

Феноменологические коэффициенты, входящие в уравнения (3.6.5), (3.6.10), как правило, неизвестны. Преобразуя эти уравнения с учётом (3.5.1), (3.4.4), получим

$$\begin{aligned} J_q^r &= L_{qq}^r \cdot X_q^r + \sum_{l=1}^{k-1} L_{ql}^r \cdot X_l^r = L_{qq}^r \cdot \overline{\text{grad}} \frac{1}{T} - \sum_{l=1}^{k-1} L_{ql}^r \cdot \frac{1}{T} \left[\overline{\text{grad}} (\mu_l^r - \mu_k^r) \right]_T = \\ &= -\frac{L_{qq}^r}{T^2} \cdot \overline{\text{grad}} T - \sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{ql}^r}{T} \cdot \left[(v_l^r - v_k^r) \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} (\mu_{lj}^r - \mu_{kj}^r) \overline{\text{grad}} c_j \right] = \\ &= -\frac{L_{qq}^r}{T^2} \cdot \overline{\text{grad}} T - \sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{ql}^r}{T} \cdot (v_l^r - v_k^r) \overline{\text{grad}} P - \sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{ql}^r}{T} \cdot \left(\sum_{j=1}^{k-1} (\mu_{lj}^r - \mu_{kj}^r) \overline{\text{grad}} c_j \right) \end{aligned}$$

или

$$J_q^r = -\frac{L_{qq}^r}{T^2} \cdot \overline{\text{grad}} T - \left[\sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{ql}^r}{T} \cdot (v_l^r - v_k^r) \right] \overline{\text{grad}} P - \sum_{j=1}^{k-1} \left[\frac{1}{T} \left(\sum_{l=1}^{k-1} L_{ql}^r (\mu_{lj}^r - \mu_{kj}^r) \right) \right] \overline{\text{grad}} c_j \quad (3.7.1)$$

Аналогично,

$$\begin{aligned} J_i^r &= L_{iq}^r \cdot X_q^r + \sum_{l=1}^{k-1} L_{il}^r \cdot X_l^r = L_{iq}^r \cdot \overline{\text{grad}} \frac{1}{T} - \sum_{l=1}^{k-1} L_{il}^r \cdot \frac{1}{T} \left[\overline{\text{grad}} (\mu_l^r - \mu_k^r) \right]_T = \\ &= -\frac{L_{iq}^r}{T^2} \cdot \overline{\text{grad}} T - \sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{il}^r}{T} \cdot \left[(v_l^r - v_k^r) \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} (\mu_{lj}^r - \mu_{kj}^r) \overline{\text{grad}} c_j \right] = \\ &= -\frac{L_{iq}^r}{T^2} \cdot \overline{\text{grad}} T - \sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{il}^r}{T} \cdot (v_l^r - v_k^r) \overline{\text{grad}} P - \sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{il}^r}{T} \cdot \left(\sum_{j=1}^{k-1} (\mu_{lj}^r - \mu_{kj}^r) \overline{\text{grad}} c_j \right) \end{aligned}$$

или

$$J_i^Y = -\frac{L_{iq}^Y}{T^2} \cdot \overline{\text{grad}T} - \left[\sum_{l=1}^{k-1} \frac{L_{il}^Y}{T} \cdot (v_l^Y - v_k^Y) \right] \overline{\text{grad}P} - \sum_{j=1}^{k-1} \left[\frac{1}{T} \left(\sum_{l=1}^{k-1} L_{il}^Y (\mu_{lj}^Y - \mu_{kj}^Y) \right) \right] \overline{\text{grad}c_j}. \quad (3.7.2)$$

Пренебрегая в (3.7.1), (3.7.2) перекрёстными эффектами (как правило, они незначительны) и вводя обозначения для коэффициентов при $\overline{\text{grad}T}$ и $\overline{\text{grad}c}$:

$$\frac{L_{qq}^Y}{T^2} = \lambda^Y, \quad \frac{1}{\rho^Y T} \left(\sum_{l=1}^{k-1} L_{il}^Y (\mu_{li}^Y - \mu_{ki}^Y) \right) = D_i^Y, \quad (3.7.3)$$

получим

$$J_q^\Phi = -\lambda^\Phi \cdot \overline{\text{grad}T}; \quad (3.7.4)$$

$$J_i^\Phi = -\rho^\Phi D_i^\Phi \cdot \overline{\text{grad}c_i^\Phi} \quad (i=1, \dots, n-1); \quad (3.7.5)$$

$$J_q^\Psi = -\lambda^\Psi \cdot \overline{\text{grad}T}; \quad (3.7.6)$$

$$J_i^\Psi = -\rho^\Psi D_i^\Psi \cdot \overline{\text{grad}c_i^\Psi} \quad (i=1, \dots, m-1). \quad (3.7.7)$$

Мы получили законы Фурье – уравнения (3.7.4), (3.7.6) и Фика – (3.7.5, 3.7.7). Входящие в них коэффициенты теплопроводности и диффузии экспериментально определены для большинства веществ. При этом, как известно, с удовлетворительным приближением можно считать коэффициенты теплопроводности и диффузии постоянными величинами в довольно широком интервале температур и концентраций. Поэтому, а также вследствие того, что точность в определении этих величин для металлургических процессов весьма низка, в ряде случаев считаем $\lambda^\Phi, \lambda^\Psi, D_i^\Phi, D_i^\Psi$ постоянными величинами.

Используем полученные выражения плотностей тепловых и диффузионных потоков для преобразования связанных с ними уравнений (3.6.1), (3.6.2), (3.6.6), (3.6.7), (3.6.11–3.6.13). Подставляя (3.7.4), (3.7.5) в (3.6.1), (3.6.2) и используя (3.1.2), (П1.6 – П1.8), получим новые записи локального уравнения баланса внутренней энергии фазы Φ –

$$\rho^\Phi c_P^\Phi \frac{\partial T}{\partial t} = T \alpha_P^\Phi \frac{\partial P}{\partial t} - c_P^\Phi \rho^\Phi w \frac{\partial T}{\partial r} + T \alpha_P^\Phi w \frac{\partial P}{\partial r} + \lambda^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \left[(c_{Pi}^\Phi - c_{Pn}^\Phi) \frac{\partial T}{\partial r} + \right.$$

$$+ \left[v_i^\Phi - v_n^\Phi - T \left(v_i^\Phi \alpha_{Pi}^\Phi - v_n^\Phi \alpha_{Pn}^\Phi \right) \right] \frac{\partial P}{\partial r} + \sum_{k=1}^{n-1} \left(h_{ik}^\Phi - h_{nk}^\Phi \right) \frac{\partial c_k^\Phi}{\partial r} \right] \cdot \rho^\Phi D_i^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \quad (3.7.8)$$

и локальных уравнений балансов независимых компонентов фазы Φ –

$$\rho^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = D_i^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \right) - \rho^\Phi w \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r}, \quad i=1, \dots, n-1 \quad (3.7.9)$$

в сферической системе координат.

Аналогично, подставляя выражения (3.7.6), (3.7.7) в (3.6.6), (3.6.7) и используя (3.1.2), (П1.6 – П1.8), получим новые записи локального уравнения баланса внутренней энергии фазы Ψ –

$$\begin{aligned} \rho^\Psi c_P^\Psi \frac{\partial T}{\partial t} = T \alpha_P^\Psi \frac{\partial P}{\partial t} - c_P^\Psi \rho^\Psi w \frac{\partial T}{\partial r} + T \alpha_P^\Psi w \frac{\partial P}{\partial r} + \lambda^\Psi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{i=1}^{m-1} \left[\left(c_{Pi}^\Psi - c_{Pm}^\Psi \right) \frac{\partial T}{\partial r} + \right. \\ \left. + \left[v_i^\Psi - v_m^\Psi - T \left(v_i^\Psi \alpha_{Pi}^\Psi - v_m^\Psi \alpha_{Pm}^\Psi \right) \right] \frac{\partial P}{\partial r} + \sum_{k=1}^{m-1} \left(h_{ik}^\Psi - h_{mk}^\Psi \right) \frac{\partial c_k^\Psi}{\partial r} \right] \cdot \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \end{aligned} \quad (3.7.10)$$

и локальных уравнений балансов независимых компонентов фазы Ψ –

$$\rho^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = D_i^\Psi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right) - \rho^\Psi w \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}, \quad i=1, \dots, m-1. \quad (3.7.11)$$

Преобразуем таким же образом уравнения (3.6.11–3.6.13), относящиеся к поверхности раздела фаз. Используя (3.7.4), (3.7.6) и (3.1.2), (П1.7), вместо (3.6.11) получим новую запись уравнения переноса внутренней энергии через поверхность раздела фаз:

$$\lambda^\Phi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) - 0] - \lambda^\Psi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) + 0] + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0. \quad (3.7.12)$$

В этой и последующих записях приняты обозначения:

$$\frac{\partial}{\partial r} y(t, r_0 \pm 0) = \lim_{r \rightarrow r_0 \pm 0} \frac{\partial y(t, r)}{\partial r}. \quad (3.7.13)$$

Аналогично вместо уравнений (3.6.12–3.6.13) получим уравнения массопереноса компонентов фаз

$$\rho^\Phi D_i^\Phi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Phi [t, R(t) - 0] + c_i^\Phi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (3.7.14)$$

$$\begin{cases} \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Psi [t, R(t) + 0] + c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, & (i = 1, \dots, n) \\ \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Psi [t, R(t) + 0] + c_i^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k = 0, & (i = n+1, \dots, m-1) \end{cases} \quad (3.7.15)$$

3.7.2. Допущения по феноменологическим уравнениям поверхности раздела фаз

Нам удалось перейти от феноменологических уравнений (3.6.5), (3.6.10) с неизвестными феноменологическими коэффициентами к уравнениям (3.7.4–3.7.7) с известными, в общем случае, коэффициентами теплопроводности и диффузии. Положение с феноменологическими уравнениями (3.6.17) значительно сложнее – константы скоростей химических реакций определены лишь для некоторых элементарных реакций; для важнейших металлургических реакций они неизвестны. Для того, чтобы обойти эту трудность, придётся ввести более значительные допущения, чем в предыдущем случае.

С учётом высоких температур металлургических процессов примем, что переходы (3.1.1) компонентов из фазы в фазу лимитируется диффузионным подводом реагентов. Иначе говоря, считаем, что феноменологические коэффициенты $L_{ik}^{\mathcal{F}}$, $i, k = 1, \dots, n$ входящие в (3.6.17), бесконечно велики. Тогда, для того, чтобы термодинамические потоки I_i , $i = 1, \dots, n$, были конечными, в соответствии с этими уравнениями, необходимо, чтобы термодинамические силы A_i^* , $i = 1, \dots, n$, были бесконечно малыми. В результате вместо уравнений (3.6.17) в пределе получим новые –

$$A_i^* = 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

или, с учётом (3.5.2),

$$A_i = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.7.16)$$

Соотношения (3.7.16) определяют равновесие компонентов в фазах. Используя (3.4.11), окончательно получим:

$$\mu_i^\Psi = \mu_i^\Phi \quad (3.7.17)$$

Заметим, что в (3.7.17) химические потенциалы, относящиеся к различным фазам, вычисляются при разных давлениях. Так как $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = v_i$, то

$$\mu_i^\Phi [P_{\mathcal{F}}^\Phi] - \mu_i^\Phi [P_{\mathcal{F}}^\Psi] = \int_{P_{\mathcal{F}}^\Psi}^{P_{\mathcal{F}}^\Phi} v_i^\Phi dP,$$

и, пренебрегая зависимостью парциального объёма v_i от давления (среда конденсированная), с учётом (3.2.15) получим

$$\mu_i^\Phi [P_{\mathcal{F}}^\Phi] = \mu_i^\Phi [P_{\mathcal{F}}^\Psi] + \frac{2\gamma v_i^\Phi}{R} \quad (i=1, \dots, n). \quad (3.7.18)$$

Химические потенциалы μ_i^Φ , входящие в соотношения (3.7.17), (3.7.18), относятся к единице массы соответствующего компонента. Введём мольные химические потенциалы

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i M_i. \quad (3.7.19)$$

Тогда соотношения (3.7.17), (3.7.18) могут быть представлены в виде

$$\tilde{\mu}_i^\Phi = \tilde{\mu}_i^\Psi, \quad (3.7.20)$$

$$\tilde{\mu}_i^\Phi [P_{\mathcal{F}}^\Phi] = \tilde{\mu}_i^\Phi [P_{\mathcal{F}}^\Psi] + \frac{2\gamma \tilde{v}_i^\Phi}{R}, \quad i=1, \dots, n, \quad (3.7.21)$$

где \tilde{v}_i – парциальный мольный объём i -го компонента. Выберем стандартные состояния всех компонентов при давлении $P_{\mathcal{F}}^\Psi$, соответствующем давлению фазы Ψ у поверхности раздела фаз в рассматриваемый момент времени. Для химических потенциалов компонентов фазы Ψ у поверхности раздела фаз используем выражения

$$\tilde{\mu}_i^\Psi = \tilde{\mu}_i^{\Psi 0} + R_\Gamma T \ln a_i^\Psi, \quad i=1, \dots, m, \quad (3.7.22)$$

где $\tilde{\mu}_i^0$ – мольный химический потенциал компонента в стандартном состоянии, α_i – активность i -го компонента, R_Γ – универсальная газовая постоянная. Применяв аналогичную формулу для химических потенциалов фазы Φ , находящихся при “стандартном” давлении $P_\mathcal{F}^\Psi$, из (3.7.21) получим

$$\tilde{\mu}_i^\Phi = \tilde{\mu}_i^{\Phi 0} + R_\Gamma T \ln a_i^\Phi + \frac{2\gamma\tilde{v}_i}{R}, i = 1, \dots, n. \quad (3.7.23)$$

Подставив выражения (3.7.22), (3.7.23) в условия равновесия (3.7.20), получим

$$\tilde{\mu}_i^{\Psi 0} + R_\Gamma T \ln a_i^\Psi = \tilde{\mu}_i^{\Phi 0} + R_\Gamma T \ln a_i^\Phi + \frac{2\gamma\tilde{v}_i}{R}$$

или

$$R_\Gamma T \ln \frac{a_i^\Psi}{a_i^\Phi} + \tilde{\mu}_i^{\Psi 0} - \tilde{\mu}_i^{\Phi 0} - \frac{2\gamma\tilde{v}_i}{R} = 0, i = 1, \dots, n. \quad (3.7.24)$$

При $R \rightarrow \infty$ поверхность раздела фаз становится плоской и (3.7.24) характеризует обычное равновесие фаз. Активности компонентов при этом становятся обычными равновесными активностями макротел и выражения под логарифмами – коэффициентами распределения компонентов между фазами. Поэтому, переходя в (3.7.24) к пределам при $R \rightarrow \infty$, получим

$$\tilde{\mu}_i^{\Psi 0} - \tilde{\mu}_i^{\Phi 0} = -R_\Gamma T \ln K_i, i = 1, \dots, n \quad (3.7.25)$$

где K_i – коэффициент распределения i -го компонента между фазами при давлении $P_\mathcal{F}^\Psi$.

Подставляя выражение (3.7.25) в (3.7.24), найдём

$$R_\Gamma T \ln \frac{a_i^\Psi}{a_i^\Phi K_i} - \frac{2\gamma\tilde{v}_i}{R} = 0, i = 1, \dots, n \quad (3.7.26)$$

Введём следующие обозначения. Назовем величину

$$\varepsilon_i^0 = \frac{a_i^\Psi}{K_i}, i = 1, \dots, n \quad (3.7.27)$$

– абсолютным пересыщением фазы Ψ у поверхности раздела фаз по отношению к i -му компоненту фазы Φ . Тогда уравнение (3.7.26) можно представить в виде

$$\varepsilon_i^0 - a_i^\Phi \exp\left(\frac{2\gamma\tilde{w}_i}{RR_T}\right) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.7.28)$$

3.7.3. Допущение о постоянстве плотности фазы Ψ

Считаем, как это обычно бывает в сталеплавильных расплавах, что фаза Ψ представляет собой раствор элементов $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_{m-1}$ в элементе ε_m и концентрации растворенных элементов $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_{m-1}$ значительно ниже, чем концентрация растворителя ε_m .

Отсюда следует, что плотность ρ^Ψ фазы Ψ близка к плотности ρ_m^Ψ . Пренебрегая зависимостью этих величин от температуры и давления, примем, что

$$\rho^\Psi = \text{const}. \quad (3.7.29)$$

При этом из (3.6.8), (3.1.4), (П1.6) следует

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \rho^\Psi w] = 0,$$

откуда

$$r^2 w = B, \quad (3.7.30)$$

где B – постоянная интегрирования, не зависящая от r , но, возможно, зависящая от времени t . Выразим B через $w_{\mathcal{F}}^\Psi$ – скорость фазы Ψ у поверхности раздела:

$w_{\mathcal{F}}^\Psi \equiv w_{\mathcal{F}}^\Psi(t, R(t))$. Записывая (3.7.30) при $r = R(t)$, получим $B = (R(t))^2 w_{\mathcal{F}}^\Psi$. Тогда

из (3.7.30) следует

$$w = w_{\mathcal{F}}^\Psi \frac{R^2}{r^2}. \quad (3.7.31)$$

3.7.4. Допущения о коэффициенте поверхностного натяжения и давлении в фазах

1. Коэффициент поверхностного (межфазного) натяжения γ может, в общем случае, зависеть от температуры, давления и состава окружающих фаз. Ввиду крайне неточного определения подобных величин для сталеплавильных процессов пренебрежем зависимостью γ от температуры (в рассматриваемом интервале температур) и давления. Итак, принимаем

$$\gamma = \gamma(c_1^\Phi, \dots, c_{n-1}^\Phi, c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi). \quad (3.7.32)$$

2. Так как фазы Φ и Ψ – конденсированные, то процессы выравнивания давления в них происходят значительно быстрее процессов распространения тепла и диффузии. Поэтому, пренебрегая частью гидростатического давления фаз, связанной с их весом, будем считать, что давление во всех точках каждой фазы одинаково:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 0. \quad (3.7.33)$$

В этом случае давление фазы Ψ равно постоянному внешнему давлению P^E :

$$P^\Psi = P^E = \text{const}, \quad (3.7.34)$$

а давление в фазе Φ : $P^\Phi = P_\sigma^\Phi$ в силу (6.16) определяется выражением

$$P^\Phi = P^\Psi + \frac{2\gamma}{R}. \quad (3.7.35)$$

3.7.5. Допущения о постоянстве некоторых величин

Следующие допущения примем, исходя из того, что многие входящие в систему (6.1–6.17) величины для металлургических процессов известны с крайне неудовлетворительной точностью. Для таких величин нецелесообразно каким-то искусственным образом строить или определять их зависимости от параметров состояния. Рациональнее и логичнее считать такие величины постоянными. Мы

уже приняли в п. 7.1 $\lambda^\Phi, \lambda^\Psi$, $D_i^\Phi (i=1, \dots, n)$, $D_i^\Psi (i=1, \dots, m)$ постоянными величинами.

1. Будем считать постоянными парциальные объемы компонентов фаз:

$$v_i^r = \text{const.} \quad (\Upsilon = \Phi, \Psi; \text{при } \Upsilon = \Phi \quad i=1, \dots, n; \text{при } \Upsilon = \Psi \quad i=1, \dots, m). \quad (3.7.36)$$

Так как в соответствии с соотношением (П11), записанным для объёма V , и (1.14) удельный объем связан с парциальными объемами соотношением

$$v = \sum_{i=1}^k v_i c_i = \sum_{i=1}^{k-1} (v_i - v_k) c_i + v_k$$

и $v = 1/\rho$, то плотность фазы Φ определяется соотношением

$$\rho^\Phi = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_i - v_n) c_i + v_n}. \quad (3.7.37)$$

Аналогичное соотношение для ρ^Ψ нам не понадобится, так как в п.7.3 мы приняли $\rho^\Psi = \text{const.}$

Так как $\alpha_{p_i} = \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p$, то при принятых допущениях (3.7.36) парциальные ко-

эффициенты расширяемости равны нулю,

$$\alpha_{p_i}^\Phi = 0 \quad (i=1, \dots, n); \quad \alpha_{p_j}^\Psi = 0 \quad (j=1, \dots, m). \quad (3.7.38)$$

Так как в соответствии с П2.3 объем каждой фазы $\Upsilon (\Upsilon = \Phi, \Psi)$ равен

$$V^\Upsilon = \sum_{i=1}^k m_i^r v_i^r,$$

то при допущениях (3.7.36) V^Υ не зависит от температуры. Так как $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$,

то

$$\alpha_p^\Phi = 0, \quad \alpha_p^\Psi = 0. \quad (3.7.39)$$

2. Аналогично примем, что парциальные энтальпии h_i^Υ , ($\Upsilon = \Phi, \Psi; i=1, \dots, n$ при $\Upsilon = \Phi$ и $i=1, \dots, m$ при $\Upsilon = \Psi$), не зависят от состава соответствующей фазы. Тогда

$$h_{ij}^{\Upsilon} = 0 \quad (\Upsilon = \Phi, \Psi; \text{при } \Upsilon = \Phi \quad i = 1, \dots, n; \text{при } \Upsilon = \Psi \quad i = 1, \dots, m). \quad (3.7.40)$$

Как показали предварительные расчеты, при постоянной температуре тепловые процессы играют небольшую роль в росте наночастиц. Поэтому для упрощения примем, что парциальные теплоемкости не только являются постоянными величинами, но и равны друг другу для каждой фазы:

$$c_{P1}^{\Phi} = c_{P2}^{\Phi} = \dots = c_{Pn}^{\Phi}; \quad c_{P1}^{\Psi} = c_{P2}^{\Psi} = \dots = c_{Pm}^{\Psi}.$$

Тогда удельная теплоемкость фазы Υ ($\Upsilon = \Phi, \Psi$) равна

$$c_P^{\Upsilon} = \sum_{i=1}^k c_{Pi}^{\Upsilon} c_i^{\Upsilon} = \sum_{i=1}^k c_{P1}^{\Upsilon} c_i^{\Upsilon} = c_{P1}^{\Upsilon} \sum_{i=1}^k c_i^{\Upsilon} = c_{P1}^{\Upsilon}.$$

Таким образом, принимаем, что

$$c_{P1}^{\Phi} = c_{P2}^{\Phi} = \dots = c_{Pn}^{\Phi} = c_P^{\Phi}; \quad (3.7.41)$$

$$c_{P1}^{\Psi} = c_{P2}^{\Psi} = \dots = c_{Pm}^{\Psi} = c_P^{\Psi}. \quad (3.7.42)$$

Заметим, что при принятых допущениях теплоемкости не зависят от давления и для численных расчетов в (3.7.41), (3.7.42) можно использовать данные, относящиеся к нормальному давлению.

С учетом допущений, принятых в п.п.3.7.3–3.7.5, из уравнения (3.7.8) получим

$$\rho^{\Phi} c_P^{\Phi} \frac{\partial T}{\partial t} = -c_P^{\Phi} \rho^{\Phi} w \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda^{\Phi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.7.43)$$

и из уравнения (3.7.10) –

$$\rho^{\Psi} c_P^{\Psi} \frac{\partial T}{\partial t} = -c_P^{\Psi} \rho^{\Psi} w \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda^{\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (3.7.44)$$

3.7.6. Допущения о плотности фазы Φ

Для дальнейшего упрощения математического описания термодинамической системы будем считать, что ρ^{Φ} изменяется настолько медленно, что ее частная производная по времени близка к нулю. Принимаем

$$\frac{\partial \rho^{\Phi}}{\partial t} = 0. \quad (3.7.45)$$

Если в начальные моменты времени, когда термодинамическая система, возможно, далека от равновесия, допущение (3.7.45) и вытекающие из него уравнения будут давать большую погрешность, то спустя некоторое время (период нестационарности) эти уравнения будут довольно точно описывать реальные процессы, протекающие в фазе. Ориентировочные расчеты показали, что для частиц, имеющих наноразмеры, период нестационарности составляет менее $1 \cdot 10^{-8}$ с.

Из (3.7.45) и (3.6.3) следует, что $\text{div}J^{0\Phi} = 0$ или, с учетом (3.1.4), (П1.6),

$$\frac{\partial}{\partial r} [r^2 \rho^\Phi w] = 0,$$

откуда

$$r^2 \rho^\Phi w = B,$$

где B – постоянная интегрированная, не зависящая от r , но, возможно, зависящая от t . Записывая последнее равенство при $r = 0$, получим $B = 0$, откуда

$$w = 0, \quad 0 \leq r \leq R(t). \quad (3.7.46)$$

1. С учетом (3.7.46), уравнение (3.7.43) может быть записано в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Phi}{\rho^\Phi c_p^\Phi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (3.7.47)$$

а (3.7.9) – в виде

$$\rho^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = D_i^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \right), \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (3.7.48)$$

Считая, что зависимость ρ^Φ от r значительно слабее, чем для $r^2 \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r}$, вынесем ρ^Φ из-под знака производной (как постоянный множитель) и после сокращения получим

$$\frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = D_i^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \right), \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (3.7.49)$$

Переход от (3.7.48) к (3.7.49) можно обосновать и следующим образом. Мы заменили уравнение (3.7.48), выражающее закон распределения компонента ξ_i ,

сходным по своему значению обычно используемым уравнением диффузии (3.7.49).

2. Уравнение (3.6.14) с учетом (3.1.4), (3.7.46) можно записать в виде

$$\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi} \frac{dR}{dt} = \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (3.7.50)$$

Складывая это равенство с (3.6.15), с учетом (3.1.4) получим

$$w_{\mathcal{F}}^{\Psi} = \left(1 - \frac{\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi}}{\rho_{\mathcal{F}}^{\Psi}} \right) \frac{dR}{dt}. \quad (3.7.51)$$

где $\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi}$ и $\rho_{\mathcal{F}}^{\Psi}$ – плотности соответствующих фаз у поверхности их раздела. Подставив это выражение в (3.7.31), получим

$$w = \left(1 - \frac{\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi}}{\rho_{\mathcal{F}}^{\Psi}} \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt}. \quad (3.7.52)$$

С учетом (3.7.52) и (3.7.29) уравнения (3.7.44) и (3.7.11) могут быть представлены в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^{\Psi}}{\rho^{\Psi} c_p^{\Psi}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left(\frac{\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi}}{\rho_{\mathcal{F}}^{\Psi}} - 1 \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (3.7.53)$$

$$\frac{\partial c_i^{\Psi}}{\partial t} = D_i^{\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^{\Psi}}{\partial r} \right) + \left(\frac{\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi}}{\rho_{\mathcal{F}}^{\Psi}} - 1 \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial c_i^{\Psi}}{\partial r}, \quad i = 1, \dots, m-1. \quad (3.7.54)$$

3.7.7. Допущения о характере некоторых зависимостей

Конкретизируем ряд зависимостей, входящих в уравнения термодинамической системы.

1. В силу постоянства P^{Ψ} считаем, что коэффициенты распределения реакций (1.1) зависят только от температуры. Принимаем

$$\ln K_i = \frac{E_i}{T} + B_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.7.55)$$

где E_i, B_i – некоторые постоянные величины.

2. Определим мольные энтальпии ΔH_i , $i=1, \dots, n$, входящие в (3.7.12). В определяющих их выражениях (3.3.3) парциальные энтальпии h_i^Φ относятся к давлению P^Φ , а h_i^Ψ – к давлению P^Ψ . Пусть h_i^0 – парциальная энтальпия i -го вещества, относящаяся к некоторому стандартному состоянию при давлении P^Ψ и температуре T^* , относительно которой удобно вычислять подобные величины:

$$h_i^0 \equiv h_i(T^*, P^\Psi). \quad (3.7.56)$$

Так как компоненты $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$ находятся при стандартном давлении P^Ψ , то в соответствии с (П3.29)

$$h_j^\Psi - h_j^{0\Psi} = \int_{T^*}^T c_{Pj}^\Psi dT$$

или, считая c_{Pj}^Ψ постоянными –

$$h_j^\Psi = h_j^{0\Psi} + c_{Pj}^\Psi (T - T^*), \quad j=1, \dots, m. \quad (3.7.57)$$

Для компонентов \mathcal{E}_i , находящихся при давлении P^Φ , в соответствии с (П3.29), (П3.31)

$$h_i^\Phi - h_i^{0\Phi} = \int_{P^\Psi}^{P^\Phi} v_i^\Phi (1 - T\alpha_{Pi}^\Phi) dP + \int_{T^*}^T c_{Pi}^\Phi dT$$

или, с учетом (3.7.38), (3.7.36), (3.7.35),

$$h_i^\Phi = h_i^{0\Phi} + c_{Pi}^\Phi (T - T^*) + \frac{2\gamma v_i^\Phi}{R}, \quad i=1, \dots, n. \quad (3.7.58)$$

Подставляя полученные выражения в (3.3.3), получим

$$\begin{aligned} \Delta H_i &= M_i (h_i^\Phi - h_i^\Psi) = M_i \left(h_i^{0\Phi} + c_{Pi}^\Phi (T - T^*) + \frac{2\gamma v_i^\Phi}{R} - h_i^{0\Psi} - c_{Pi}^\Psi (T - T^*) \right) = \\ &= M_i (h_i^{0\Phi} - h_i^{0\Psi}) + M_i (c_{Pi}^\Phi - c_{Pi}^\Psi) (T - T^*) + M_i \frac{2\gamma v_i^\Phi}{R}, \quad i=1, \dots, n \end{aligned}$$

Вводя обозначения

$$\Delta H_i^0 = M_i (h_i^{0\Phi} - h_i^{0\Psi}), \quad i=1, \dots, n, \quad (3.7.59)$$

$$\Delta \tilde{c}_{Pi} = M_i (c_{Pi}^\Phi - c_{Pi}^\Psi), \quad i=1, \dots, n, \quad (3.7.60)$$

и учтя,

$$M_i v_i^\Phi = \tilde{v}_i^\Phi,$$

где \tilde{v}_i^Φ – мольный парциальный объем i -го компонента фазы Φ , получим

$$\Delta H_i = \Delta H_i^0 + \Delta c_{pi} (T - T^*) + \frac{2\gamma \tilde{v}_i^\Phi}{R}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.7.61)$$

Заметим, что в целях улучшения адекватности математического описания при расчете $\Delta \tilde{c}_{pi}$ по формулам (3.7.60) лучше не применять соотношения (3.7.41), (3.7.42), а воспользоваться соответствующими справочными данными. В рамках создаваемой математической модели логических противоречий при этом не возникает, так как соотношения (3.7.41), (3.7.42) относятся к фазам Φ и Ψ , а уравнение (3.7.12), для которого определяются $\Delta \tilde{c}_{pi}$, относятся к иному объекту – поверхности раздела фаз.

3.7.8. Подбор коэффициента распределения на поверхности раздела фаз

Для подбора коэффициента распределения химических компонентов на поверхности раздела фаз (уравнение 3.7.55) будем исходить из имеющихся экспериментальных результатов. Коэффициент распределения характеризует соотношение активностей компонентов системы в состоянии термодинамического равновесия. Для сплава 5БДСР при температуре ниже 1000 °С в условиях равновесия характерна кристаллическая структура определенного фазового состава. Поэтому распределение по фазам компонентов в кристаллической структуре значительно ближе к равновесию, чем в аморфном состоянии.

При кристаллизации аморфной ленты сплава 5БДСР выше 500 °С первыми образуются кристаллы α -Fe(Si), которые в процессе роста потребляют из аморфной матрицы Fe и Si. При этом по объему они могут достигать свыше 50 % от общего объема исходной ленты. Лишь при повышении температуры выше 600 °С начинается выпадение из оставшейся аморфной матрицы других кристаллических фаз. Можно предположить, что и в полностью закристаллизовавшемся образце фаза α -Fe(Si) не претерпит значительных изменений химического состава. Поэто-

му для кристаллического образца, зная концентрацию одного и того же компонента в кристалле α -Fe(Si) и соседней фазе, можно приближенно принять отношение его концентраций за коэффициент распределения.

Исходя из результатов, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV (глава 2), для компонентов Fe и Si примем следующие коэффициенты распределения:

$$K_{Si} = \frac{0,11}{0,15} = 0,733; \quad K_{Fe} = \frac{0,5}{0,85} = 0,588.$$

3.7.8. Обсуждение результатов

Таким образом, вместо уравнений (3.6.1–3.6.17) после упрощений мы получили новую математическую модель. При этом локальное уравнение (3.6.1) баланса внутренней энергии фазы Φ преобразовалось в уравнение теплопроводности (3.7.47), локальные уравнения (3.6.2) балансов независимых компонентов фазы Φ – в уравнения диффузии этих компонентов (3.7.49). Остальные уравнения (3.6.3–3.6.5) фазы Φ были использованы при выводе соответствующих уравнений и теперь становятся излишними.

Из локального уравнения (3.6.6) баланса внутренней энергии фазы Ψ получено уравнение теплопроводности (3.7.53), из локальных уравнений (3.6.7) балансов независимых компонентов фазы Ψ – уравнения диффузии этих компонентов (3.7.54). Уравнение (3.6.8) неразрывности фазы Ψ , уравнение движения (3.6.9) и феноменологические уравнения (3.6.10) при новом описании термодинамической системы становятся излишними.

Основные уравнения поверхности раздела фаз преобразовались следующим образом. Из уравнения переноса внутренней энергии (3.6.11) получено уравнение теплопередачи (3.7.12), уравнения массопереноса независимых компонентов фаз (3.6.12), (3.6.13) преобразовались в уравнения (3.7.14), (3.7.15), уравнение (3.6.14) – в уравнение роста частицы фазы Φ (3.7.50), феноменологические уравнения

(3.6.17) – в уравнения (3.7.28). Уравнения (3.6.15), (3.6.16) использовались при выводе новых уравнений и теперь становятся излишними.

Для практического использования полученная система уравнений должна быть дополнена краевыми условиями и зависимостями входящих в уравнения величин от параметров состояния.

3.8. Заключение

После проведения упрощений мы получаем систему уравнений, пригодную для решений численными методами. В зависимости от поставленной исследователем задачи можно создавать различные модели роста наночастицы.

При моделировании роста кристалла α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР интересна роль компонентов раствора, не участвующих в «строительстве» частицы, поскольку в процессе роста частицы концентрация компонентов, участвующих в росте, вблизи границы уменьшается, повышая долю «инертных» компонентов. Эти компоненты могут экранировать подвод компонентов, участвующих в росте, что может замедлить рост частицы. Расчет позволит получить более точную и детальную информацию.

Созданная математическая модель является весьма общей, учитывающей большое количество различных факторов. При этом одной из главных трудностей является то, что это задача с движущейся границей. Ввиду этого в дальнейшем проводится специальное преобразование координат по методу выпрямления фронтов [57]. Полученные в математической модели системы уравнений являются достаточно сложными, поэтому могут быть решены лишь численными методами. В работе использовались неявные разностные схемы с вложенными итерационными циклами. Для полученной разностной модели составлялась компьютерная программа (на языке C++).

3.8.1. Полная система уравнений

1. Основные уравнения фазы Φ :

1) уравнение теплопроводности –

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Phi}{\rho^\Phi c_p^\Phi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right); \quad (3.8.1)$$

2) уравнения диффузии компонентов фазы Φ –

$$\frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = D_i^\Phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \right), \quad i=1, \dots, n-1. \quad (3.8.2)$$

2. Основные уравнения фазы Ψ :

1) уравнение теплопроводности –

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Psi}{\rho^\Psi c_p^\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left(\frac{\rho_{\mathcal{F}}^\Phi}{\rho_{\mathcal{F}}^\Psi} - 1 \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (3.8.3)$$

2) уравнения диффузии компонентов фазы Ψ –

$$\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = D_i^\Psi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right) + \left(\frac{\rho_{\mathcal{F}}^\Phi}{\rho_{\mathcal{F}}^\Psi} - 1 \right) \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r}, \quad i=1, \dots, m-1. \quad (3.8.4)$$

3. Основные уравнения поверхности раздела фаз:

1) уравнение теплопередачи –

$$\lambda^\Phi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t)-0] - \lambda^\Psi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t)+0] + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0; \quad (3.8.5)$$

2) уравнения массопереноса компонентов фаз –

$$\rho^\Phi D_i^\Phi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Phi [t, R(t)-0] + c_i^\Phi (t, R(t)) \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i=1, \dots, n-1 \quad (3.8.6)$$

$$\left[\begin{array}{l} \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Psi [t, R(t)+0] + c_i^\Psi (t, R(t)) \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i=1, \dots, n \\ \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial}{\partial r} c_i^\Psi [t, R(t)+0] + c_i^\Psi (t, R(t)) \sum_{k=1}^n M_k I_k = 0, \quad i=n+1, \dots, m \end{array} \right. \quad (3.8.7)$$

3) уравнения распределения –

$$a_j^\Psi - a_i^\Phi K_i(T) \exp\left(\frac{2\gamma \tilde{v}_i}{R R_T T}\right) = 0, \quad i=1, \dots, n \quad (3.8.8)$$

4) уравнение роста частицы –

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho_{\mathcal{F}}^{\Phi}} \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (3.8.9)$$

4. Граничные условия:

4.1. Граничные условия на левой границе ($r = 0$):

$$1) \frac{\partial T}{\partial r}(t, 0) = 0; \quad (3.8.10)$$

$$2) \frac{\partial c_i^{\Phi}}{\partial r}(t, 0) = 0, \quad i = 1, \dots, n-1; \quad (3.8.11)$$

4.2. Граничные условия на правой границе

$$3) T(t, +\infty) = T^0; \quad (3.8.12)$$

$$4) c_i^{\Psi}(t, +\infty) = c_i^{\Psi 0} \quad i = 1, \dots, m. \quad (3.8.13)$$

где $T^0, c_i^{\Psi 0}$ – исходные температура и концентрация i -го компонента в растворе.

5. Начальные условия:

$$1) R(0) = R^0; \quad (3.8.14)$$

$$2) T(0, r) = \beta_T(r), \quad i = 1, \dots, n-1, \quad 0 \leq r \leq R^0; \quad (3.8.15)$$

$$3) c_i^{\Phi}(0, r) = \beta_i^{\Phi}(r), \quad i = 1, \dots, n-1, \quad 0 \leq r \leq R^0; \quad (3.8.16)$$

$$4) c_i^{\Psi}(0, r) = \beta_i^{\Psi}(r), \quad i = 1, \dots, m-1, \quad r \geq R^0. \quad (3.8.17)$$

Здесь R^0 – исходное значение R , $\beta_T, \beta_i^{\Psi}(r)$ – функции, характеризующие начальное распределение соответствующих величин.

6. Дополнительные термодинамические соотношения:

$$1) \rho^{\Phi} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_i - v_n) c_i + v_n}; \quad (3.8.18)$$

$$2) \gamma = \gamma(T, c_1^{\Phi}, \dots, c_{n-1}^{\Phi}, c_1^{\Psi}, \dots, c_{m-1}^{\Psi}) \quad (3.8.19)$$

$$3) \alpha_i^{\Phi} = \alpha_i^{\Phi}(c_i^{\Phi}, \dots, c_{n-1}^{\Phi}) \quad i = 1, \dots, n; \quad (3.8.20)$$

$$4) \alpha_i^\Psi = \alpha_i^\Psi(c_i^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi) \quad i = 1, \dots, m; \quad (3.8.21)$$

$$5) K_i(T) = \exp\left(\frac{E_i}{T} + B_i\right), \quad i = 1, \dots, n; \quad (3.8.22)$$

$$6) \Delta H_i = \Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{p_i}(T - T^*) + \frac{2\tilde{\gamma}_i^\Phi}{R}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.8.23)$$

$$\Delta H_i^0 = M_i(h_i^{0\Phi} - h_i^{0\Psi}), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.8.24)$$

$$\Delta \tilde{c}_{p_i} = M_i(c_{p_i}^\Phi - c_{p_i}^\Psi), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.8.25)$$

$$7) D_i^\Phi = D_i(T, c_1^\Phi, \dots, c_{n-1}^\Phi), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.8.26)$$

$$D_i^\Psi = D_i(T, c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi), \quad i = 1, \dots, m. \quad (3.8.27)$$

Под правыми частями соотношений (3.8.19–3.8.21), (3.8.24–3.8.27) подразумеваются соответствующие формулы.

ГЛАВА 4

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РОСТА НАНОЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ

В данном разделе мы проведем следующие построения:

- 1) перейдем от задачи с движущейся границей к задаче с фиксированным положением границы;
- 2) перейдем от непрерывной задаче к конечно-разностной [54, 58];
- 3) опишем алгоритм решения конечно-разностных уравнений модели;
- 4) опишем компьютерную программу расчета по этому алгоритму;
- 5) проведем расчет параметров роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава, сопоставим расчетные данные с экспериментальными.

4.1. Преобразование системы уравнений с помощью метода выпрямления фронтов

Граница раздела фаз Φ и Ψ является движущейся. Поэтому будем строить разностную схему математической модели методом выпрямления фронтов. Для этого произведем замену переменной r на новую независимую переменную

$$x = r / R(t) \tag{4.1.1}$$

В результате подвижная граница $r = R(t)$ областей действия уравнений математической модели заменится неподвижной границей $x = 1$.

Для произвольной функции $y(t, r) = y(t, x(t, r))$ частные производные по старым переменным (t, r) выражаются через производные по новой совокупности аргументов (t, x) по формулам

$$\frac{\partial y(t, r)}{\partial r} = \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \frac{1}{R}, \quad \frac{\partial y(t, r)}{\partial t} = \frac{\partial y(t, x)}{\partial t} - \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \frac{R'}{R} x, \tag{4.1.2}$$

где

$$R' = dR/dt. \tag{4.1.3}$$

В уравнения математической модели входят выражения типа $\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right)$.

Используя (4.1.2), получим

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right). \quad (4.1.4)$$

Перейдя к переменным (t, x) в уравнениях (3.8.1–3.8.7, 3.8.10–3.8.13, 8.13–8.15), с учетом (4.1.1– 4.1.4) получим

1. Основные уравнения фазы Φ :

1) уравнения теплопроводности –

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Phi}{\rho^\Phi c_p^\Phi} \frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial T}{\partial x} \frac{R'}{R} x, \quad 0 < x < 1, \quad (4.1.5)$$

2) уравнения диффузии компонентов фазы Φ –

$$\frac{\partial c_i^\Phi}{\partial t} = D_i^\Phi \frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial x} \frac{R'}{R} x, \quad 0 < x < 1, \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (4.1.6)$$

2. Основные уравнения фазы Ψ :

1) уравнения теплопроводности –

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^\Psi}{\rho^\Psi c_p^\Psi} \frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(x^3 + \frac{\rho_\Phi^\Phi}{\rho_\Psi^\Psi} - 1 \right) \frac{1}{x^2} \frac{R'}{R} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad x > 1, \quad (4.1.7)$$

2) уравнения диффузии компонента фазы Ψ –

$$\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial t} = D_i^\Psi \frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial x} \right) + \left(x^3 + \frac{\rho_\Phi^\Phi}{\rho_\Psi^\Psi} - 1 \right) \frac{1}{x^2} \frac{R'}{R} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial x}, \quad x > 1, \quad i = 1, \dots, m-1, \quad (4.1.8)$$

3. Основные уравнения поверхности раздела фаз:

1) уравнение теплопередачи –

$$\frac{\lambda^\Phi}{R} \frac{\partial}{\partial x} T[t, 1-0] - \frac{\lambda^\Psi}{R} \frac{\partial}{\partial x} T[t, 1+0] + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0, \quad (4.1.9)$$

2) уравнения массопереноса компонентов фаз –

$$\frac{\rho^\Phi D_i^\Phi}{R} \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial x} [t, 1-0] + c_i^\Phi(t, 1) \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (4.1.10)$$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\rho^\Psi D_i^\Psi}{R} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial x} [t, 1+0] + c_i^\Psi(t, 1) \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i = 1, \dots, n, \\ \frac{\rho^\Psi D_i^\Psi}{R} \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial x} [t, 1+0] + c_i^\Psi(t, 1) \sum_{k=1}^n M_k I_k = 0, \quad i = 1, \dots, m+1, \dots, m-1, \end{array} \right. \quad (4.1.11)$$

3) уравнения распределения компонентов между фазами –

$$a_i^\Psi - a_i^\Phi K_i(T) \exp\left(\frac{2\gamma\tilde{v}_i}{R R_T T}\right) = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.1.12)$$

4) уравнение роста частицы –

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho_\mathcal{F}^\Phi} \sum_{i=1}^n M_i I_i \quad (4.1.13)$$

4. Граничные условия:

$$1) \frac{dT}{dx}(t, 0) = 0; \quad (4.1.14)$$

$$2) \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial x}(t, 0) = 0, \quad i = 1, \dots, n-1; \quad (4.1.15)$$

$$3) T(t, \infty) = T^0; \quad (4.1.16)$$

$$4) c_i^\Psi(t, \infty) = c_i^{0\Psi}, \quad i = 1, \dots, m-1. \quad (4.1.17)$$

Здесь T^0 , $c_i^{0\Psi}$ – значения соответствующих величин на бесконечном удалении от частицы.

5. Начальные условия:

$$1) R(0) = R^0; \quad (4.1.18)$$

$$2) T(0, x) = \beta_T(xR^0), \quad x \geq 0; \quad (4.1.19)$$

$$3) c_i^\Phi(0, x) = \beta_i^\Phi(xR^0), \quad i = 1, \dots, n-1, \quad 0 \leq x \leq 1; \quad (4.1.20)$$

$$4) c_i^\Psi(0, x) = \beta_i^\Psi(xR^0), \quad i = 1, \dots, m-1, \quad x > 1. \quad (4.1.21)$$

6. Дополнительные термодинамические соотношения:

$$1) \rho^\Phi = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_i - v_n) c_i + v_n}; \quad (4.1.22)$$

$$2) \gamma = \gamma(T, c_1^\Phi, \dots, c_{n-1}^\Phi, c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi) \quad (4.1.23)$$

$$3) \alpha_i^\Phi = \alpha_i^\Phi(c_1^\Phi, \dots, c_{n-1}^\Phi) \quad i = 1, \dots, n; \quad (4.1.24)$$

$$\alpha_i^\Psi = \alpha_i^\Psi(c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi) \quad i = 1, \dots, m; \quad (4.1.25)$$

$$4) K_i(T) = \exp\left(\frac{E_i}{T} + B_i\right), \quad i = 1, \dots, n; \quad (4.1.26)$$

$$5) \Delta H_i = \Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{pi}(T - T^*) + \frac{2\gamma \tilde{v}_i^\Phi}{R}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.1.27)$$

$$\Delta H_i^0 = M_i(h_i^{0\Phi} - h_i^{0\Psi}), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.1.28)$$

$$\Delta \tilde{c}_{pi} = M_i(c_{pi}^\Phi - c_{pi}^\Psi), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.1.29)$$

$$5) D_i^\Phi = D_i(T, c_1^\Phi, \dots, c_{n-1}^\Phi), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.1.30)$$

$$D_i^\Psi = D_i(T, c_1^\Psi, \dots, c_{m-1}^\Psi), \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.1.31)$$

4.2. Вывод разностных уравнений

Перейдем от дифференциальных уравнений к разностным. Зададимся некоторым натуральным числом n^Φ и разобьем отрезок $0 \leq x \leq 1$ на n^Φ равных частей точками $x_0^\Phi = 0, \quad x_1^\Phi, \dots, x_{n^\Phi}^\Phi = 1$ с длиной каждого отрезка

$$l = 1/n^\Phi. \quad (4.2.1)$$

Таким образом,

$$x_j = jl, \quad j = 0, \dots, n^\Phi. \quad (4.2.2)$$

На интервале $1 \leq x < \infty$ возьмем n^Ψ точек $x_0^\Psi, \dots, x_{n^\Psi}^\Psi$ с переменным шагом

$$l_j = x_j^\Psi - x_{j-1}^\Psi,$$

таким, что

$$l_1 = l; \quad l_j = l_{j-1}\chi, \quad j = 2, \dots, n^\Psi, \quad (4.2.3)$$

где χ – некоторое число большее единицы, выбранное таким, чтобы точка x_{n^Ψ} отстояла от $x = 1$ настолько далеко, что могла бы аппроксимировать бесконечно удаленную точку.

Ось времени $t \geq 0$ разобьем на отрезки точками $t_0 = 0, t_1, t_2, \dots$ с шагом τ , который может быть переменным.

Образованная сетка состоит из узлов (x_j^Φ, t_k) , $j = 1, 2, \dots, n^\Phi$; $k = 0, 1, 2, \dots$ и (x_j^Ψ, t_k) , $j = 1, 2, \dots, n^\Psi$; $k = 0, 1, 2, \dots$

Решать разностную задачу будем с помощью неявной четырёхточечной схемы. Процесс решения состоит в переходе от $k - 1$ –го временного слоя (соответствующего $t = t_{k-1}$), на котором все функции уже определены, к новому k –ому временному слою. На каждом этапе перехода будем обозначать функцию $y(t, x)$ в узле (x_j, t_{k-1}) символом \check{y}_j , а в узле (x_j, t_k) – символом y_j , не выписывая явно временной индекс.

Аппроксимируем частные производные следующими соотношениями

$$\frac{\partial y}{\partial t}(t_k, x_j) \sim \frac{y_j - \check{y}_j}{\tau}, \quad (4.2.4)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x}(t_k, x_j) \sim \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2\bar{l}}, \quad (4.2.5)$$

$$\frac{1}{x_j^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x_j^2 \frac{\partial y}{\partial x}(t_k, x_j) \right) \sim \frac{1}{x_j^2 \bar{l}_j} \left(x_{j+1/2}^2 \frac{y_{j+1} - y_j}{l_{j+1}} - x_{j-1/2}^2 \frac{y_j - y_{j-1}}{l_j} \right), \quad (4.2.6)$$

где

$$\bar{l}_j = \frac{l_{j+1} + l_j}{2}, \quad x_{j-1/2} = \frac{x_{j-1} + x_j}{2}, \quad x_{j+1/2} = \frac{x_j + x_{j+1}}{2}. \quad (4.2.7)$$

Используя (4.2.4–4.2.7) и учитывая, что для $0 \leq x \leq 1$

$$l_j = l_{j+1} = \bar{l}_j = l,$$

аппроксимируем уравнение (4.1.5):

$$\frac{T_j - \tilde{T}_j}{\tau} = \frac{\lambda^\Phi}{c_P^\Phi \rho^\Phi} \frac{1}{R^2 x_j^2 l} \left(x_{j+1/2}^2 \frac{T_{j+1} - T_j}{l} - x_{j-1/2}^2 \frac{T_j - T_{j-1}}{l} \right) + \frac{T_{j+1} - T_{j-1}}{2l} \frac{R'}{R} x_j,$$

или

$$\begin{aligned} & \left(x_{j-1/2}^2 - \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l}{2\lambda^\Phi} R R' x_j^3 \right) T_{j-1} - \left(x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l^2}{\lambda^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \right) T_j + \\ & + \left(x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l}{2\lambda^\Phi} R R' x_j^3 \right) T_{j+1} = -\frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l^2}{\lambda^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \tilde{T}_j, \quad j=1, 2, \dots, n^\Phi - 1. \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

Аналогично, дифференциальные уравнения (4.1.6) аппроксимируются разностными уравнениями

$$\begin{aligned} & \left(x_{j-1/2}^2 - \frac{l}{2D_i^\Phi} R R' x_j^3 \right) c_{i,j-1}^\Phi - \left(x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{l^2}{D_i^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \right) c_{i,j}^\Phi + \\ & + \left(x_{j+1/2}^2 + \frac{l}{2D_i^\Phi} R R' x_j^3 \right) c_{i,j+1}^\Phi = -\frac{l^2}{D_i^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \tilde{c}_{i,j}^\Phi, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad j=1, 2, \dots, n^\Phi - 1. \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Уравнения (4.1.7, 4.1.8) имеют один и тот же вид

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \mathfrak{B}^\Psi \frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \left(x^3 + \frac{\rho_{\mathfrak{F}}^\Phi}{\rho_{\mathfrak{F}}^\Psi} - 1 \right) \frac{1}{x^2} \frac{R'}{R} \frac{\partial y}{\partial x}, \quad (4.2.10)$$

где для (4.1.7) $y=T$, $\mathfrak{B}^\Psi = \lambda^\Psi / \rho^\Psi c_P^\Psi$, а для (4.1.8) $y=c_i^\Psi$, $\mathfrak{B}^\Psi = D_i^\Psi$. Из (4.2.3),

(4.2.7) следует

$$l_{j+1} = l_j \chi, \quad \bar{l}_j = l_j (1 + \chi) / 2.$$

С помощью (4.2.4 – 4.2.6) аппроксимируем (4.2.10) конечными разностями:

$$\begin{aligned} & \frac{y_j - \tilde{y}_j}{\tau} = \mathfrak{B}^\Psi \frac{1}{R^2} \frac{2}{x_j^2 l_j (1 + \chi)} \left(x_{j+1/2}^2 \frac{y_{j+1} - y_j}{l_j \chi} - x_{j-1/2}^2 \frac{y_j - y_{j-1}}{l_j} \right) + \\ & + \left(x_j^3 + \frac{\rho_{\mathfrak{F}}^\Phi}{\rho_{\mathfrak{F}}^\Psi} - 1 \right) \frac{1}{x_j^2} \frac{R'}{R} \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{l_j (1 + \chi)}, \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

или

$$\begin{aligned} & \left[\chi x_{j-1/2}^2 - \frac{\chi R' R l_j}{2\mathfrak{B}^\Psi} \left(x_j^3 + \frac{\rho_{\mathfrak{F}}^\Phi}{\rho_{\mathfrak{F}}^\Psi} - 1 \right) \right] y_{j-1} - \left(\chi x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{\chi(1 + \chi)}{2\mathfrak{B}^\Psi \tau} R^2 l_j^2 x_j^2 \right) y_j + \\ & + \left[x_{j+1/2}^2 + \frac{\chi R' R l_j}{2\mathfrak{B}^\Psi} \left(x_j^3 + \frac{\rho_{\mathfrak{F}}^\Phi}{\rho_{\mathfrak{F}}^\Psi} - 1 \right) \right] y_{j+1} = -\frac{\chi(1 + \chi)}{2\mathfrak{B}^\Psi \tau} R^2 l_j^2 x_j^2 \tilde{y}_j. \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

Для односторонних производных в (4.1.9 – 4.1.11) используем аппроксимации

$$\frac{\partial y^\Phi}{\partial x}(t_k, 1-0) \sim \frac{y_{n^\Phi}^\Phi - y_{n^\Phi-1}^\Phi}{l}, \quad \frac{\partial y^\Psi}{\partial x}(t_k, 1+0) \sim \frac{y_1^\Psi - y_0^\Psi}{l}. \quad (4.2.13)$$

Уравнение (4.1.9) можно аппроксимировать разностным уравнением

$$\frac{\lambda^\Phi}{R} \frac{T_{n^\Phi}^\Phi - T_{n^\Phi-1}^\Phi}{l} - \frac{\lambda^\Psi}{R} \frac{T_1^\Psi - T_0^\Psi}{l} + \sum_{i=1}^n I_i \left[\Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{Pi} (T_{n^\Phi}^\Phi - T^*) + \frac{2\gamma \tilde{W}_i^\Phi}{R} \right] = 0,$$

или, введя обозначения

$$T_{n^\Phi}^\Phi = T_0^\Psi = T,$$

$$\lambda^\Phi (T - T_{n^\Phi-1}^\Phi) - \lambda^\Psi (T_1^\Psi - T) + Rl \sum_{i=1}^n I_i \left[\Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{Pi} (T - T^*) + \frac{2\gamma \tilde{W}_i^\Phi}{R} \right] = 0. \quad (4.2.14)$$

Аналогично записываются разностные аналоги уравнений (4.1.10–4.1.11).

Аппроксимируем граничные условия (4.1.14, 4.1.15). Уравнения (4.2.7–4.2.9) аппроксимируют уравнения (4.1.5, 4.1.6) со вторым порядком аппроксимации по l и первым – по τ . Для того, чтобы получить такие же порядки аппроксимации уравнений (4.1.14, 4.1.15), проведем следующие рассуждения.

Уравнения (4.1.5-4.1.6) имеют вид

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \mathcal{B}^\Phi \frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{\partial y}{\partial x} \frac{R'}{R} x \quad (0 < x < 1), \quad (4.2.15)$$

где для (4.1.5) $y = T$, $\mathcal{B}^\Phi = \frac{\lambda^\Phi}{\rho^\Phi c_p^\Phi}$, для (4.1.6) $y = c_i^\Phi$, $\mathcal{B}^\Phi = D_i^\Phi$. Предварительно

получим соотношение, соответствующее этому уравнению при $x \rightarrow 0$. Поток (теплоты или вещества) через поверхность сферы радиуса r к центру частицы

равен $Q(r) = 4\pi r^2 \beta \frac{\partial y}{\partial r}$, где для теплоты $y = T$, $\beta = \lambda$, для вещества

$y = c_i$, $\beta = D_i$. Из соображений симметрии при $r \rightarrow 0$ поток тоже стремится к

нулю, то есть $\lim_{r \rightarrow 0} \left(4\pi r^2 \beta \frac{\partial y}{\partial r} \right) = 0$ или $\lim_{r \rightarrow 0} \left(r^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right) = 0$ или, с учетом (4.1.1),

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right) = 0.$$

Запишем выражение $\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right)$, входящее в (4.2.15), в виде

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right) = \frac{1}{x^2} \left(2x \frac{\partial y}{\partial x} + x^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) = \frac{2}{x} \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \quad (4.2.16)$$

Заметим, что так как $\frac{\partial y(t, 0)}{\partial x} = 0$, то

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \right) = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\partial y(t, x)}{\partial x} - 0}{x} \right) = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\partial y(t, x)}{\partial x} - \frac{\partial y(t, 0)}{\partial x}}{x} \right) = \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2}$$

и из (4.2.15) следует

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \right) \right) &= \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{2}{x} \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \right) + \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 y(t, x)}{\partial x^2} \right) = \\ &= 2 \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2} = 3 \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Теперь уравнение (4.2.15) для $x = 0$ можно записать в виде

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial y(t, x)}{\partial t} = \mathcal{B}^\phi \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{R^2 x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \right) \right) + \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial y(t, x)}{\partial x} \frac{R'}{R} x \right)$$

или

$$\frac{\partial y(t, 0)}{\partial t} = 3 \frac{\mathcal{B}^\phi}{R^2} \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2},$$

откуда

$$\frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2} = \frac{R^2}{3\mathcal{B}^\phi} \frac{\partial y(t, 0)}{\partial t}. \quad (4.2.17)$$

Разложим функцию $y(t, x)$ по степеням x в окрестности точки $x = 0$ в ряд Тейлора, ограничиваясь членами второго порядка, и найдем величину $y(t, l)$.

Получим

$$y(t, l) = y(t, 0) + l \frac{\partial y(t, 0)}{\partial x} + \frac{l^2}{2} \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2} + o(l^3).$$

Отсюда

$$\frac{y(t, l) - y(t, 0)}{l} = \frac{\partial y(t, 0)}{\partial x} + \frac{l}{2} \frac{\partial^2 y(t, 0)}{\partial x^2} + o(l^2) \quad (4.2.18)$$

Используя (4.2.17), получим

$$\frac{y(t, l) - y(t, 0)}{l} = \frac{\partial y(t, 0)}{\partial x} + \frac{R^2 l}{6\mathcal{B}^\phi} \frac{\partial y(t, 0)}{\partial t} + o(l^2).$$

Так как $\frac{\partial y(t, 0)}{\partial x} = 0$, окончательно получаем, что соотношение

$$\frac{y_1 - y_0}{l} - \frac{R^2 l}{6\mathcal{B}^\phi} \frac{y_0 - \tilde{y}_0}{\tau} = 0 \quad (4.2.19)$$

аппроксимирует рассматриваемое граничное условие с точностью $O(h_2 + \tau)$.

Из последнего соотношения получаем

$$y_0 = \left[1 / \left(\frac{R^2 l^2}{6\mathcal{B}^\phi \tau} + 1 \right) \right] y_1 + \left[\frac{R^2 l^2}{6\mathcal{B}^\phi \tau} / \left(\frac{R^2 l^2}{6\mathcal{B}^\phi \tau} + 1 \right) \right] \tilde{y}_0. \quad (4.2.20)$$

Граничные условия (4.1.16, 4.1.17) аппроксимируем соотношениями

$$T_n^\psi = T^0, \quad c_{i,n}^\psi = c_i^0 \quad (4.2.21)$$

Уравнение (4.1.13) можно записать в виде

$$R' = \frac{1}{\rho_{\mathcal{F}}^\phi} \sum_{i=1}^n M_i I_i. \quad (4.2.22)$$

Аппроксимируя уравнение (4.1.3), определяющее R' : $R' = (R - \tilde{R})/\tau$, получим

$$R = \tilde{R} + R'\tau. \quad (4.2.23)$$

4.3. Полная система разностных уравнений

Выпишем полную систему разностных уравнений математической модели, последовательно используя (4.2.20, 4.2.8, 4.2.20, 4.2.9, 4.2.12, 4.2.21, 4.2.12, 4.2.21, 4.2.14, 4.1.10, 4.1.11 (с учетом (4.2.13)), 4.1.12, 4.2.22, 4.2.23, 4.1.18 – 4.1.21, 4.2.1–4.2.3, 4.1.22–4.1.31).

1. Основные уравнения фазы Φ :

1) уравнения теплопроводности –

$$\text{а) } T_0^\Phi = \left[1 / \left(\frac{c_P^\Phi \rho^\Phi R^2 l^2}{6\lambda^\Phi \tau} + 1 \right) \right] T_1^\Phi + \left[\frac{c_P^\Phi \rho^\Phi R^2 l^2}{6\lambda^\Phi \tau} / \left(\frac{c_P^\Phi \rho^\Phi R^2 l^2}{6\lambda^\Phi \tau} + 1 \right) \right] \tilde{T}_1^\Phi; \quad (4.3.1)$$

$$\begin{aligned} \text{б) } & \left(x_{j-1/2}^2 - \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l}{2\lambda^\Phi} RR' x_j^3 \right) T_{j-1} - \left(x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l^2}{\lambda^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \right) T_j + \\ & + \left(x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l}{2\lambda^\Phi} RR' x_j^3 \right) T_{j+1} = - \frac{c_P^\Phi \rho^\Phi l^2}{\lambda^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \tilde{T}_j, \quad j = 1, 2, \dots, n^\Phi - 1. \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

2) уравнения диффузии компонентов фазы Φ –

$$\text{а) } c_{i,0}^\Phi = \left[1 / \left(\frac{R^2 l^2}{6D_i^\Phi \tau} + 1 \right) \right] c_{i,1}^\Phi + \left[\frac{R^2 l^2}{6D_i^\Phi \tau} / \left(\frac{R^2 l^2}{6D_i^\Phi \tau} + 1 \right) \right] \tilde{c}_{i,0}^\Phi; \quad (4.3.3)$$

$$\begin{aligned} \text{б) } & \left(x_{j-1/2}^2 - \frac{l}{2D_i^\Phi} RR' x_j^3 \right) c_{i,j-1}^\Phi - \left(x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{l^2}{D_i^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \right) c_{i,j}^\Phi + \\ & + \left(x_{j+1/2}^2 + \frac{l}{2D_i^\Phi} RR' x_j^3 \right) c_{i,j+1}^\Phi = - \frac{l^2}{D_i^\Phi \tau} R^2 x_j^2 \tilde{c}_{i,j}^\Phi, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad j = 1, 2, \dots, n^\Phi - 1. \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

2. Основные уравнения фазы Ψ :

1) уравнения теплопроводности –

$$\begin{aligned} \text{а) } & \left[\chi x_{j-1/2}^2 - \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi l_j}{2\lambda^\Psi} R'R \left(x_j^3 + \frac{\rho_\xi^\Phi}{\rho_\xi^\Psi} - 1 \right) \right] T_{j-1}^\Psi - \left(\chi x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi (1+\chi) l_j^2 x_j^2}{2\lambda^\Psi \tau} R^2 \right) T_j^\Psi + \\ & + \left[x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi l_j}{2\lambda^\Psi} R'R \left(x_j^3 + \frac{\rho_\xi^\Phi}{\rho_\xi^\Psi} - 1 \right) \right] T_{j+1}^\Psi = - \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi (1+\chi) l_j^2 x_j^2}{2\lambda^\Psi \tau} R^2 \tilde{T}_j^\Psi, \\ & i = 1, 2, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n^\Psi - 1. \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

$$\text{б) } T_{n^\Psi}^\Psi = T^0; \quad (4.3.6)$$

2) уравнения диффузии компонента фазы Ψ –

$$\begin{aligned} \text{а) } & \left[\chi x_{j-1/2}^2 - \frac{\chi R' R l_j}{2D_i^\Psi} \left(x_j^3 + \frac{\rho_\Phi^\Phi}{\rho_\Psi^\Psi} - 1 \right) \right] c_{i,j-1} - \left(\chi x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{\chi(1+\chi)}{2D_i^\Psi \tau} R^2 l_j^2 x_j^2 \right) c_{i,j} + \\ & + \left[x_{j+1/2}^2 + \frac{\chi R' R l_i}{2D_i^\Psi} \left(x_j^3 + \frac{\rho_\Phi^\Phi}{\rho_\Psi^\Psi} - 1 \right) \right] c_{i,j+1} = - \frac{\chi(1+\chi)}{2D_i^\Psi \tau} R^2 l_j^2 x_j^2 \tilde{c}_{i,j}, \quad i=1,2,\dots,m, \quad j=1,2,\dots,n^\Psi - 1. \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

$$\text{б) } c_{i,n^\Psi}^\Psi = c_i^0; \quad (4.3.8)$$

3. Основные уравнения поверхности раздела фаз:

1) уравнение теплопередачи –

$$\lambda^\Phi (T - T_{n^\Phi-1}^\Phi) - \lambda^\Psi (T_1^\Phi - T) + R l \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0. \quad (4.3.9)$$

2) уравнения массопереноса компонентов фаз –

$$\frac{D_i^\Phi}{l} \frac{\rho^\Phi}{R} (c_{i,n^\Phi}^\Phi - c_{i,n^\Phi-1}^\Phi) + c_{i,n^\Phi}^\Phi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i=1,\dots,n-1; \quad (4.3.10)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{D_i^\Psi}{l} \frac{\rho^\Psi}{R} (c_{i,1}^\Psi - c_{i,0}^\Psi) + c_{i,n^\Phi}^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k - M_i I_i = 0, \quad i=1,\dots,n, \right. \\ & \left. \frac{D_i^\Psi}{l} \frac{\rho^\Psi}{R} (c_{i,1}^\Psi - c_{i,0}^\Psi) + c_{i,n^\Phi}^\Psi \sum_{k=1}^n M_k I_k = 0, \quad i=n+1,\dots,m-1, \right. \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

3) уравнения распределения компонентов между фазами –

$$a_j^\Psi - a_i^\Phi K_i(T) \exp\left(\frac{2\gamma \tilde{v}_i}{R R_T T}\right) = 0, \quad i=1,\dots,n; \quad (4.3.12)$$

4) уравнения роста частицы –

$$R' = \frac{1}{\rho_\Phi^\Phi} \sum_{i=1}^n M_i I_i; \quad (4.3.13)$$

$$R = \tilde{R} + R' \tau. \quad (4.3.14)$$

4. Начальные условия:

$$1) \tilde{R} = R^0; \quad (4.3.15)$$

$$2) \tilde{T}_j^\Phi = \beta_T (x_j^\Phi R^0), \quad j=0,\dots,n^s; \quad \tilde{T}_j^\Psi = \beta_T (x_j^\Psi R^0), \quad j=n^s,\dots,2n^s; \quad (4.3.16)$$

$$\begin{aligned}
3) \quad \tilde{c}_{\xi,j}^{\Phi} &= \beta_j^{\Phi} (x_j^{\Phi} R^0), \quad i=1, \dots, n-1; j=1, \dots, n^s, \\
\tilde{c}_{\xi,j}^{\Psi} &= \beta_j^{\Psi} (x_j^{\Psi} R^0), \quad i=1, \dots, m-1; j=n^s, \dots, 2n^s
\end{aligned}
\tag{4.3.17}$$

Здесь R^0 – начальный радиус частицы; функции $\beta_T(r); \beta_i^{\Phi}(r), i=1, \dots, n-1; \beta_i^{\Psi}(r), i=1, \dots, m-1$, задают распределения температуры T и концентраций $c_1^{\Phi}, \dots, c_{n-1}^{\Phi}, c_1^{\Psi}, \dots, c_{m-1}^{\Psi}$ компонентов в начальный момент времени (r – расстояние до центра частицы).

$$\begin{aligned}
l &= 1/n^{\Phi}, \quad x_j^{\Phi} = jl, \quad j=1, \dots, n^{\Phi}, \\
l_1 &= l, \quad l_j = l_{j-1} \chi \quad (j=2, \dots, n^{\Psi});
\end{aligned}
\tag{4.3.18}$$

$$x_0^{\Psi} = 1, \quad x_j^{\Psi} = 1 + \sum_{l=2}^j l_l, \quad (j=2, \dots, n^{\Psi}).
\tag{4.3.19}$$

5. Дополнительные термодинамические соотношения:

$$1) \quad \rho^{\Phi} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_i - v_n) c_i + v_n};
\tag{4.3.20}$$

$$2) \quad \gamma = \gamma(T, c_1^{\Phi}, \dots, c_{n-1}^{\Phi}, c_1^{\Psi}, \dots, c_{m-1}^{\Psi});
\tag{4.3.21}$$

$$3) \quad \alpha_i^{\Phi} = \alpha_i^{\Phi}(c_1^{\Phi}, \dots, c_{n-1}^{\Phi}) \quad i=1, \dots, n,
\tag{4.3.22}$$

$$\alpha_i^{\Psi} = \alpha_i^{\Psi}(c_1^{\Psi}, \dots, c_{m-1}^{\Psi}) \quad i=1, \dots, m;
\tag{4.3.23}$$

$$5) \quad K_i(T) = \exp\left(\frac{E_i}{T} + B_i\right), \quad i=1, \dots, n;
\tag{4.3.24}$$

$$6) \quad \Delta H_i = \Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{Pi} (T - T^*) + \frac{2\gamma \tilde{\mathcal{W}}_i^{\Phi}}{R}, \quad i=1, \dots, n,
\tag{4.3.25}$$

$$\Delta H_i^0 = M_i (h_i^{0\Phi} - h_i^{0\Psi}), \quad i=1, \dots, n,
\tag{4.3.26}$$

$$\Delta \tilde{c}_{Pi} = M_i (c_{Pi}^{\Phi} - c_{Pi}^{\Psi}), \quad i=1, \dots, n;
\tag{4.3.27}$$

$$7) \quad D_i^{\Phi} = D_i(T, c_1^{\Phi}, \dots, c_{n-1}^{\Phi}), \quad i=1, \dots, n,
\tag{4.3.28}$$

$$D_i^{\Psi} = D_i(T, c_1^{\Psi}, \dots, c_{m-1}^{\Psi}), \quad i=1, \dots, m.
\tag{4.3.29}$$

4.4. Алгоритм расчета по конечно-разностной модели

Для решения уравнений (4.3.1–4.3.29) воспользуемся алгоритмом, предложенным в работе [55]. Применительно к нашей задаче, согласно этому алгоритму, переход от $k-1$ -го временного слоя к k -ому осуществляется с помощью последовательных операций. Задавшись каким-либо значением R , решаем систему уравнений (4.3.1–4.3.29), в частности, находим ρ^Φ, I_i ($i=1, \dots, n$), а затем по уравнениям (4.3.13, 4.3.14) находим новое значение R . Повторяем вычисления со всё новыми значениями R до тех пор, пока новое значение R практически не перестанет отличаться от старого.

Рассмотрим этот процесс подробнее. Условимся обозначать величину y , относящуюся к временному слою k и итерации с номером s символом $y^{(s)}$.

Во избежание путаницы будем там, где это может вызвать неоднозначное толкование, снабжать величины, относящиеся к элементу \mathcal{E}_i , подстрочным индексом \mathcal{E}_i (то есть не y_i , как раньше, а $y_{\mathcal{E}_i}$).

Пусть для k -го слоя уже определены величины, $R^{(s)}, \rho_j^{\Phi(s)}, T_j^{\Phi(s)}, c_{\mathcal{E}_i, j}^{\Phi(s)}$, ($i=1, \dots, n-1, j=0, \dots, n^\Phi$), $T_j^{\Psi(s)}, c_{\mathcal{E}_i, j}^{\Psi(s)}$ ($i=1, \dots, m-1, j=0, \dots, n^\Psi$), $I_i^{(s)}$ ($i=1, \dots, n$), относящиеся к s -ой итерации. Теперь по формулам (4.3.13, 4.3.14) найдем $R^{(s+1)}$ и $R^{(s+1)}$.

Уравнения (4.3.1 – 4.3.4) можно представить в виде

$$y_{\theta, 0}^\Phi = \zeta_\theta y_{\theta, 1}^\Phi + \eta_\theta, \quad (4.4.1)$$

$$A_{\theta, j} y_{\theta, j-1}^\Phi - C_{\theta, j} y_{\theta, j}^\Phi + B_{\theta, j} y_{\theta, j+1}^\Phi = -F_{\theta, j}, \quad (j=1, \dots, n^\Phi - 1), \quad (4.4.2)$$

где при $\theta=0$ подразумевается уравнение теплопроводности ($y_{0, j}^\Phi = T_j^\Phi$), при $\theta=1$ – уравнение диффузии компонента 1 фазы Φ , при $\theta=2$ – уравнение диффузии компонента 2 фазы Φ и т.д.: ($y_{\theta, j}^\Phi = c_{\mathcal{E}_i, j}^\Phi, \theta=1, \dots, n-1$). $\zeta_\theta, \eta_\theta, A_{\theta, j}, C_{\theta, j}, B_{\theta, j}, F_{\theta, j}$ – ко-

эффиценты при $y_{\theta,j}^{\Phi}$ в уравнениях (4.3.1 – 4.3.4). С учетом номеров итераций, в соответствии с [55], запишем уравнения (4.4.1, 4.4.2) в виде

$$y_{\theta,0}^{\Phi(s+1)} = \zeta_{\theta}^{(s)} y_{\theta,1}^{\Phi(s+1)} + \eta_{\theta}^{(s)}, \quad (4.4.3)$$

$$A_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j-1}^{\Phi(s+1)} - C_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j}^{\Phi(s+1)} + B_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j+1}^{\Phi(s+1)} = -F_{\theta,j}^{(s)}, \quad (j=1, \dots, n^{\Phi} - 1). \quad (4.4.4)$$

В этих уравнениях все коэффициенты вычисляются при уже известных значениях $\rho_j^{\Phi(s)}$, $D_j^{\Phi(s)}$, $R^{(s+1)}$, $R^{(s+1)}$ и, следовательно, могут быть определены. Для решения уравнений (4.4.3 – 4.4.4) применим метод правой прогонки [56]. Последовательно определим прогоночные коэффициенты $\bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)}$, $\bar{\beta}_{\theta,j}^{(s)}$, $j=1, \dots, n^{\Phi}$ по формулам

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{\theta,1}^{(s)} &= \zeta_{\theta}^{(s)}, \quad \bar{\beta}_{\theta,1}^{(s)} = \eta_{\theta}^{(s)}, \quad \bar{\alpha}_{\theta,j+1}^{(s)} = B_{\theta,j}^{(s)} / (C_{\theta,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)} A_{\theta,j}^{(s)}), \\ \bar{\beta}_{\theta,j+1}^{(s)} &= (A_{\theta,j}^{(s)} \bar{\beta}_{\theta,j}^{(s)} + F_{\theta,j}^{(s)}) / (C_{\theta,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)} A_{\theta,j}^{(s)}), \quad j=1, \dots, n^{\Phi} - 1, \end{aligned}$$

двигаясь по сетке слева направо. Если значение $y_{\theta,n^{\Phi}}^{\Phi(s+1)}$ определено, то все остальные значения $y_{\theta,j}^{\Phi(s+1)}$ можно найти по формуле [56]

$$y_{\theta,j-1}^{\Phi(s+1)} = \bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j}^{\Phi(s+1)} + \bar{\beta}_{\theta,j}^{(s)}, \quad j = n^{\Phi}, n^{\Phi} - 1, \dots, 2, 1, \quad (4.4.5)$$

двигаясь по сетке справа налево.

Аналогично выше изложенному представим уравнения (4.3.5–4.3.8) для перехода к $s+1$ –ой итерации в виде

$$y_{\theta,n^{\Psi}}^{\Psi(s+1)} = y_{\theta}^0, \quad (4.4.6)$$

$$A_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j-1}^{\Psi(s+1)} - C_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j}^{\Psi(s+1)} + B_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j+1}^{\Psi(s+1)} = -F_{\theta,j}^{(s)}, \quad (j=1, \dots, n^{\Psi} - 1), \quad (4.4.7)$$

где при $\theta=0$ подразумевается уравнение теплопроводности ($y_{0,j}^{\Psi} = T_j^{\Psi}$), при $\theta=1$ – уравнение диффузии компонента 1 фазы Ψ , при $\theta=2$ – уравнение диффузии компонента 2 фазы Ψ и т.д.: ($y_{\theta,j}^{\Psi} = c_{\theta,j}^{\Psi}$, $\theta=1, 2, \dots, m-1$). $A_{\theta,j}^{(s)}$, $C_{\theta,j}^{(s)}$, $B_{\theta,j}^{(s)}$, $F_{\theta,j}^{(s)}$ – коэффициенты при $y_{\theta,j}^{\Psi}$ в уравнениях (4.3.5 – 4.3.8) и решаем их методом левой про-

гонки [56]. Последовательно определяем прогоночные коэффициенты $\bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)}, \bar{\beta}_{\theta,j}^{(s)}, j=1, \dots, n^\Psi$ по формулам

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{\theta,n^\Psi}^{(s)} &= 0, \quad \bar{\beta}_{\theta,n^\Psi}^{(s)} = y_\theta^0, \quad \bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)} = A_{\theta,j}^{(s)} / \left(C_{\theta,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{\theta,j+1}^{(s)} B_{\theta,j}^{(s)} \right), \\ \bar{\beta}_{\theta,j}^{(s)} &= \left(B_{\theta,j}^{(s)} \bar{\beta}_{\theta,j+1}^{(s)} + F_{\theta,j}^{(s)} \right) / \left(C_{\theta,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{\theta,j+1}^{(s)} B_{\theta,j}^{(s)} \right), \quad j = n^\Psi - 1, \dots, 2, 1, \end{aligned}$$

двигаясь по сетке справа налево. Если значение $y_{\theta,0}^{\Psi(s+1)}$ определено, то все остальные значения $y_{\theta,j}^{\Psi(s+1)}$ находятся по формулам [56]

$$y_{\theta,j}^{\Psi(s+1)} = \bar{\alpha}_{\theta,j}^{(s)} y_{\theta,j-1}^{\Psi(s+1)} + \bar{\beta}_{\theta,j}^{(s)}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, n^\Psi \quad (4.4.8)$$

при движении слева направо по узлам сетки.

Зная прогоночные коэффициенты $\bar{\alpha}_{\theta,n^\Psi}^{(s)}, \bar{\beta}_{\theta,n^\Psi}^{(s)}$ ($\theta = 0, 1, \dots, n-1$) и $\bar{\alpha}_{\theta,0}^{(s)}, \bar{\beta}_{\theta,0}^{(s)}$, ($\theta = 0, 1, m-1$), приступим к определению $y_{\theta,n^\Psi}^{\Phi(s+1)}, y_{\theta,0}^{\Psi(s+1)}$. Введем обозначения

$$\begin{aligned} z_0 &= T_{n^\Psi}^{\Phi(s+1)} = T_0^{\Psi(s+1)}, \quad z_i = c_{\xi_i, n^\Psi}^{\Phi(s+1)}, \quad (i = 1, \dots, n-1), \\ z_{n-1+i} &= c_{\xi_i, i}^{\Psi(s+1)} \quad (i = 1, \dots, m-1), \\ z_{n+m-2+i} &= I_i^{(s+1)} \quad (i = 1, \dots, n). \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

Все z_i ($i = 0, \dots, 2n+m-2$) пока неизвестны. Воспользуемся уравнениями (4.3.9–

4.3.12), в которых $\rho_{n^\Psi}^{\Phi(s)}, T_{n^\Psi}^{\Phi(s)}, T_{n^\Psi-1}^{\Phi(s)}, D_{i, n^\Psi}^{\Phi(s)}, c_{\xi_i, n^\Psi}^{\Phi(s)}, c_{\xi_i, n^\Psi-1}^{\Phi(s)}, (i = 1, \dots, n-1),$

$T_0^{\Psi(s)}, T_1^{\Psi(s)}, D_{i,0}^{\Psi(s)}, c_{\xi_i,0}^{\Psi(s)}, c_{\xi_i,1}^{\Psi(s)}, (i = 1, \dots, m-1), I_i^{(s)} (i = 1, \dots, n)$ считаем относящимися к

итерации s . Преобразуем эти уравнения. Так как из (4.4.5) при $\theta = 0, j = n^\Psi$ и

(4.4.8) при $\theta = 0, j = 1$ следует

$$T_{n^\Psi-1}^{\Phi(s+1)} = \bar{\alpha}_{0, n^\Psi}^{(s)} T_{n^\Psi}^{\Phi(s+1)} + \bar{\beta}_{0, n^\Psi}^{(s)}, \quad T_1^{\Psi(s+1)} = \bar{\alpha}_{0,1}^{(s)} T_0^{\Psi(s+1)} + \bar{\beta}_{0,1}^{(s)},$$

то, используя обозначения (4.4.9), уравнение (4.3.9) можно записать в виде

$$\lambda^\Phi \left(z_0 - \bar{\alpha}_{0, n^\Psi}^{(s)} z_0 - \bar{\beta}_{0, n^\Psi}^{(s)} \right) - \lambda^\Psi \left(\bar{\alpha}_{0,1}^{(s)} z_0 + \bar{\beta}_{0,1}^{(s)} - z_0 \right) + R^{(s+1)} l \sum_{i=1}^n z_{n+m-2+i} \Delta H_i = 0.$$

Аналогично преобразуем и другие уравнения (4.3.10 – 4.3.12). Полученную систему из $2n + m - 2$ уравнений с $2n + m - 2$ неизвестными можно решить с помощью метода Ньютона [57]. Для этого введем функции $\Omega_i(z_0, z_1, \dots, z_{2n+m-2})$, $i = 0, \dots, 2n + m - 2$, равные левым частям преобразованных уравнений (4.3.9 – 4.3.12):

$$\begin{aligned}\Omega_0 &\equiv \left[\lambda^\Phi (1 - \bar{\alpha}_{0,n\Phi}^{(s)}) + \lambda^\Psi (1 - \bar{\alpha}_{0,1}^{(s)}) \right] z_0 - \left(\lambda^\Phi \bar{\beta}_{0,n\Phi}^{(s)} + \lambda^\Psi \bar{\beta}_{0,1}^{(s)} \right) + R^{(s+1)} l \sum_{i=1}^n z_{n+m-2+i} \Delta H_i; \\ \Omega_i &\equiv \frac{\rho_n^{\Phi(s)} D_{i,n\Phi}^{\Phi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[(1 - \bar{\alpha}_{i,n\Phi}^{(s)}) z_i - \bar{\beta}_{i,n\Phi}^{(s)} \right] + z_i \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k} - M_i z_{n+m-2+i}, i = 1, \dots, n-1; \\ \Omega_{n-1+i} &\equiv \frac{\rho_n^{\Psi(s)} D_{i,0}^{\Psi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[(\bar{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1) z_{n-1+i} + \bar{\beta}_{i,1}^{(s)} \right] + z_{n-1+i} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k} - M_i z_{n+m-2+i}, i = 1, \dots, n; \\ \Omega_{n-1+i} &\equiv \frac{\rho_n^{\Psi(s)} D_{i,0}^{\Psi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[(\bar{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1) z_{n-1+i} + \bar{\beta}_{i,1}^{(s)} \right] + z_{n-1+i} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}, i = n+1, \dots, m-1; \\ \Omega_{n+m-2+i} &\equiv a_i^\Psi - a_i^\Phi K_i \exp\left(\frac{2\gamma \tilde{\nu}_i}{R^{(s+1)} R_\Gamma z_0}\right) = 0, i = 1, \dots, n;\end{aligned}$$

Вопрос сводится к определению значений z_1, \dots, z_{2n+m-2} , при которых все эти функции обращаются в нули. Пусть

$$\omega_{ij} = \frac{\partial \Omega_i}{\partial z_j} = 0 \quad (i = 0, \dots, 2n + m - 2; j = 0, \dots, n + m - 2) \quad (4.4.10)$$

Введем матрицы

$$\hat{z} = \begin{pmatrix} z_0 \\ z_1 \\ \dots \\ z_{2n+m-2} \end{pmatrix}, \quad \hat{\Omega} = \begin{pmatrix} \Omega_0 \\ \Omega_1 \\ \dots \\ \Omega_{2n+m-2} \end{pmatrix}, \quad \hat{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_{00} & \omega_{01} & \dots & \omega_{0,2n+m-2} \\ \omega_{10} & \omega_{11} & \dots & \omega_{1,2n+m-2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{2n+m-2,0} & \omega_{2n+m-2,1} & \dots & \omega_{2n+m-2,2n+m-2} \end{pmatrix}. \quad (4.4.11)$$

Тогда систему уравнений, соответствующую (4.3.9 – 4.3.12), можно записать в матричном виде

$$\hat{\Omega}(\hat{z}) = \hat{0} \quad (4.4.11)$$

Здесь $\hat{0}$ – нуль-вектор.

При решении методом Ньютона задаются некоторыми исходными значениями элементов вектора \hat{z} ; затем по формуле Ньютона находят следующее, уточненное значение \hat{z} и т.д., до тех пор, пока на очередной итерации исходное и полученное значения \hat{z} не будут достаточно близки. Пусть после проведения q итераций известно q -ое приближенное значение этого вектора – $\hat{z}^{(q)}$. Обозначим соответствующие $\hat{z}^{(q)}$ значения матриц $\hat{\Omega}$ и $\hat{\omega}$ символами $\hat{\Omega}^{(q)}$ и $\hat{\omega}^{(q)}$ соответственно. По методу Ньютона [57] $\hat{z}^{(q+1)}$ находится по формуле

$$\hat{z}^{(q+1)} = \hat{z}^{(q)} - \left[\hat{\omega}^{(q)} \right]^{-1} \hat{\Omega}^{(q)}.$$

После того, как значения $z_0, z_1, \dots, z_{2n+m-2}$ будут с удовлетворительной точностью найдены, станут известны значения

$$T_{n^\Phi}^{\Phi(s+1)} = T_1^{\Psi(s+1)}, c_{\xi, n^\Phi}^{\Phi(s+1)}, \dots, c_{\xi_{n-1}, n^\Phi}^{\Phi(s+1)}, c_{\xi, 1}^{\Psi(s+1)}, \dots, c_{\xi_{m-1}, 1}^{\Psi(s+1)}, I_1^{(s+1)}, \dots, I_n^{(s+1)}.$$

Теперь по формулам (4.4.5, 4.4.8) находим значения

$$T_j^{\Phi(s+1)}, c_{\xi, j}^{\Phi(s+1)}, \dots, c_{\xi_{n-1}, j}^{\Phi(s+1)}, j = n^\Phi - 1, n^\Phi - 2, \dots, 2, 1, 0;$$

$$T_j^{\Psi(s+1)}, c_{\xi, j}^{\Psi(s+1)}, \dots, c_{\xi_{m-1}, j}^{\Psi(s+1)}, j = 1, 2, \dots, n^\Psi - 1, n^\Psi$$

На этом итерация с номером $s + 1$ заканчивается.

После проведения достаточного количества итераций будут определены $R; T_j^\Phi, c_{\xi, j}^\Phi, \dots, c_{\xi_{n-1}, j}^\Phi, j = 0, 1, 2, \dots, n^\Phi; T_j^\Psi, c_{\xi, j}^\Psi, \dots, c_{\xi_{m-1}, j}^\Psi, j = 0, 1, 2, \dots, n^\Psi$ и переход к k -му временному слою будет завершен. После построения k -ого временного слоя переходим к построению следующего слоя и т.д.

В приложении 5 приведен полный алгоритм расчета по математической модели роста наночастицы новой фазы в бесконечном пространстве.

4.5. Описание компьютерной программы

Для проведения расчетов по разработанному алгоритму создана компьютерная программа на языке C++. Кроме организации расчета по алгоритму компьютерная программа должна обеспечить ввод основных данных в интуитивно по-

нятной форме, решение системы уравнений на каждой q -ой итерации, а также вывод значений переменных в пригодном для анализа виде. Кроме того, для упрощения отладки программный код должен быть легко читаем. Для выполнения указанных требований в программе создано пять основных модулей: "Main", "Constants", "gVariables", "Mathematics", "Physics", "Derivative".

"Main" является главным расчетным модулем программы. Здесь задаются исходные значения всех основных переменных, производятся вычисление величин на расчетной сетке, а также вызовы процедур и функций из других модулей. После завершения расчетов в этом модуле производится вывод в файл значений переменных.

В модуле "Constants" задаются константы, необходимые при проведении расчета: универсальная газовая постоянная, число Авогадро, константа Больцмана и т.п.

Глобальные переменные, используемые в процессе всего расчета, определяются в модуле "gVariables". Кроме того в этом модуле задаются структуры сложных переменных. К их числу относятся класс переменных сетки, включающий координаты расчетных точек относительно начала координат и значения физических параметров соответствующих этим точкам (концентрации компонентов, температуру, значение плотности фазы и т.п.). Кроме того, к числу глобальных относятся переменные, содержащие значения радиуса кристалла, количества узлов расчетной сетки, точности вычислений на различных этапах расчета, а также переменные для работы с файлами.

Модуль "Mathematics" отвечает за решение методом Гаусса системы уравнений на каждой q -ой итерации.

Расчет значений функции межфазного натяжения, плотности фаз, теплоемкости фаз, активностей компонентов, коэффициентов диффузии и других физических величин производится в модуле "Physics". Кроме того здесь определяются значения физических функций на границе раздела кристаллической и аморфной фаз.

Модуль "Derivative" отвечает за расчет значений производных функций, используемых при проведении расчета.

Каждый из приведенных модулей содержит ряд внутренних процедур и функций, которые предназначены для использования либо внутри основного, либо для вызова из других модулей.

Для осуществления расчета в программу необходимо ввести основные физико-химические параметры аморфной и кристаллической фаз, а также каждого из компонентов, составляющих эти фазы (табл. 4.1). Параметры компонентов кристаллической фазы (в данном случае Fe и Si) вводятся в текстовый файл «ComponentSolid.txt», расположенном в корневой папке программы. Свойства компонентов аморфной фазы (Fe, Si, B и Nb) задаются в файле «ComponentLiquid.txt», находящемся в той же папке. Для введения значений основных физико-химических параметров фаз (теплопроводности, плотности, коэффициента распределения компонентов на границе фаз, и т.д.) служит главное меню программы, в котором также задаются параметры расчета: количество узлов расчетной сетки, величина временного шага, количество компонентов кристаллической и аморфной фаз, точность расчета на s и q итерациях. Кроме того, в главном окне программы задается исходный размер кристалла, начальный состав обеих фаз и их температура, а также величина моделируемого временного интервала.

Для начала расчета необходимо нажать кнопку «Расчет» в главном окне программы. После запуска программы начинает выполняться модуль "Main", который путем вызова модулей "Constants" и "gVariables" заполняет все необходимые для расчета переменные на нулевом временном слое. Затем начинается расчет следующего временного слоя. Производится расчет прогоночных коэффициентов для обеих фаз. С помощью модулей "Mathematics", "Physics" и "Derivative" находится решение системы уравнений с определением искомых значений концентрации компонентов, температуры фаз и мольной скорости роста кристалла для каждого компонента на границе раздела кристаллической и аморфной фаз. В случае, если полученные значения удовлетворяют заданной точности вычислений, то в

модуле "Main" продолжаютя расчеты концентрации компонентов и температуры в глубине каждой фазы. После каждой итерации проверяется изменение значения размера кристалла. Если прирост размера не превышает заданной точности, то расчет данного временного интервала завершается. Далее в модуле "Main" производится запись полученных данных в файлы. В файл «Граница.txt» после каждой временной итерации выводятся значения концентрации всех компонентов на границе аморфной и кристаллической фаз, температуры, размера кристалла и другие параметры. Распределение концентрации компонента в объеме каждой из фаз выводится в отдельный файл. Кроме того в отдельный файл выводится распределение температуры в системе.

В работе приведены расчеты для частного случая роста кристалла α -Fe(Si) в аморфном сплаве 5БДСР. Однако программа позволяет рассчитывать рост кристалла, состоящего из произвольного количества компонентов в аморфном сплаве различного состава. Для того чтобы провести соответствующие расчеты необходимо в файлы «ComponentSolid.txt» и «ComponentLiquid.txt» внести все физико-химические параметры новых компонентов. Кроме того необходимо внести соответствующие изменения в основном окне программы. Для обеспечения вывода расчетных параметров новых компонентов требуется переписать процедуру вывода, с добавлением необходимого количества новых файлов.

В приложении 6 приведен подробный алгоритм расчета, а также компьютерная программа на языке C++, позволяющая реализовать расчет по предложенному алгоритму.

4.6. Результаты расчета роста кристалла

4.6.1. Исходные данные расчета

Основные физические величины, используемые в расчете, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Значения основных физических параметров, используемых в программе.

Название	Значение	Единицы измерения	Источник
Кристаллическая фаза			
Парциальная энтальпия Si в стандартном состоянии	358372,4	[Дж/кг]	[48]
Парциальная энтальпия Fe в стандартном состоянии	233378,8	[Дж/кг]	[48]
Парциальная теплоемкость Si	869,1	[Дж/кг*К]	[53]
Парциальная теплоемкость Fe	568,3	[Дж/кг*К]	[53]
Молярная масса Si	$2,8 \cdot 10^{-2}$	[кг/моль]	[53]
Молярная масса Fe	$5,5 \cdot 10^{-2}$	[кг/моль]	[53]
Межфазное натяжение чистого Si	$1,3 \cdot 10^{-1}$	[Дж/(м*м)]	[48]
Межфазное натяжение чистого Fe	$2,1 \cdot 10^{-1}$	[Дж/(м*м)]	[48]
Удельный объем Si	$4,3 \cdot 10^{-4}$	[м ³ /кг]	[53]
Удельный объем Fe	$1,3 \cdot 10^{-4}$	[м ³ /кг]	[53]
Коэффициент диффузии Si	$4,4 \cdot 10^{-5}$	[м ² /с]	[43, 49]
Энергия активации диффузии Si	200966,4	[Дж/моль]	[43, 49]
Аморфная фаза			
Парциальная энтальпия Si в стандартном состоянии	2163650,8	[Дж/кг]	[48]
Парциальная энтальпия В в стандартном состоянии	2641196,6	[Дж/кг]	[48]
Парциальная энтальпия Nb в стандартном состоянии	423788,6	[Дж/кг]	[48]
Парциальная энтальпия Fe в стандартном состоянии	505516,7	[Дж/кг]	[48]
Парциальная теплоемкость Si	869,1	[Дж/кг*К]	[53]
Парциальная теплоемкость В	2052,5	[Дж/кг*К]	[53]
Парциальная теплоемкость Nb	281,2	[Дж/кг*К]	[53]
Парциальная теплоемкость Fe	568,3	[Дж/кг*К]	[53]
Молярная масса Si	$2,8 \cdot 10^{-2}$	[кг/моль]	[53]

Название	Значение	Единицы измерения	Источник
Молярная масса В	$1,1 \cdot 10^{-2}$	[кг/моль]	[53]
Молярная масса Nb	$9,3 \cdot 10^{-2}$	[кг/моль]	[53]
Молярная масса Fe	$5,6 \cdot 10^{-2}$	[кг/моль]	[53]
Межфазное натяжение чистого Si	$1,3 \cdot 10^{-1}$	[Дж/(м*м)]	[48]
Межфазное натяжение чистого В	$1,1 \cdot 10^{-1}$	[Дж/(м*м)]	[48]
Межфазное натяжение чистого Nb	$2,3 \cdot 10^{-1}$	[Дж/(м*м)]	[48]
Межфазное натяжение чистого Fe	$2,1 \cdot 10^{-1}$	[Дж/(м*м)]	[48]
Удельный объем Si	$4,3 \cdot 10^{-4}$	[м ³ /кг]	[53]
Удельный объем В	$4,3 \cdot 10^{-4}$	[м ³ /кг]	[53]
Удельный объем Nb	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[м ³ /кг]	[53]
Удельный объем Fe	$1,3 \cdot 10^{-4}$	[м ³ /кг]	[53]
Коэффициент диффузии Si в Fe	$4,4 \cdot 10^{-5}$	[м ² /с]	[43, 50]
Коэффициент диффузии В в Fe	$5,0 \cdot 10^{-3}$	[м ² /с]	[43, 50]
Коэффициент диффузии Nb в Fe	$7,5 \cdot 10^{-5}$	[м ² /с]	[43, 50]
Энергия активации диффузии Si в Fe	200966,4	[Дж/моль]	[43, 50]
Энергия активации диффузии В в Fe	200966,4	[Дж/моль]	[43, 50]
Энергия активации диффузии Nb в Fe	264000,0	[Дж/моль]	[43, 50]
Общие данные			
Теплопроводность кр.фазы	31,5	[Вт/(м*К)]	[52]
Теплопроводность ам.фазы	40	[Вт/(м*К)]	[52]
Плотность аморфной фазы	7000	[кг/м ³]	[51]
Стандартная температура	600	[К]	[43]
Радиус зародыша на первой итерации	$1 \cdot 10^{-9}$	[м]	[36]

4.6.2. Исследование процесса роста кристалла.

Для первичной оценки результатов расчета по предлагаемой модели проанализируем данные, полученные для температуры 863 К (590 °С), входящей в первый интервал кристаллизации для сплава 5БДСР (507...630 °С). Примем, что исходный кристалл содержит 1,5 % Si и 98,5 % Fe, а начальный размер составляет 2 нм. Изменение размера кристалла во времени, а также скорости его роста представлены на рис. 12. Видно, что интенсивный рост начинается в первые минуты термической обработки. В течение нескольких минут размер кристалла увеличивается более чем в 2 раза до 4...5 нм. Затем скорость роста резко замедляется, что неизбежно сказывается на приращении размера кристалла. Поэтому за первые полчаса диаметр кристалла увеличился в 5 раз (с 2 до 10 нм), а за следующие 30 мин размер возрос лишь в 1,5 раза (с 10 до 15 нм).

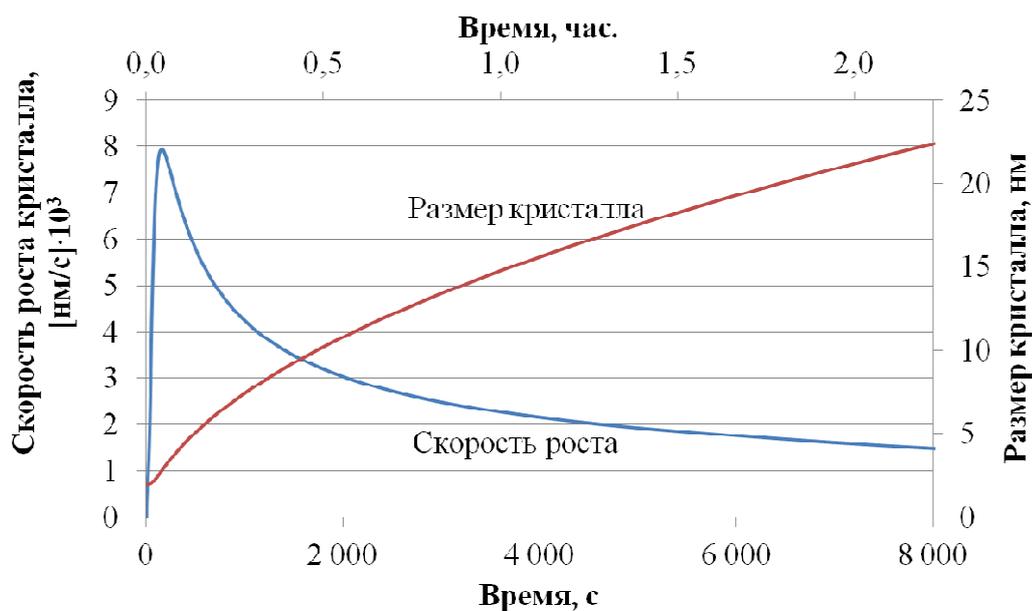


Рис. 12. Влияние времени выдержки сплава при температуре 863 К на размер кристалла и скорость его роста

Такой характер роста можно объяснить, исходя из основных положений модели о составе кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза содержит лишь часть компонентов аморфной фазы, поэтому во время роста происходит перераспределение компонентов в системе. При этом основные процессы массопереноса из одной фазы в другую происходят на поверхности раздела кристалличе-

ской и аморфной фаз. Изменение концентраций компонентов на границе аморфной и кристаллической фаз во времени представлено на рис. 13а, б.

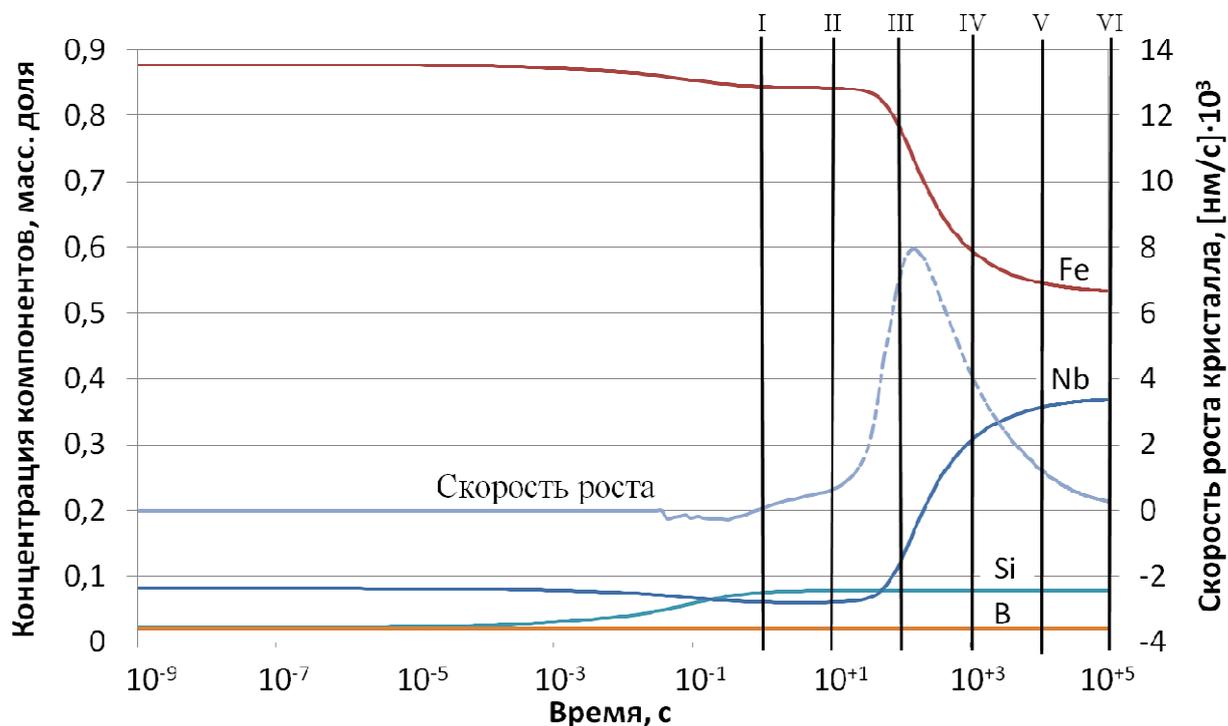


Рис. 13а. Влияние времени выдержки на скорость роста кристалла, и концентрации компонентов в аморфной фазе на границе

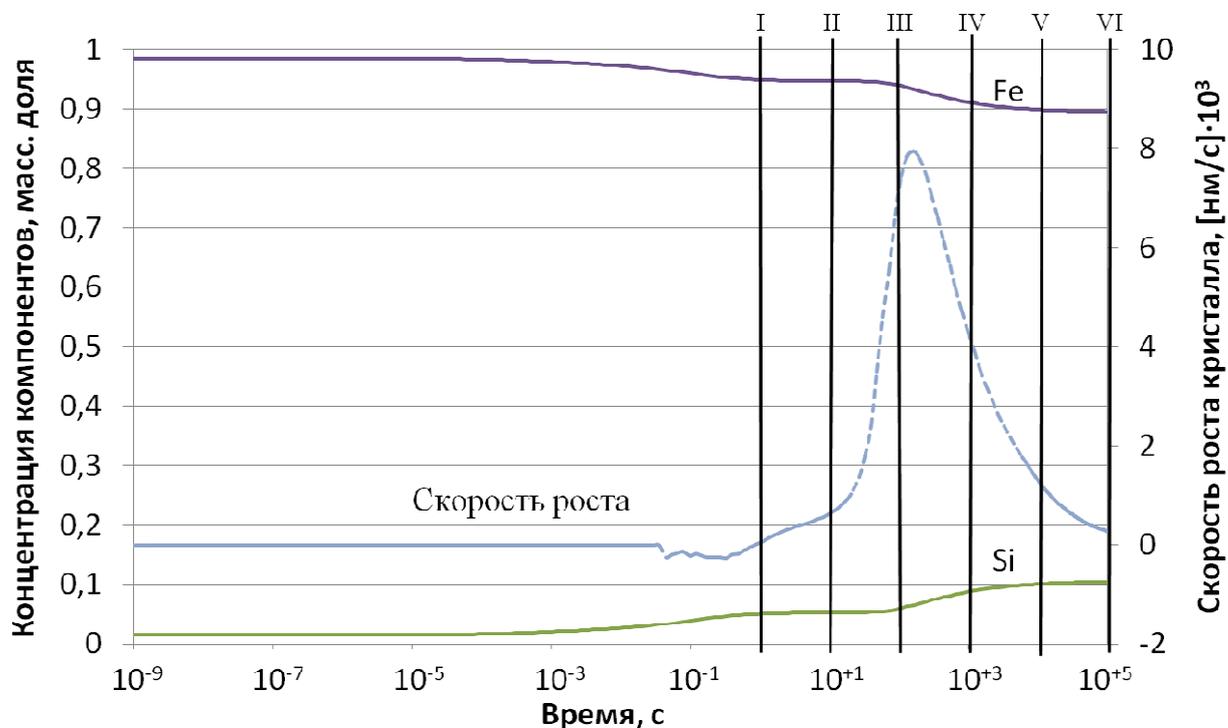
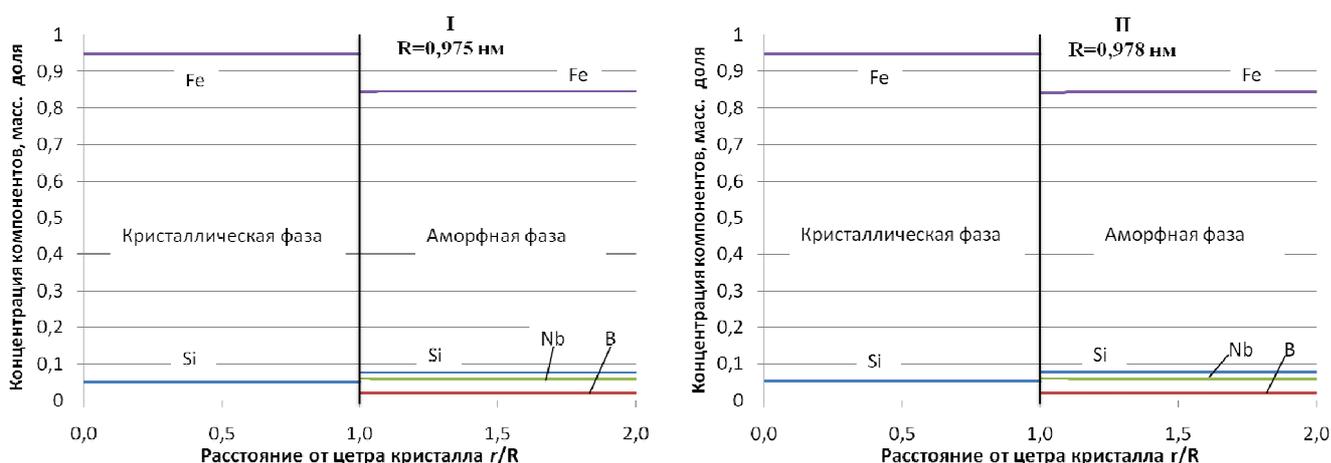


Рис. 13б. Влияние времени выдержки на скорость роста кристалла, и концентрации компонентов в кристаллической фазе на границе

Наложение на график изменения концентраций компонентов на границе раздела фаз графика скорости роста кристалла дает возможность установить связь между данными характеристиками. Видно (рис. 13а), что по истечении 1 с начинается интенсивный рост кристалла, в процессе которого происходит снижение концентрации Fe с 85 % до 55 % на границе раздела со стороны аморфной фазы. При этом растет содержание Nb с 7 % до 37 %, а концентрации Si и В остаются практически неизменными. На границе со стороны кристаллической фазы концентрации компонентов изменяется не так значительно (рис. 13б). В начале кристалл состоит практически из чистого Fe (98,5 %), однако в процессе роста содержание Si увеличивается. После часа термообработки содержание Si поднимается до 10%.

На рис. 13а, б видно, что существенное изменение концентраций компонентов начинается после 1 с выдержки. Для анализа процессов, происходящих в системе, необходимо знать не только изменение концентраций компонентов на границе раздела фаз, но и распределение концентраций внутри самих фаз. Для этого через определенные промежутки времени, обозначенные на рис. 13 цифрами I – VI построены графики распределения концентраций компонентов по сечению каждой из фаз (рис. 14).



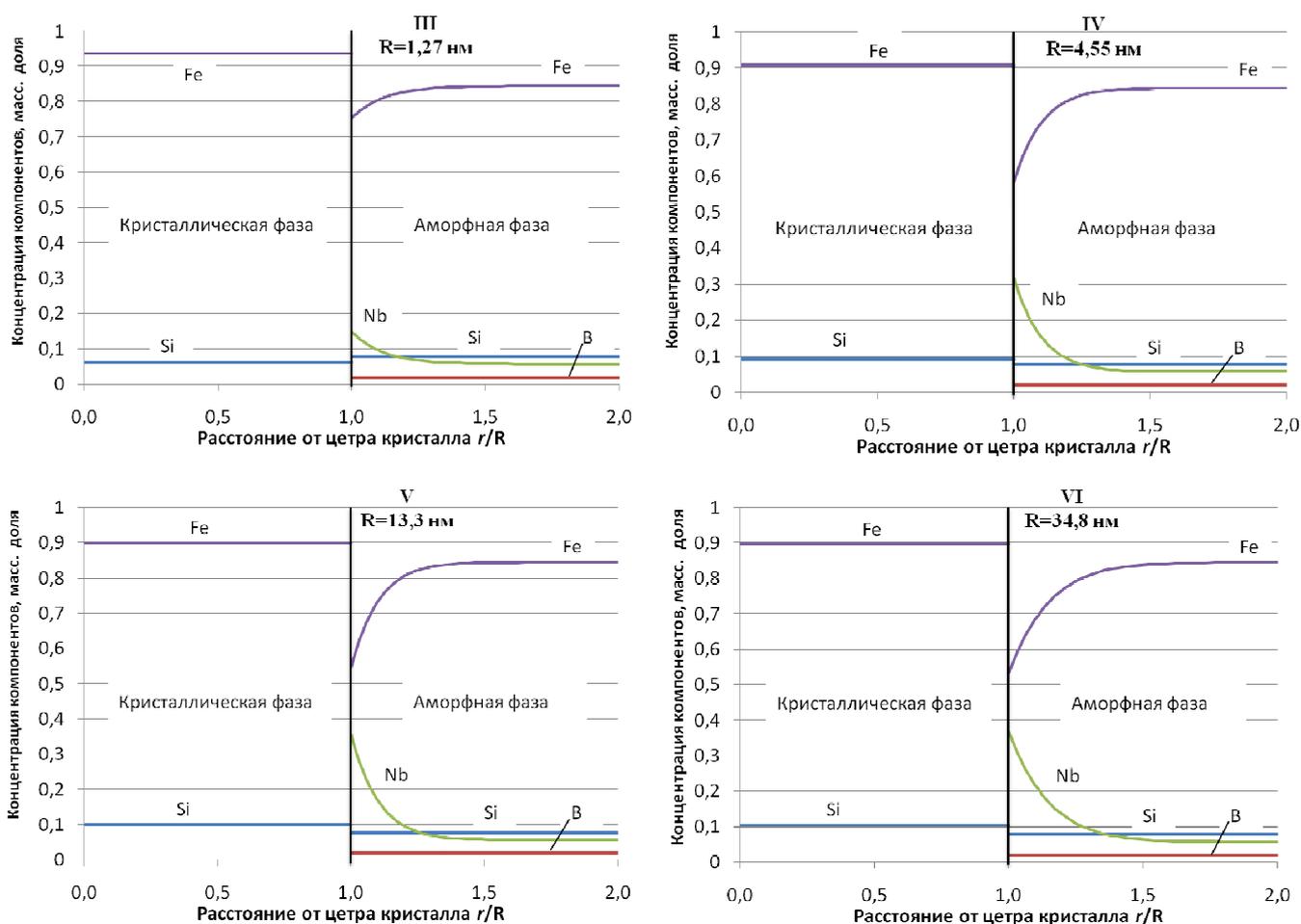


Рис. 14. Графики распределения концентраций компонентов по сечению каждой из фаз в различные периоды времени: I – 1 с; II – 10 с; III – 100 с; IV – 1000 с; V – 10000 с; VI – 100000 с

До момента времени 10 с (рис. 14 I, II) изменения в распределении компонентов в системе практически не наблюдается. Однако уже через 100 с (рис. 14 III) вблизи границы со стороны аморфной фазы наблюдается снижение концентрации Fe и возрастание концентрации Nb. Изменение концентраций остальных компонентов на графике не фиксируется. С течением времени концентрация Fe продолжает снижаться, а Nb, напротив, возрастать (рис. 14 IV, V, VI), образуя вблизи границы кристалла зону, обогащенную Nb и обедненную Fe. При этом ширина такой зоны постоянно увеличивается, достигая ширины, равной половине радиуса кристалла после нескольких часов выдержки (рис. 14 V, VI). В кристаллической фазе также происходит изменение концентрации компонентов, однако градиента концентрации, аналогичного градиенту в аморфной фазе не наблюдает-

ся. В начале термической обработки содержание Fe и Si в кристалле равно 98,5 % и 1,5 % соответственно, а уже через 1 с концентрации компонентов на границе кристалла составляют 95 % Fe и 5 % Si (рис. 14 I). После выдержки около 3-х часов концентрация Fe падает до 90 % , а Si возрастает до 10 % (рис. 14 V).

Обсуждение результатов

Как было показано выше, заметный рост кристалла начинается спустя 1 с после начала термообработки (рис. 13а). При этом рост кристалла обеспечивается двумя компонентам – Fe и Si. Поэтому из аморфной фазы в кристаллическую переходят только Fe и Si, а V и Nb остаются в исходной матрице. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в исследуемой системе возникают противоположно направленные диффузионные потоки, которые и определяют характер роста кристаллической фазы.

Первое время (до 0,5...0,7 с) кристалл практически не растет, что объясняется влиянием двух факторов. Во-первых, происходит перестройка состава кристалла. Один из компонентов поступает в кристалл, а второй уходит. Во-вторых, имея сверхмалые размеры, кристалл находится под очень большим капиллярным давлением. Это приводит к увеличению значений химических потенциалов его компонентов. В результате разность между химическими потенциалами компонентов в аморфной и кристаллической фазах на границе кристалла становится минимальной, или даже отрицательной. Термодинамические силы, определяющие рост кристалла, малы, и кристалл растет очень медленно. Положение начинает меняться по мере увеличения размера кристалла. Повышенные значения химических потенциалов компонентов, обусловленные капиллярными эффектами, играют все меньшую роль. Разность химических потенциалов компонентов в аморфной и жидкой фазах на границе кристалла увеличивается, и кристалл растет все быстрее. Однако через некоторое время (~ 100 с) вступает в действие новый фактор, который приводит к замедлению процесса роста кристалла. По мере расхода реагентов на рост кристалл зона вокруг него все более обедняется этими компонентами, а также обогащается компонентами, не участвующими в росте (Nb и V).

От границы кристалла вглубь аморфной фазы диффундируют В и Nb, в обратном направлении перемещается Si. Поскольку коэффициенты диффузии компонентов различны, то скорости их перемещения будут неодинаковы. Наибольшей скоростью диффузии обладают В и Si, поэтому их концентрации в системе выравниваются наиболее быстро. Низким коэффициентом диффузии обладает Nb, который накапливается возле границы кристалла, снижая концентрацию Fe, в результате чего там возникает дефицит Fe и избыток Nb (рис. 14 III). Уменьшение концентрации Fe – основного составляющего компонента, вызывает замедление роста кристалла. На рис. 13 в районе 100 с наблюдается максимум скорости роста, в дальнейшем происходит непрерывное её уменьшение. Последующее замедление роста неразрывно связано с увеличением концентрации Nb в аморфной фазе возле границы кристалла (рис. 14 III, IV, V, VI).

В результате процесс роста кристалла можно разделить на два этапа. На первом (до 100 с), скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов через поверхность раздела кристалл – аморфная фаза. На втором (более 100 с) рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла вглубь аморфной фазы. Поэтому при изучении влияния различных факторов на процесс роста кристалла в аморфном сплаве $Fe_{76,5-x}Cu_1Nb_xSi_{13,5}B_9$ наибольший интерес вызывает совместное влияние содержания ниобия в сплаве и температуры термообработки.

Имея в виду допущение модели о том, что кристалл растет в бесконечном объеме аморфной фазы, необходимо отметить особенность распределения компонентов по сечению каждой из фаз. В замкнутой кристаллической фазе, представляющей собой шар, влияние на состав оказывают лишь процессы на границе, сопровождающие рост кристалла. С учетом относительно высокой диффузионной подвижности компонентов при данной температуре, а также малых размеров растущих кристаллов изменения концентраций компонентов по сечению практически не наблюдается. В аморфной фазе, не имеющей внешней границы, на определенном удалении от кристалла концентрации всех компонентов остаются близки-

ми к значениям, характеризующим исходный состав фазы. С приближением к кристаллу всё большее влияние на состав оказывают процессы роста. В результате вблизи границы кристалла в аморфной фазе устанавливается определенный концентрационный градиент, величина которого зависит, в том числе, и от коэффициентов диффузии компонентов, входящих в ее состав.

4.6.3. Математическое моделирование роста кристаллов при различных режимах получения нанокристаллических сплавов типа FINMET.

При получении на практике нанокристаллической структуры путем термической обработки аморфной ленты основными варьируемыми параметрами являются химический состав сплава и режим его термообработки. Исследуемая группа сплавов типа FINMET содержит помимо Fe ряд таких компонентов как Si, B, Nb и Cu. При подборе состава, как правило, изменяют содержание Cu и Nb. При этом считается, что Cu влияет на процесс образования зародышей кристаллической фазы, понижая температуру начала выделения кристаллов первичной фазы α -Fe(Si) из аморфной матрицы, а Nb ограничивает рост кристаллов, повышая стабильность остаточной аморфной фазы к кристаллизации. Поскольку данная работа посвящена изучению роста кристалла, то наибольший интерес связан с влиянием Nb на данный процесс. Кроме того, одним из важнейших факторов формирования той или иной структуры сплава является термовременной режим обработки аморфного сплава.

Проведены расчеты 100 различных режимов термообработки для 5 сплавов с различным содержанием Nb (рис. 15 – 18). На рис. 15 показано влияние температуры и времени выдержки на размер кристалла. Видно, что оптимальный размер кристалла 10...30 нм при часовой выдержки ($3,6 \cdot 10^3$ с) достигается в широком интервале температуры 843...913 К. При температуре 803 К размер в 10 нм достигим только после 3 часов выдержки, в то время как при 943 К такой результат получается уже после 5 мин.

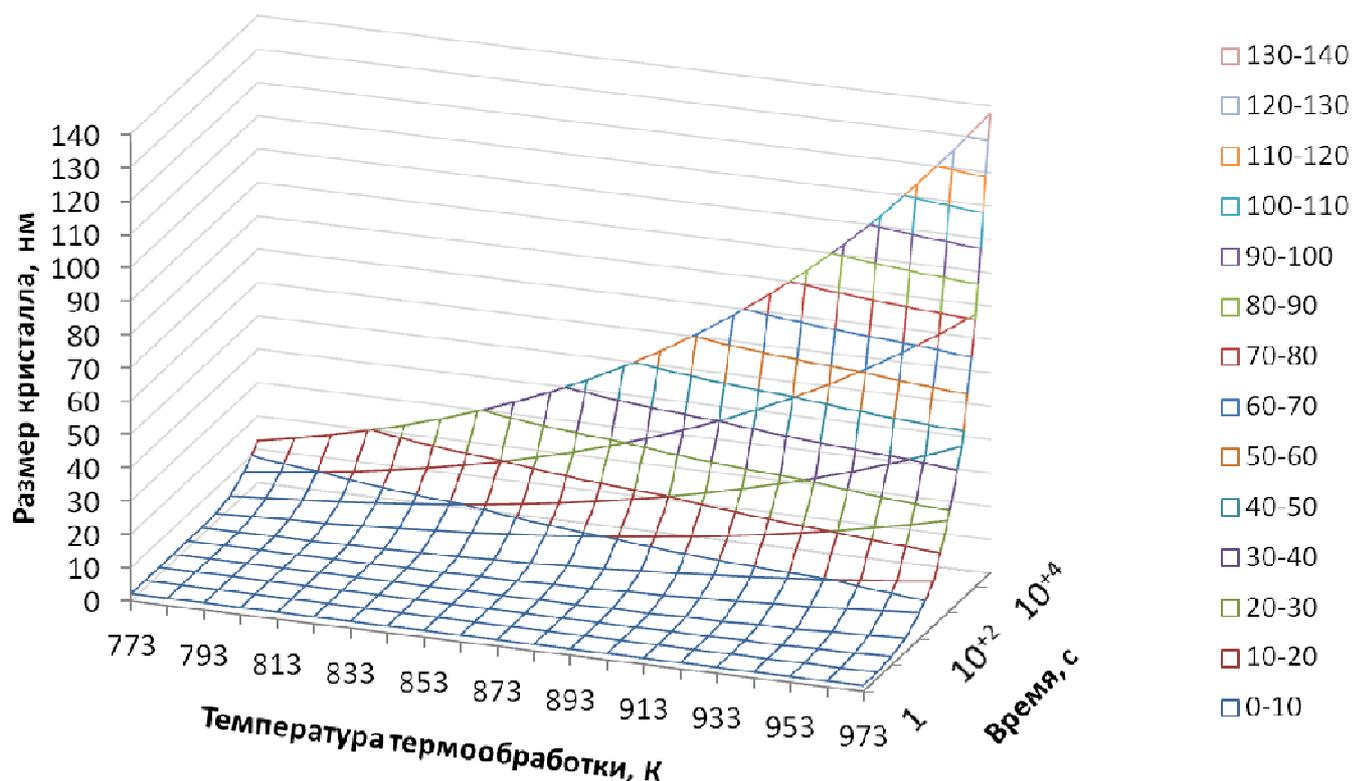


Рис. 15. Влияние температуры и времени выдержки на размер кристалла

Кривые изменения скорости роста кристалла во времени имеют схожий вид (рис. 16). Однако с повышением температуры максимальное значение скорости роста увеличивается, при этом максимум смещается влево по временной шкале. При повышении температуры на 100 градусов с 863 К до 963 К максимальное значение скорости смещается на один порядок – со 100 с до 10 с. Нужно отметить, что увеличение температуры вызывает повышение скорости роста во всем временном интервале. Таким образом, скорость роста при температуре 863 К будет больше, чем при 843 К во всем временном интервале термообработки.

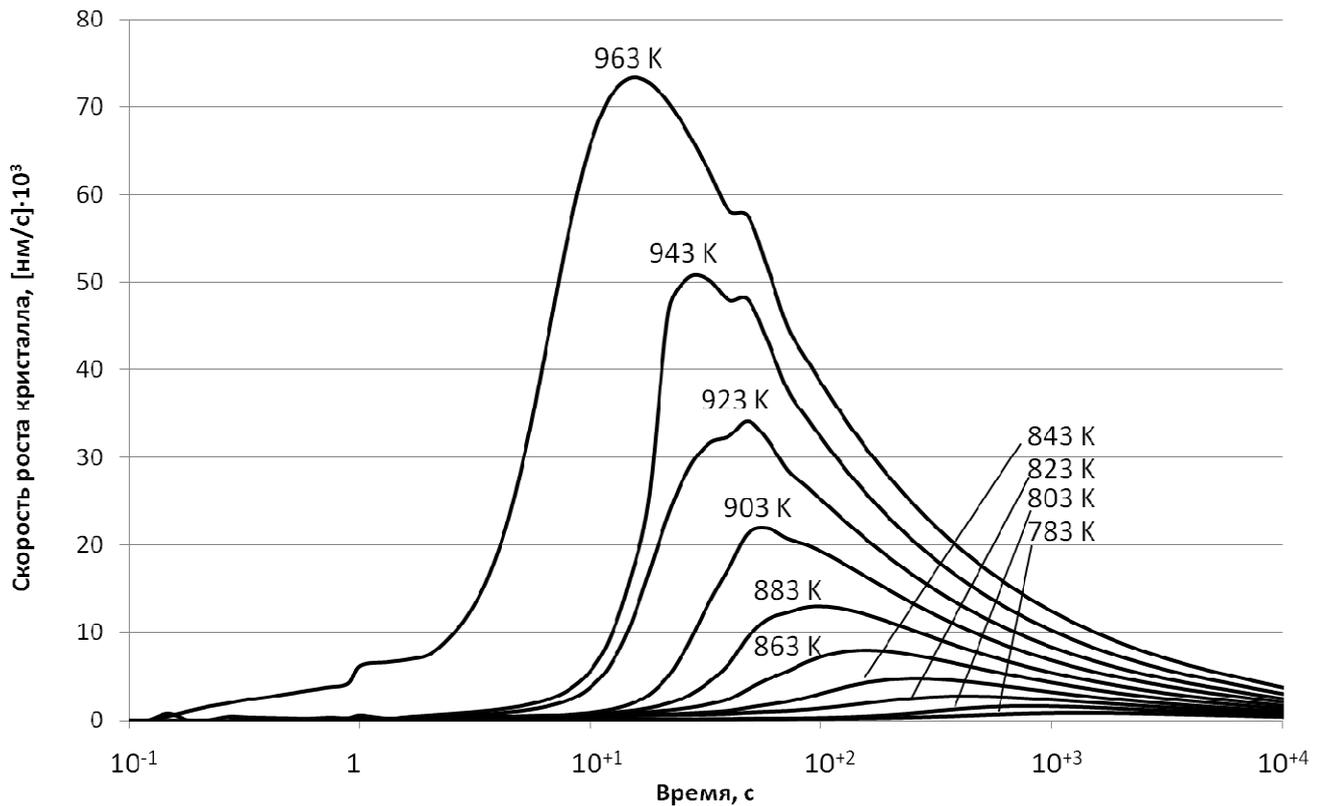


Рис. 16. Изменение скорости роста кристалл во времени при различной температуре термообработки

Обратное влияние оказывает изменение содержания Nb в составе сплава (рис. 17). На рисунке представлены кривые скорости роста в зависимости от времени термообработки при температуре 863 K и различном содержании Nb в исходном сплаве. Как и в случае с температурой, изменение содержания Nb приводит не только к изменению значения скорости роста, но и к смещению максимального её значения по временной шкале. Однако максимальная скорость роста кристалла наблюдается при минимальном содержании Nb 1,735 мас. %, максимум скорости при этом располагается в районе 10 с. Увеличение содержания Nb на 4 % приводит к снижению скорости роста, а также смещению максимума почти на порядок, в район 100 с. Необходимо отметить, что снижение скорости происходит не только в районе максимального значения, но и во всем оставшемся временном интервале.

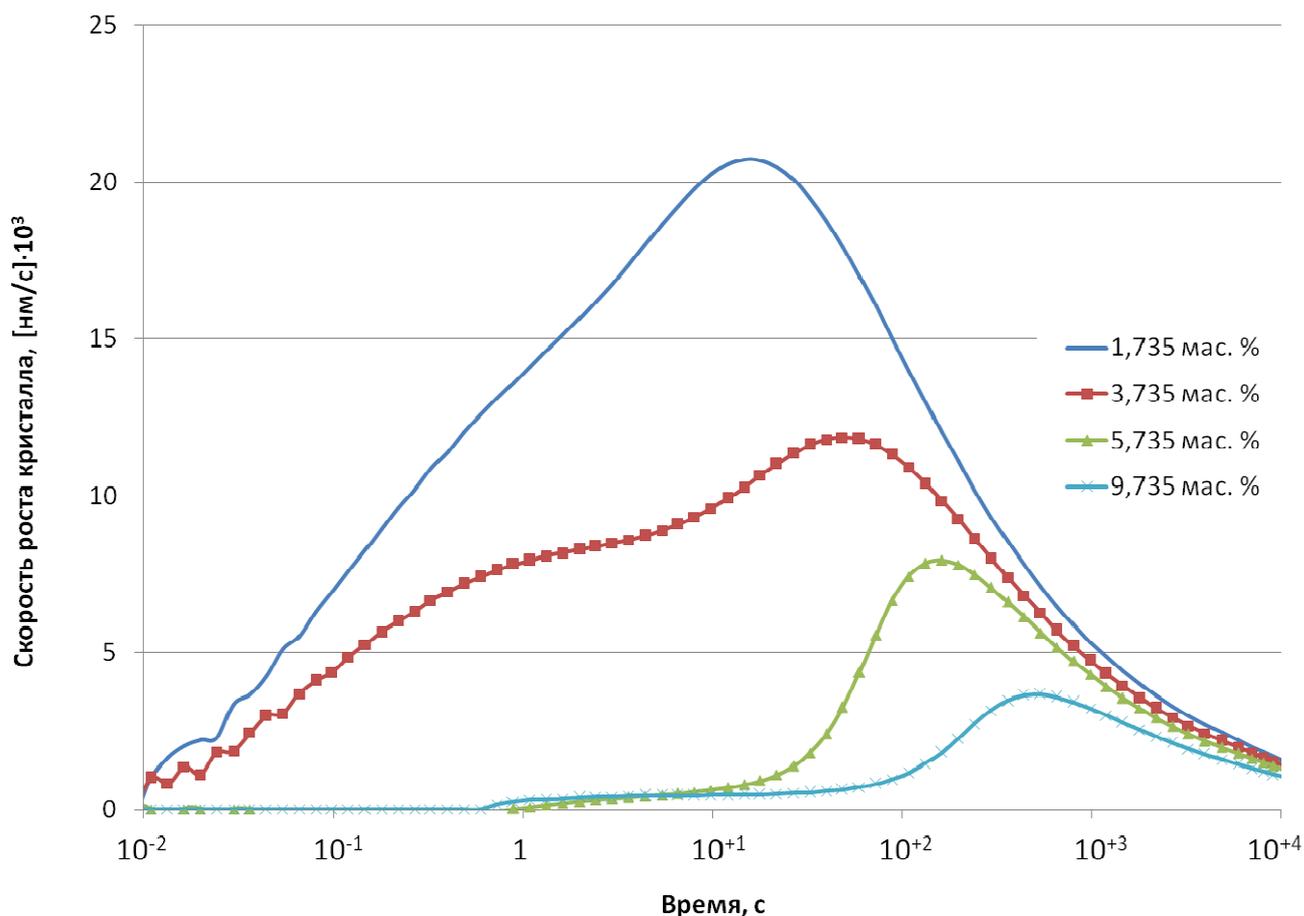


Рис. 17. Изменение скорости роста кристалл во времени при различном содержании Nb в сплаве

Влияние содержания Nb на размер кристалла при температуре 863 К представлено на рис. 18. Видно, что чем меньше содержания Nb в сплаве, тем раньше начинается рост кристалла. Так, уже через 20 мин ($\approx 10^3$ с) при содержании 1,735 % Nb размер кристалла достигает 10 нм, а после часовой выдержки ($\approx 3,6 \cdot 10^3$ с) приближается к 20 нм. В то же время часовая термообработка сплава с содержанием Nb 9,735 % позволяет получить кристалл размером лишь 10 нм. Размер 20 нм при таком содержании Nb достижим только после трехчасовой выдержки ($\approx 10^4$ с). За такое же время в сплаве с 1,735 % Nb размер кристалла превысит 30 нм.

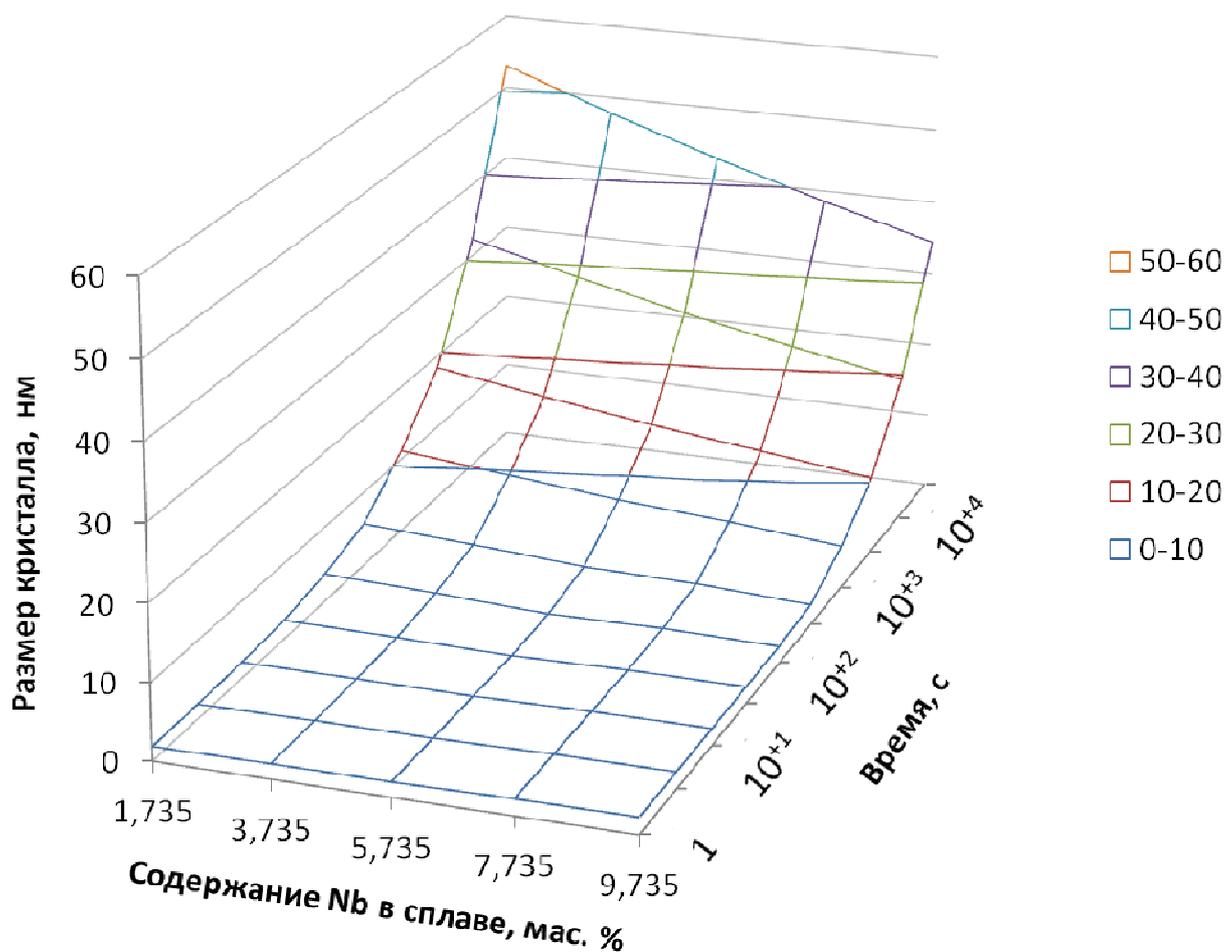


Рис. 18. Влияние содержания Nb и времени выдержки на размер кристалла при температуре выдержки 863 К

Обсуждение результатов

С повышением температуры происходит увеличение скорости теплового движения частиц, в результате этого интенсифицируются физико-химические процессы, в том числе процессы массопереноса на границе раздела кристалл – аморфная фаза. Кроме того, ускоряется диффузия всех компонентов системы и, как следствие, массоперенос в объеме обеих фаз. Поэтому с увеличением температуры повышается скорость роста кристалла на всем временном интервале (рис. 16). Необходимо отметить, что в начальный период роста, когда лимитирующим фактором являются процессы массопереноса на границе, повышение температуры приводит к более значительному увеличению скорости по сравнению с поздними этапами роста, когда сдерживающим фактором является процесс отвода Nb от

границы кристалла. Таким образом, увеличение температуры оказывает большее влияние на первом этапе, существенно увеличивая скорость роста кристалла. Чем выше температура, тем быстрее происходит накопление Nb вблизи его границы, и тем раньше процесс отвода Nb начинает лимитировать процесс роста кристалла. Поэтому с повышением температуры максимум на кривых скорости роста (рис. 16) смещается влево по временной шкале.

Изменение содержания Nb в сплаве оказывает обратное воздействие. Nb препятствует росту, и снижение его концентрации увеличивает скорость роста кристалла на протяжении всего времени термообработки. Однако повышение скорости в разные промежутки времени происходит по-разному. В результате снижения количества Nb в сплаве повышается концентрация Fe. Увеличение концентрации основного составляющего компонента кристалла вблизи границы приводит к тому, что там интенсифицируются процессы массопереноса, ускоряя его рост. Кроме того, в результате снижения общего количества Nb скорость его накопления около границы будет значительно ниже. Поэтому на первом этапе роста кристалла уменьшение содержания Nb приводит к резкому увеличению скорости роста (рис. 17). На втором этапе лимитирующим процессом является диффузия Nb, а скорость диффузии зависит от градиента концентрации. С понижением общего содержания Nb в сплаве градиент концентрации Nb между границей кристалла и аморфной фазой будет расти, следовательно, будет расти и скорость диффузии. Однако в сравнении с первым этапом влияние концентрации Nb на скорость становится значительно меньше (рис. 17). В результате, уменьшение концентрации Nb в сплаве приводит к увеличению скорости роста кристаллов, особенно это проявляется на первом этапе. При этом максимальное значение скорости смещается влево по временной шкале.

4.6.4. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными.

Сопоставление результатов расчета размера кристаллов при различной температуре отжига с экспериментальными данными, а также данными из литературных источников, приведено на рис. 19.

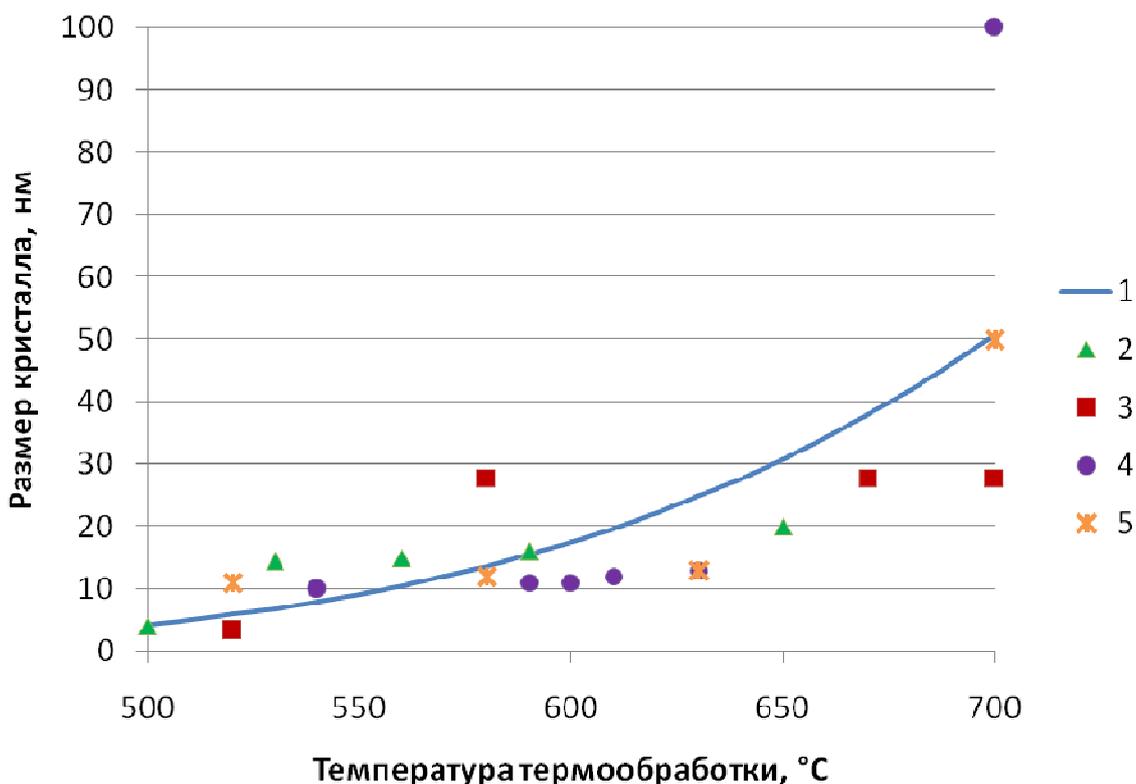


Рис. 19. Изменение размера кристаллов в зависимости от температуры часовой выдержки:
1 – Результаты расчета;
2 – Экспериментальные данные (Глава 2, табл. 2.4);
3 – Назипов Р.А. Процессы нанокристаллизации в аморфных сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-B / Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2005. – Т.147. – С. 80-96.
4 – Herzer G. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials Physica Scripta. Vol. T49, 307-314, 1993
5 – Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитномягкие материалы: курс лекций. / И.Б. Кекало. - М: МИСиС, 2000. - С. 227.

Результаты расчета размера кристаллов (линия 1 рис. 19), а также данные измерений среднего размера кристаллитов по уширению первой интерференционной линии твердого раствора (группа точек 2 рис. 19) согласуются с результатами аналогичных измерений других авторов (рис. 19). Средний размер кристаллитов сплава 5БДСР после отжига при температуре 500 ...550 °C составил 5...15

нм. Отжиг в интервале 550...600 °С привел к росту до 10...20 нм. Повышение температуры в область второго интервала кристаллизации (> 680 °С) приводит к увеличению размера до 30...50 нм и более.

Проведенное моделирование режимов термической обработки сплава 5БДСР показывает, что расчетные данные сопоставимы с экспериментальными. Это дает возможность говорить о применимости данной методики для прогнозирования конечного размера кристаллов при различных режимах термообработки аморфного сплава 5БДСР.

Кроме того, универсальность модели допускает возможность расчета роста кристаллов в различных системах с произвольным количеством компонентов. Поэтому таким способом можно подбирать режимы термообработки для различных аморфных сплавов, что при удовлетворительной точности значительно ускоряет такую работу в сравнении с экспериментальным подбором.

4.6.5. Сравнение режимов получения нанокристаллических сплавов типа FINMET.

Изменяя температурный режим термообработки, а также содержание Nb в сплаве можно управлять процессом роста кристаллов. Из вышесказанного следует, что размер кристалла в пределах 10...20 нм можно получить в широком диапазоне температуры (рис. 15), а также при различном содержании Nb (рис. 18). При этом время выдержки может варьироваться от нескольких минут при высокой температуре и низкой концентрации Nb до десятков часов при низкой температуре и высокой концентрации Nb.

Проведены расчеты 100 различных режимов термообработки для 5 сплавов с различным содержанием Nb. Влияние этих параметров на размер кристалла после часовой выдержки представлено на рис. 20. Видно, что при высоком содержании (9,735 %) Nb и высокой температуре (923...953 К) кристалл имеет размер чуть более 30 нм, в то время как при содержании 1,735 % Nb в этом интервале температуры размер достигает 60 нм.

На практике наилучшими магнитными свойствами обладают нанокристаллические сплавы с кристаллами размером примерно 20 нм. Такой размер кристалла образуется при выдержке сплава с концентрацией 5,735 % Nb в течении одного часа при температуре 863 К (точка 3, рис. 20). Этот же размер кристалла получится при часовой выдержки с температурой 853 К сплава с содержанием 3,735 % Nb (точка 2, рис. 20). А при температуре 843 К размер кристалла 20 нм будет характерен для сплава с 1,735 % Nb (точка 1, рис. 20). Исходя из этого, можно предположить, что наилучшим будет являться режим, при котором параметры соответствуют точке 1 на рис. 20. Однако одним из важнейших параметров является изменение скорости роста с течением времени. Чем выше скорость, тем сложнее контролировать этот процесс.

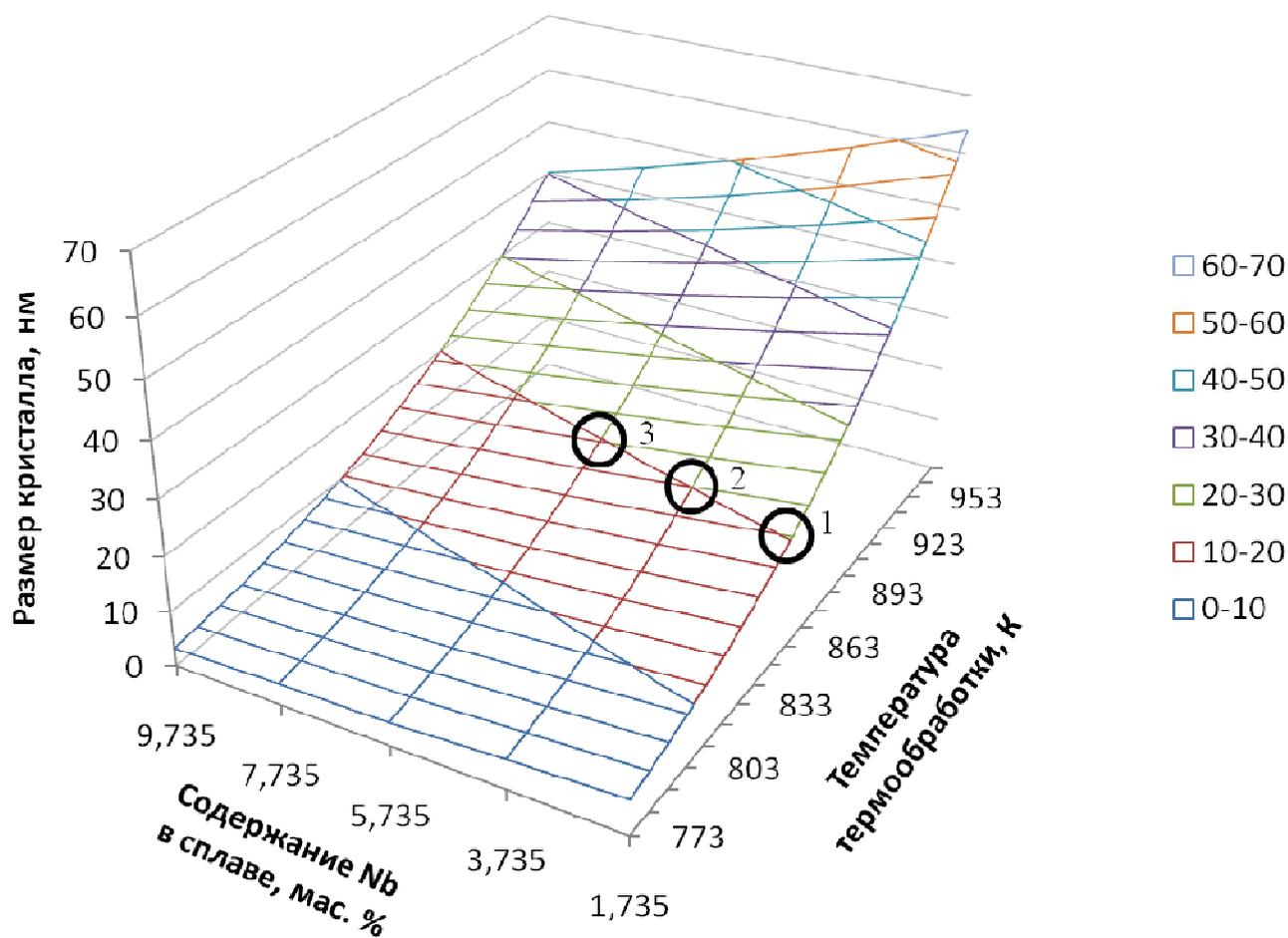


Рис. 20. Влияние содержания Nb и температуры термообработки на размер кристалла после часовой выдержки

Изменение скорости роста кристалла во времени в каждом из трех описанных случаев показано на рис. 21. В начальный временной отрезок времени ско-

рость роста выше кристалла, содержащего 1,735 % Nb (рис. 21.), хотя температура обработки здесь минимальная. Однако уже через 5 мин скорость резко падает, оказываясь меньше, чем в сплаве, содержащем 5,735 % Nb. С течением времени скорость продолжает снижаться, в итоге оказываясь самой низкой.

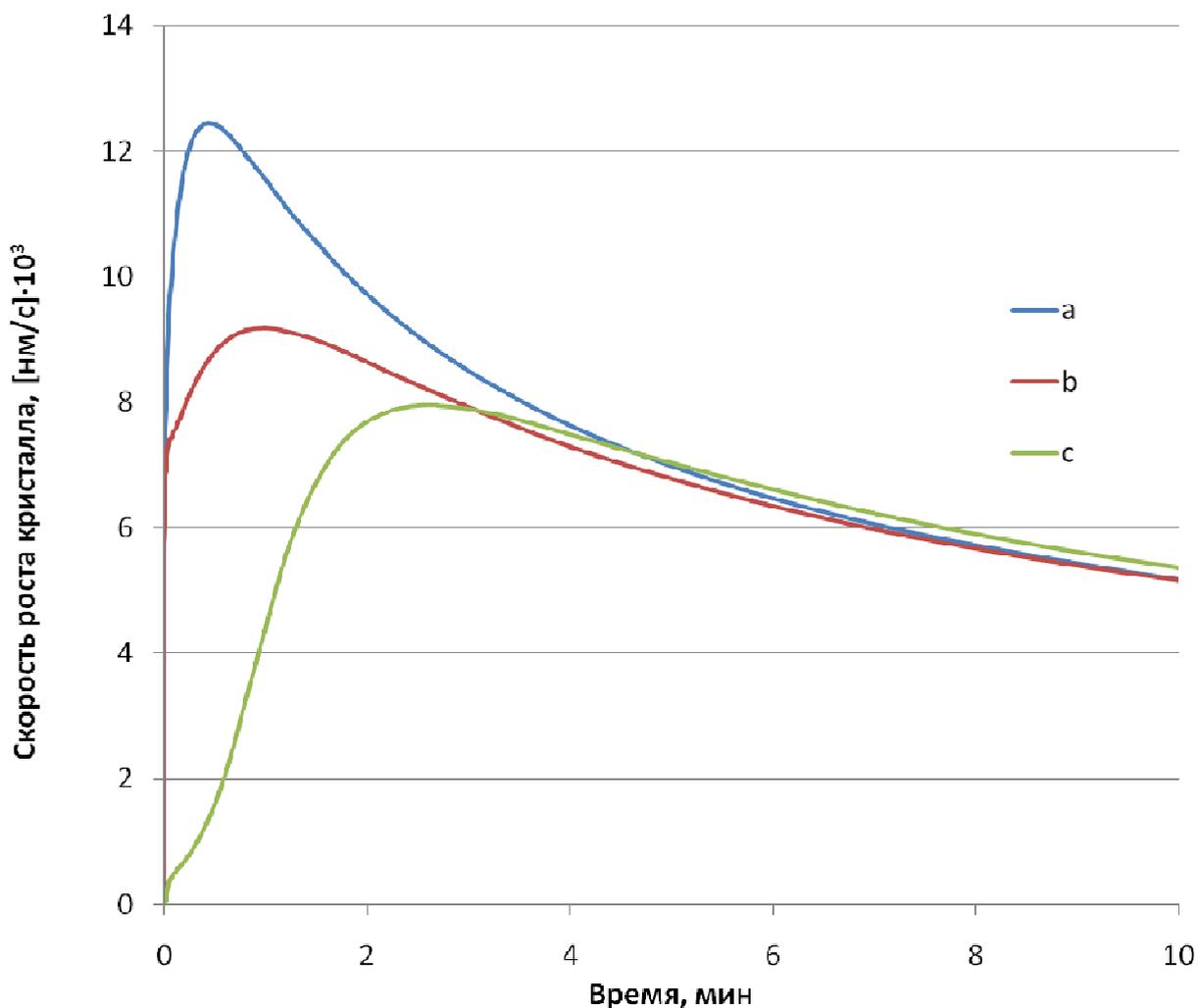


Рис. 21. Изменение скорости роста кристалла в зависимости от времени выдержки для сплавов, с различным содержанием Nb: а – 1,735 % Nb, T = 843К; б – 3,753 % Nb, T = 853 К; в – 5,753 % Nb, T = 863 К.

И хотя после часовой выдержки в каждом из трех сплавов размеры кристаллов будут практически одинаковыми (рис. 20), каждый из трех способов термообработки имеет свои особенности. При обработке сплава с 1,735 % Nb (точка 1, рис. 20) при температуре 843 К наблюдается самая высокая скорость роста, причем пик скорости смещен максимально влево (рис. 21). Учитывая, что процесс кристаллизации сопровождается значительным выделением тепла, интенсифика-

ция роста в данном случае может привести к неконтролируемому повышению температуры и нарушению режима термообработки. С этой точки зрения режим в точке 1 рис. 20 является наиболее нестабильным. И наоборот, режим в точке 3, рис. 20 из трёх представленных является наиболее равномерным, и потому наиболее предпочтительным. Выбор именно такого режима (состава сплава и температуры термообработки) в качестве оптимального подтверждается и экспериментально [31, 38, 41, 42]. В этом случае обеспечивается средний размер кристаллов порядка 20 нм, что и обеспечивает комплекс уникальных магнитных свойств сплава.

4.7. Заключение

Для решения уравнений математической модели роста наночастицы новой фазы в бесконечном пространстве совершен переход от задачи с движущейся границей к задаче с фиксированным положением границы методом выпрямления фронтов, составлена соответствующая разностная задача, разработан алгоритм ее решения и на его основе создана программа для ЭВМ.

Проведенные расчеты показали качественное соответствие полученных результатов теоретическим представлениям. В процессе роста частицы происходит перераспределение компонентов в системе. Обеспечивающие рост кристалла Fe и Si переходят из аморфной фазы в кристаллическую, в то время как малорастворимые компоненты В и Nb скапливаются возле границы. Это создает вблизи кристалла слой с низким содержанием Fe и Si, что резко замедляет скорость его роста. Поскольку скорость диффузии В значительно превышает скорость диффузии Nb, то рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла в глубь аморфной фазы.

Процесс роста кристалла можно разделить на два этапа. На первом (до 100 с), скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов через поверхность раздела кристалл – аморфная фаза. На втором (более 100 с), рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла в глубь аморфной фазы.

В начальный период роста, когда лимитирующим фактором являются процессы массопереноса на границе, повышение температуры приводит к более значительному увеличению скорости роста кристалла по сравнению с поздними этапами роста, где сдерживающим фактором является процесс отвода Nb от границы кристалла. При этом максимальное значение скорости роста смещается влево на временной шкале.

Снижение концентрации Nb в сплаве приводит к увеличению скорости роста кристаллов, а также смещению максимума влево на временной шкале, причем наиболее сильно это проявляется на первом этапе.

Моделирование процесса термической обработки сплава 5БДСР в первом температурном интервале дает удовлетворительное совпадение размера кристаллов с результатами экспериментов. Разработанная модель, и созданная на её основе компьютерная программа дают возможность прогнозирования и анализа режимов получения нанокристаллической структуры. Комбинируя выбор режима термообработки с изменением содержания Nb в сплаве, можно определить необходимые условия роста нанокристаллов в реальных процессах производства. Это может позволить заменить часть первичных дорогостоящих натуральных опытов соответствующими расчетами.

В работе изучен рост кристалла в аморфном сплаве. Предложен математический метод описания этого процесса. Составлена модель, позволяющая прогнозировать конечный размер кристалла и скорость его роста при нанокристаллизации аморфных сплавов различного состава.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучен процесс роста кристаллов α -Fe(Si) при нанокристаллизации аморфного сплава 5БДСР. Получены количественные и качественные данные, характеризующие процесс роста кристалла. Сформулированы принципы, заложенные в основу модели роста кристалла.
2. Разработана математическая модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве. Модель построена без каких-либо априорных допущений о характере процесса. Модель построена на принципах равновесной и неравновесной термодинамики, учитывает тепловые и диффузионные процессы в аморфном сплаве и растущем кристалле, тепловые и химические процессы на границе кристалл–аморфная фаза. Модель позволяет определять изменение размера кристалла во времени, температуру и концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз в любой момент времени. Модель позволяет проводить расчеты при изменяющейся по заданному закону температуре аморфной фазы. Создана компьютерная программа, позволяющая выполнять необходимые расчеты.
3. Проведенные расчеты показали, что в процессе роста частицы происходит перераспределение компонентов в системе. Обеспечивающие рост кристалла Fe и Si переходят из аморфной фазы в кристаллическую, в то время как малорастворимые компоненты В и Nb скапливаются возле границы. Это создает вблизи кристалла слой с низким содержанием Fe и Si, что резко замедляет скорость его роста. Поскольку скорость диффузии В значительно превышает скорость диффузии Nb, то рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла в глубь аморфной фазы.
4. Процесс роста кристалла можно разделить на два этапа. На первом, скорость роста определяется скоростью массопереноса компонентов через по-

верхность раздела кристалл – аморфная фаза. На втором, рост кристалла лимитирует процесс отвода Nb от границы кристалла в глубь аморфной фазы.

5. Моделирование процесса термической обработки сплава 5БДСР в первом температурном интервале дает удовлетворительное совпадение размера кристаллов с результатами экспериментов. Разработанная модель и созданная на её основе компьютерная программа дают возможность прогнозирования и анализа режимов получения нанокристаллической структуры. Комбинируя выбор режима термообработки с изменением содержания Nb в сплаве, можно определить необходимые условия роста нанокристаллов в реальных процессах производства. Это может позволить заменить часть первичных дорогостоящих натурных опытов соответствующими расчетами.

Библиографический список

1. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe - based soft magnet alloys composed of ultrafine grain structure. - J. Appl. Phys., 1988, v. 64, N 10, pp. 6044 - 6046.
2. Yoshizawa Y., Yamauchi K. Fe - Based Soft Magnet Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure. - Mat. Trans., JIM, 1990, v.31, N4, pp. 307-314.
3. Köster U., Schünemann U., Blank Nanocrystalline materials by crystallization of metall - metalloid glasses. - Mat.Sci. a. Eng., 1991, A133, pp. 611 -615.
4. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. - М.: Металлургия, 1989, 496 с.
5. Knobel M., R. Sato Turtelli, Reichenberg H.R. Compositional evolution and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$. - J. Appl. Phys., 1992, v. 71, N 12, pp. 6008 - 6012.
6. Рошин В.Е., Рошин А.В. Основы производства нанокристаллических и аморфных металлов. Челябинск, Изд. центр ЮУрГУ, 2009, 168 с.
7. Гойхенберг Ю.Н., Рошин В.Е., Ильин С.И. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации.- Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия, 2011, № 14 (231), С. 24-28.
8. Жалнин Б.В., Кекало И.Б., Скаков Ю.А., Шелехов Е.В. Фазовые превращения и изменения магнитных характеристик в процессе формирования нанокристаллического состояния в аморфном сплаве на основе железа. - ФММ; 1995, т. 79, вып. 5, с. 94 - 106.
9. Yoshizawa Y., Yamauchi K. Magnetic properties of Fe - Cu - M - Si - B (M = Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys. - Mat. Sci. Eng., 1991, A133, pp. 176-179.
10. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Глазер А.А. и др. Влияние предварительной деформации и низкотемпературного отжига на размер нанокристаллов сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, полученных при кристаллизации аморфных лент. — ФММ, 1993, т. 76, N 5, с. 171 — 173.
11. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г. Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$. I. Структура. - ФММ, 1996, т. 82, N 5, с. 163 - 171.
12. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Мышляев М.М. Строение нанофаз и границ раздела в нанокристаллическом многофазном сплаве $Fe_{73,5}Ni_{0,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ и в нанокристаллической меди. - ФММ, 1997, т. 83, N5, с. 73-79.

13. Калошкин С.Д. Термодинамика и кинетика превращений неравновесных металлических материалов с аморфной и нанокристаллической структурой. Автореферат докторской диссертации. - М.: МИСиС, 1998, 39с.
14. Yoshizawa Y., Ohta M. Magnetic properties of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2009. – Т. 144. – №. 1. – С. 012071.
15. Chen Y. M. et al. Three-dimensional atom probe study of Fe–B-based nanocrystalline soft magnetic materials //Acta Materialia. – 2009. – Т. 57. – №. 15. – С. 4463-4472.
16. Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитомягкие материалы //М.: МИСиС. – 2000.
17. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция //М.: МИСиС. – 2006.
18. Budurov S. et al. Influence of copper additions on the crystallization of amorphous Fe - B - Si alloys. - Mater. Sci. and Eng. - 1988, v. 97, p. 361-364.
19. Kataoka N., Inoue A., Masumoto T. Effect of Additional Cu Element on Structure and Crystallization Behavior of Amorphous Fe - Nb - Si - B Alloys. - Japn. J. Appl. Phys., 1989, v. 28, N 10, pp. L1820 – L1823.
20. Müller M., Mattern N., Illgen L. The Influence of the Si/B Content on the Microstructure and on the Magnetic Properties of Magnetically Soft Nanocrystalline FeBSi - CuNb Alloys. - Zs. Metallkunde, 1991, v.82, N 12, pp. 895-901.
21. Müller M., Mattern N., Illgen L. The Influence of different Cu/Nb contents on the structure and on the magnetic properties in nanocrystalline FeBSi base alloys. - J. Magn. a. Magn. Mater., 1992, v.112, pp. 263-268.
22. Kim S. H. et al. Local Structure Changes around Cu Atoms in the Early Stage of Nanocrystalline Formation of Amorphous $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ //Japanese Journal of Applied Physics Supplement. – 1993. – Т. 32. – С. 676-678.
23. Ayers J. D. et al. On the formation of nanocrystals in the soft magnetic alloy $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ //Acta materialia. – 1998. – Т. 46. – №. 6. – С. 1861-1874.
24. Hono K. et al. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ amorphous alloy //Acta materialia. – 1999. – Т. 47. – №. 3. – С. 997-1006.
25. Ohta M., Yoshizawa Y. Improvement of Soft Magnetic Properties in $(Fe_{0.85}B_{0.15})_{100-x}Cu_x$ Melt-Spun Alloys //Materials transactions. – 2007. – Т. 48. – №. 9. – С. 2378.
26. Ohta M., Yoshizawa Y. Cu addition effect on soft magnetic properties in Fe–Si–B alloy system //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103. – №. 7. – С. 07E722-07E722-3.

27. Mattern N., Danzig A., Müller M. Effect of Cu and Nb on crystallization and magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ alloys //Materials Science and Engineering: A. – 1995. – Т. 194. – №. 1. – С. 77-85.
28. Fujinami M., Hashiguchi Y., Yamamoto T. Crystalline Transformations in Amorphous $\text{Fe}_{71.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ Alloy. - Japn. J. Appl. Phys., 1990, v. 29, N 3, pp. L477 - L480.
29. Noh T. H. et al. Relationship between crystallization process and magnetic properties of Fe-(Cu-Nb)-Si-B amorphous alloys //Journal of Applied Physics. – 1990. – Т. 67. – №. 9. – С. 5568-5570.
30. Hono K., Hiraga K., Wang O., Inoue A., Sakurai T. Microstructures of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material investigated by APFIM and HRTEM. - Surface Science, 1992, v. 266, pp. 385-390.
31. Naohara T. The role of Nb in the nanocrystallization of amorphous Fe–Si–B–Nb alloys //Acta materialia. – 1998. – Т. 46. – №. 2. – С. 397-404.
32. Kurlyandskaya G. V. et al. The influence of field-and stress-induced magnetic anisotropy on the magnetoimpedance in nanocrystalline FeCuNbSiB alloys //Journal of applied physics. – 1998. – Т. 83. – №. 11. – С. 6581-6583.
33. Lukshina V. A. et al. Nanocrystalline alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, its structure and magnetic properties: II. Thermal stability of induced magnetic anisotropy //Physics of metals and metallography. – 2002. – Т. 93. – №. 6. – С. 536-543.
34. Ohta M. Effect of heating rate on soft magnetic properties in nanocrystalline $\text{Fe}_{80.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{82}\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{Si}_4\text{B}_{12}$ alloys //Applied physics express. – 2009. – Т. 2. – №. 2. – С. 3005.
35. Потапов А.П. Физическое обоснование и реализация методов направленного воздействия на функциональные свойства магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов //Диссер. на соиск. уч. степени д-ра физ. мат. наук. – 2008.
36. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials //Acta Materialia. – 2013. – Т. 61. – №. 3. – С. 718-734.
37. Ohta M., Yoshizawa Y. Recent progress in high Bs Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Т. 44. – №. 6. – С. 064004.
38. Herzer G., Marsilius M., Polak C. Temperature dependence of creep induced anisotropy in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys //Journal of the Korean Physical Society. – 2013. – Т. 62. – №. 10. – С. 1465-1468.
39. Noskova N. I., Shulika V. V., Potapov A. P. Nanocrystalline alloys with high magnetic properties and high temperature stability //Functional materials. – 2010. – Т. 17. – №. 2. – С. 1-6.

40. Ohnuma M. et al. Stress-induced magnetic and structural anisotropy of nanocrystalline Fe-based alloys //Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 108. – №. 9. – С. 093927-093927-5.
41. Ershov N. V. et al. Relaxation of the state with induced transverse magnetic anisotropy in the soft magnetic nanocrystalline alloy $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3B_9Cu_1$ //Physics of the Solid State. – 2012. – Т. 54. – №. 9. – С. 1817-1826.
42. Шурыгина Н. А. и др. Влияние нанокристаллизации на механические и магнитные свойства сплава типа FINEMET ($Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$) //Известия. – 2012. – Т. 76. – №. 1.
43. Mehrer H. (ed.). Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. – Springer, 2007. – Т. 155.
44. Ohta M., Yoshizawa Y. Magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{82.65}Cu_{1.35}Si_xB_{16-x}$ alloys ($x= 0-7$) //Applied Physics Letters. – 2007. – Т. 91. – №. 6. – С. 062517-062517-3.
45. Shulika V. V., Potapov A. P., Noskova N. I. Magnetic properties and time-temperature stability of properties of on iron-and cobalt-based amorphous and nanocrystalline alloys with a destabilized domain structure //The Physics of Metals and Metallography. – 2007. – Т. 104. – №. 3. – С. 228-231.
46. Dmitrieva N. V. et al. Fe-and co-based nanocrystalline soft magnetic alloys modified with Hf, Mo, and Zr: Magnetic properties, thermal stability, and structure. Alloys $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$ and $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{88}Hf_7B_4Cu_1$ //The Physics of Metals and Metallography. – 2013. – Т. 114. – №. 2. – С. 129-137.
47. Lukshina V. A. et al. Stress-induced magnetic anisotropy in Fe-based nanocrystalline alloy with addition of 1–5at.% Cr //Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Т. 536. – С. S374-S376.
48. Elliot J. F., Gleiser M., Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking, vol. II //Adison and Wesley Publishers. – 1963.
49. Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. - М.: Metallurgy, 1972, - 400с.
50. Зайт В. Диффузия в металлах. - М.: Иностранная литература, 1958, - 382с.
51. Арсентьев П.П., Коледов Л.А.. Металлические расплавы и их свойства. М.: Metallurgy, 1976.
52. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. - М.: Metallurgy, 1989. -384с.
53. Свойства элементов: Справ. изд. // под ред. Дрица М.Е. - М.: Metallurgy, 1989. - 672с.
54. Самарский А.А., Карамзин Ю.Н. Разностные уравнения. - М.: Знание, 1978

55. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск: Наука, 1966.-510с.
56. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. -М.:Наука, 1976. -584 с. (Ландау Л.Д.,Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: В 10т.; Т.5).
57. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. - М.: Наука, 1989. -432с.
58. Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные методы решения задач газовой динамики. - М.: Наука, 1980.
59. Кузнецов, В.Д. Кристаллы и кристаллизация / В.Д. Кузнецов. – М.: Гостехиздат, 1953. – 412 с.
60. Козлова, О.Г. Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова. – М.: МГУ, 1980. – 357 с.
61. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
62. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М.: Металлургия 1972. – 480 с.
63. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
64. Петров, Т.Г. Выращивание кристаллов из растворов / Т.Г. Петров, Е.Б. Трейвус, Ю.О. Пунин. – Л.: Недра, 1983. – 200 с.
65. Темкин, Д.Е. Особенности роста кристаллов сплава с большими скоростями / Д.Е. Темкин // Рост кристаллов. Т. 11. – Ереван: 1975. – С. 327–337.
66. Бренер, Е.А. Кинетика нормального роста упорядочивающегося кристалла / Е.А. Бренер, Д.Е. Темкин // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – №1. – С. 18–26.
67. Темкин, Д.Е. О краевых условиях при описании диффузионных фазовых превращений в сплавах / Д.Е. Темкин // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – №3. – С. 473–478.
68. Адамов, И.В. Учет диффузии в твердой фазе в расчетах химической неоднородности при кристаллизации / И.В. Адамов, Н.П. Свинолобов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1979. – №5. – С. 143–146.
69. Шевелев, В.В. Аналитический расчет времени лимитируемого диффузией растворения сферических частиц второй фазы / В.В. Шевелев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1988. – №6. – С. 57–60.
70. Мейрманов, А.М. Задача Стефана / А.М. Мейрманов. – Новосибирск: Наука. – 1986. – 240 с.
71. Любов, Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах / Б.Я. Любов – М.: Наука, – 1975. – 256 с.

72. Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я. Любов – М.: Наука, 1981. – 296 с.
73. Авдонин, Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин. – Рига: Зинатне, 1980. – 180 с.
74. Дерягин, Б.В. К вопросу о пассивации конденсационного роста крупных капель / Б.В. Дерягин, Ю.С. Кургин // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 216, – №5. – С. 1087–1090.
75. Соболев, В.В. Процессы массопереноса при росте дендритов в затвердевающем бинарном сплаве / В.В. Соболев, Н.А. Нестеров // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1984. – №3. – С. 45–49.
76. Джексон, К.А. Моделирование процессов роста кристаллов на ЭВМ / К.А. Джексон // Рост кристаллов. – Т. 11. – Ереван, 1975. – С. 116–131.
77. Колодкин, В.М. Моделирование роста грани бинарного монокристалла при конечном коэффициенте диффузии в расплаве / В.М. Колодкин, В.Т. Борисов // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 237. – №2. – С. 379–382.
78. Черепанова, Т.А. Кинетика кристаллизации многокомпонентных сплавов / Т.А. Черепанова // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 238. – №1. – С. 162–165.
79. Баре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Баре. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
80. Горбачев, В.А. Зародышеобразование в процессах восстановления окислов / В.А. Горбачев. – М.: Наука, 1985. – 136 с.
81. Гегузин, Я.Е. Влияние малых давлений на кинетику диффузионного роста слоя химических соединений / Я.Е. Гегузин, В.И. Кибец, Т. Вербер // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 222. – №6. – С. 1326–1328.
82. Рузайкин, М.П. Влияние гомогенных химических реакций на скорость роста кристаллов в диффузионном режиме / М.П. Рузайкин // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. – №2. – С. 368–374.
83. Данелия, Е.П. Влияние растворимости образующихся оксидов на рост гетерофазной зоны в сплавах при их внутреннем окислении / Е.П. Данелия, А.С. Штейнберг // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 282. – №1. – С. 96–99.
84. Любов, Б.Я. О влиянии поверхностного натяжения на кинетику лимитируемого диффузией растворения сферического выделения иной фазы / Б.Я. Любов, В.В. Шевелев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – №4. – С. 164–170.
85. Черепанов, А.Н. О неравномерном росте зародыша кристалла в переохлажденном расплаве / А.Н. Черепанов, В.Н. Попов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1988. – №1. – С. 55–60.
86. Темкин, Д.Е. Кинетические условия на фронте роста смешанного кристалла / Д.Е. Темкин // Рост кристаллов. – Т. 13. – М.: Наука, 1990. – С. 134–142.

87. Двайер, О. Теплообмен при кипении жидких металлов / О. Двайер. – М.: Мир, 1980. – 518 с.
88. Несис, Е.И. Кипение жидкостей / Е.И. Несис. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
89. Гидродинамика межфазных поверхностей. Сб. статей 1979 – 1981 гг.: Пер. с англ. / Сост. Ю.А. Буевич, Л.М. Рабинович. – М.: Мир, 1984. – 210 с.
90. Дрозин А.Д. Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 1. Термодинамика зарождения. //Расплавы. -1990. -№ 2. С.97-103.
91. Дрозин А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 2. Равновесные концентрации зародышей. //Расплавы. - 1990. -№3. -С. 116-120.
92. Дрозин А.Д., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 3.Вероятности переходных процессов. //Расплавы. -1990. -№ 5. С.8-14.
93. Дрозин А.Д., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 4. Интенсивность образования зародышей. //Расплавы. -1990. -№ 6. С.78-83.
94. Дрозин А.Д. Теоретический анализ образования неметаллических включений в жидком металле. //Изв. АН СССР. Металлы. -№ 6. -С.19-22.
95. Дрозин А.Д. Химические потенциалы компонентов малых тел. //Расплавы. - 1990.-№4. -С.65-69.
96. Дрозин А.Д. Образование продуктов гетерогенных химических реакций сложного состава в процессе раскисления стали. //Диссер. на соиск. уч. степени доктора технических наук. – 1990.
97. Дрозин А.Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография / А.Д. Дрозин. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 56 с.
98. Nowee S. M., Abbas A., Romagnoli J. A. Optimization in seeded cooling crystallization: A parameter estimation and dynamic optimization study //Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2007. – Т. 46. – №. 11. – С. 1096-1106.
99. Qamar, Sh. Numerical solution of population balance equations for nucleation, growth and aggregation processes / Sh. Qamar, G. Warnecke // Computers & Chemical Engineering. – 2007. – V. 31. – I. 12. – P. 1576–1589
100. Tana, L. Modeling the growth and interaction of multiple dendrites in solidification using a level set method / L. Tana, N. Zabaras // Journal of Computational Physics. – 2007. – V. 226. – I. 1. – P. 131–155
101. Мирошниченко И.С.. Закалка из жидкого состояния. - М.: Metallurgy, 1982, -168с.

102. Чалмерс Б. Теория затвердевания. - М.: Металлургия, 1968, -288с.
- 103.Шоршоров М.Х., Онучин Л.Г.. Количественная оценка критических условий охлаждения при получении аморфных металлов сверхбыстрой закалкой из жидкого состояния. //Металлофизика.-1989. -Т.18, №5. - С.93.
- 104.Шоршоров М.Х., Куприн А.П., Новакова А.А., Сидорова Г.В., Сиротинина Г.А., Харатьян С.И. Определение критических условий охлаждения расплава Fe₈₃B₁₇ при сверхбыстрой закалке в аморфное состояние. //Физика металлов и металловедение.-1990. -№9. - С.131.
- 105.Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов. //Изв. АН СССР. Сер. Мат. - 1987.- №3. - С.355-358.
- 106.Салли И.В.. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. - Киев: Наукова думка, 1972, -136с.
- 107.Харьков Е.И., Цареградская Т.Л. Теоретический анализ процесса аморфизации сплавов системы Fe-B. //Металлофизика.-1992. -14, №8. - С.42.
- 108.Харьков Е.И., Лысов В. И., Федоров В.Е., Цареградская Т.Л., Турков О.В. Теоретическое и экспериментальное исследование кинетики фазообразования в аморфных сплавах. //Металлофизика.-1996. -18, №10. - С.4.
- 109.Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е., Руденко А.Г. Кинетика нуклеации и кристаллизации в системе Fe - В. //Журнал физической химии.-1997. -71, №3. - С.429.
- 110.Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. - М.: Металлургия, 1969, -264с.
111. Самарский А.А. Теория разностных схем. - М.: Наука, 1989, -616с.
- 112.Будак Б.М., Гольдман Н.Л., Успенский А.Б. Разностная схема с выпрямлением фронтов для решения многофронтных задач типа Стефана //Докл АН СССР. - 1966. -Т.167, №4. -С.735-738.
- 113.Никитенко Н.И. Теория тепломассопереноса. - Киев: Наукова думка, 1983, - 352с.
- 114.Никитенко Н.И. Исследование процессов тепло- и массообмена методом секток. - Киев: Наукова думка, 1978, -213с.
- 115.Дудоров М.В. Моделирование процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава. //Диссер. на соиск. уч. степени кандидата физ.-мат. наук. – 1999.
- 116.Boettinger W. J. et al. Phase-Field Simulation of Solidification 1 //Annual review of materials research. – 2002. – Т. 32. – №. 1. – С. 163-194.
- 117.Faupel F. et al. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts //Reviews of Modern Physics. – 2003. – Т. 75. – №. 1. – С. 237. D3. J.C.

118. Baker J. C., Gahn J. W. Solute trapping by rapid solidification // *Acta Metallurgica*. – 1969. – Т. 17. – №. 5. – С. 575-578.
119. Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлаждённых расплавов // М.-Ижевск: НИЦ. – 2010.
120. Aziz M. J. Model for solute redistribution during rapid solidification // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Т. 53. – №. 2. – С. 1158-1168.
121. Stinner B., Nestler B., Garcke H. A diffuse interface model for alloys with multiple components and phases // *SIAM Journal on Applied Mathematics*. – 2004. – Т. 64. – №. 3. – С. 775-799.
122. Де Грот, С. Неравновесная термодинамика / С. Де Грот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
123. Хазе, Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хазе. – М.: Мир, 1966. – 544 с.
124. Дьярмати, И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы / И. Дьярмати. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
125. Булатов, Н.К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н.К. Булатов, А.Б. Лундин. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
126. Валандер, С.В. Лекции по гидроаэромеханике / С.В. Валандер. – Л.: ЛГУ, 1978. – 296 с.
127. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: ИЛ., 1963. – 292 с.
128. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1970. – 720 с.
129. Фихтенгольц, Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления: В 3 т. – М.: Наука, 1969. – Т.3. – 656 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Некоторые математические соотношения

1. Для любого дифференцируемого вектора \bar{a} и любой дифференцируемой скалярной величины y справедливо соотношение [128]:

$$\operatorname{div}(y\bar{a}) = y \operatorname{div} \bar{a} + \bar{a} \cdot \overline{\operatorname{grad} y}. \quad (\text{П1.1})$$

2. Для любой скалярной величины y , являющейся функцией эйлеровых координат и времени, полная и частная производные по времени связаны соотношением [126]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad} y}, \quad (\text{П1.2})$$

где \bar{w} – скорость соответствующей материальной точки среды.

3. Для произвольной дифференцируемой локальной скалярной величины y , относящейся к среде без источников и стоков массы, справедливо соотношение [122]:

$$\rho \frac{dy}{dt} = \frac{\partial(y\rho)}{\partial t} + \operatorname{div}(y\rho\bar{w}), \quad (\text{П1.3})$$

где ρ – локальная плотность среды.

4. Для любой непрерывно дифференцируемой векторной функции \bar{a} , определенной в односвязной области \mathcal{V} , ограниченной гладкой поверхностью \mathcal{F} , справедлива формула Остроградского–Гаусса – [129]:

$$\int_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \bar{a} dV = \int_{\mathcal{F}} \bar{a} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}} dF, \quad (\text{П1.4})$$

где $\bar{n}_{\mathcal{F}}$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности \mathcal{F} .

5. Для интеграла от непрерывно дифференцируемой локальной функции y по области \mathcal{V} с движущейся границей \mathcal{F} справедливо соотношение [126]:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} y dV = \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial y}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{F}} y \bar{w}_{\mathcal{F}} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}} dF, \quad (\text{П1.5})$$

где $\bar{w}_{\mathcal{F}}$ – скорость перемещения границы.

6. Если поле вектора \bar{a} обладает сферической симметрией, то в сферической системе координат [128]

$$\operatorname{div} \bar{a} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 a)}{\partial r}, \quad (\text{П1.6})$$

где r – полярный радиус, a – проекция вектора \bar{a} на радиус-вектор \bar{r} .

7. Если поле вектора скалярной величины y обладает сферической симметрией, то в сферической системе координат [128]

$$\overline{\operatorname{grad} y} = \frac{\partial y}{\partial r} \bar{r}^0, \quad (\text{П1.7})$$

$$\Delta y = \operatorname{div}(\overline{\operatorname{grad} y}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y}{\partial r} \right), \quad (\text{П1.8})$$

где \bar{r}^0 – орт радиус-вектора \bar{r} .

Однородные функции

Функция $f(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s)$ называется однородной функцией k -ой степени переменных x_1, \dots, x_l , если для любого числа λ выполняется соотношение

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_l, y_1, \dots, y_s) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s). \quad (\text{П2.1})$$

Согласно теореме Эйлера [55], такая функция удовлетворяет соотношению

$$k f(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s) = \sum_{i=1}^l x_i \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s). \quad (\text{П2.2})$$

Использование этой теоремы в термодинамике основано на том, что экстенсивные функции f_3 параметров состояния системы (внутренняя энергия, энтропия, свободная энергия Гиббса, объем и т.п.) являются однородными функциями первой степени экстенсивных параметров состояния системы [55]. Следовательно, для таких функций $k = 1$ и (П2.10) можно записать в виде

$$f_3(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s) = \sum_{i=1}^l x_i \frac{\partial}{\partial x_i} f_3(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s), \quad (\text{П2.3})$$

где x_1, \dots, x_l – экстенсивные параметры состояния системы (массы компонентов, объем и т.п.), а y_1, \dots, y_s – интенсивные параметры (температура, давление и т.п.). Интенсивные функции f_n параметров состояния системы (химические потенциалы компонентов, парциальные величины и т.п.) являются однородными функциями нулевой степени экстенсивных параметров состояния системы [55]. Следовательно, для таких функций $k = 0$ и (П2.10) можно записать в виде

$$\sum_{i=1}^l x_i \frac{\partial}{\partial x_i} f_n(x_1, \dots, x_l, y_1, \dots, y_s) = 0. \quad (\text{П2.4})$$

3. Баланс внутренней энергии

3.1. Некоторые вспомогательные соотношения

Выведем ряд соотношений равновесной термодинамики, которые пригодятся нам в дальнейшем. Рассмотрим абстрактную гомофазную равновесную термодинамическую систему, состоящую из k компонентов. Независимыми переменными, описывающими состояние системы, будем считать температуру T , давление P и массы компонентов m_1, \dots, m_k . Так как энтальпия системы H , её внутренняя энергия U и объём V связаны соотношениями

$$H = U + PV, \quad (\text{П.3.1})$$

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^k \frac{\partial H}{\partial m_i} dm_i, \quad (\text{П.3.2})$$

то с учётом первого закона термодинамики энтропия S системы определяется соотношением

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(dU + PdV) = \frac{1}{T}(dH - VdP) = \frac{1}{T} \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V \right) dP + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \frac{\partial H}{\partial m_i} dm_i$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V \right). \quad (\text{П.3.3})$$

С другой стороны, из выражения дифференциала свободной энергии Гиббса G системы,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i,$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента, следует

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V \quad \text{и} \quad \frac{\partial S}{\partial P} = -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = -\frac{\partial V}{\partial T}.$$

Сравнивая это выражение с (П.3.3), получим

$$\frac{\partial H}{\partial P} = V - T \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (\text{П.3.4})$$

Вводя термодинамический коэффициент расширяемости

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{П.3.5})$$

это соотношение можно записать в виде

$$\frac{\partial H}{\partial P} = V(1 - T\alpha_p). \quad (\text{П.3.6})$$

Учтя ещё, что

$$\frac{\partial H}{\partial T} = C_p, \quad (\text{П.3.7})$$

где C_p – теплоёмкость системы при постоянном давлении, запишем (П.3.2) в виде

$$dH = C_p dT + V(1 - T\alpha_p) dP + \sum_{i=1}^k h_i dm_i, \quad (\text{П.3.8})$$

где h_i – парциальная энтальпия i -го компонента

$$h_i = \frac{\partial H}{\partial m_i}. \quad (\text{П.3.9})$$

Пусть m – масса системы и

$$h = \frac{H}{m}, \quad c_p = \frac{C_p}{m}, \quad v = \frac{V}{m} \quad (\text{П.3.10})$$

– соответственно удельная энтальпия, удельная теплоёмкость при постоянном давлении и удельный объём системы. Подставляя в (П.3.8) вместо H, C_p, V вытекающие из (П.3.10) выражения, получим

$$d(mh) = mc_p dT + mv(1 - T\alpha_p)dP + \sum_{i=1}^k h_i d(mc_i)$$

или

$$m \left[dh - c_p dT - v(1 - T\alpha_p)dP - \sum_{i=1}^k h_i dc_i \right] + \left[h - \sum_{i=1}^k h_i c_i \right] dm = 0. \quad (\text{П.3.11})$$

Так как энтальпия H является экстенсивной величиной, то есть однородной функцией [55] первой степени своих экстенсивных аргументов m_1, \dots, m_k , то соответствии с (П.2.3)

$$H = \sum_{i=1}^k h_i m_i.$$

Деля это равенство на m , найдём

$$h = \sum_{i=1}^k h_i c_i. \quad (\text{П.3.12})$$

Из (П.3.11) с учётом (П.3.12) получим

$$dh = c_p dT + v(1 - T\alpha_p)dP + \sum_{i=1}^k h_i dc_i. \quad (\text{П.3.13})$$

В (П.3.13) не все концентрации c_i являются независимыми величинами, так как связаны соотношением (П.1.14). Выражая из него c_k :

$$c_k = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} c_i, \quad (\text{П.3.14})$$

получим

$$\sum_{i=1}^k h_i dc_i = \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k) dc_i, \quad (\text{П.3.15})$$

$$dh = c_p dT + v(1 - T\alpha_p)dP + \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k) dc_i. \quad (\text{П.3.16})$$

Заметим, что аналогично (П.3.12) удельная теплоёмкость c_p связана с парциальными теплоёмкостями

$$c_{pi} = \frac{\partial C_p}{\partial m_i}, \quad i = 1, \dots, k, \quad (\text{П.3.17})$$

соотношением

$$c_P = \sum_{i=1}^k c_{Pi} c_i \quad (\text{П.3.18})$$

или, с учётом (П.3.14),

$$c_P = \sum_{i=1}^{k-1} (c_{Pi} - c_{Pk}) c_i + c_{Pk}. \quad (\text{П.3.19})$$

3.2. Локальные уравнения балансов внутренней энергии

Пренебрегая вязкостью среды, локальное уравнение баланса внутренней энергии можно записать в виде [122]

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \bar{J}_u - P \operatorname{div} \bar{w}, \quad (\text{П.3.20})$$

где u – удельная внутренняя энергия, \bar{J}_u – плотность потока внутренней энергии.

Так как удельный объём v и плотность ρ связаны соотношением

$$v = 1 / \rho, \quad (\text{П.3.21})$$

то с учётом (П1.2), (3.2.1), (3.1.4), (П1.1) получим

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad} \rho} = -\operatorname{div}(\rho \bar{w}) + \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad} \rho} = -\frac{1}{v} \operatorname{div} \bar{w},$$

откуда

$$\operatorname{div} \bar{w} = -v \frac{d\rho}{dt} = -v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{v} \right) = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = \rho \frac{dv}{dt}.$$

Подставляя это выражение в (П.3.20), найдём

$$\rho \left(\frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} \right) = -\operatorname{div} \bar{J}_u.$$

Из (П.3.1), (П.3.10) следует

$$h = u + Pv, \quad (\text{П.3.22})$$

где u – удельная внутренняя энергия. С учётом (П.3.21) получим

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dP}{dt} - \operatorname{div} \bar{J}_u. \quad (\text{П.3.23})$$

Введём плотность теплового потока \bar{J}_q :

$$\bar{J}_q = \bar{J}_u - \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i. \quad (\text{П.3.24})$$

\bar{J}_q определяет перенос тепла посредством теплопроводности: из \bar{J}_u исключается перенос тепла, связанный с перемещениями масс среды. С помощью этого определения уравнение (П.3.23) можно записать в виде

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dP}{dt} - \operatorname{div} \bar{J}_q - \operatorname{div} \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i. \quad (\text{П.3.25})$$

Плотности диффузионных потоков \bar{J}_i $i = 1, \dots, k$ не являются независимыми, так как связаны соотношением (3.1.16). Выражая из него \bar{J}_k и используя (П1.1), получим

$$\operatorname{div} \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i = \operatorname{div} \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k) \bar{J}_i = \sum_{i=1}^{k-1} \left[(h_i - h_k) \operatorname{div} \bar{J}_i + \bar{J}_i \cdot \overline{\operatorname{grad}}(h_i - h_k) \right].$$

Подставляя это выражение и следующее из (П.3.16) соотношение

$$\frac{dh}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} + v(1 - T\alpha_p) \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k) \frac{dc_i}{dt}$$

в (П.3.25), с учётом (П.3.21) получим

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - T\alpha_p \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k) \rho \frac{dc_i}{dt} = -\operatorname{div} \bar{J}_q - \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k) \operatorname{div} \bar{J}_i - \sum_{i=1}^{k-1} \bar{J}_i \cdot \overline{\operatorname{grad}}(h_i - h_k). \quad (\text{П.3.26})$$

Учитывая, что из (П1.2), (3.2.3)

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = \rho \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad}} c_i = -\operatorname{div} \bar{J}_i,$$

применяя к $\frac{dT}{dt}, \frac{d\rho}{dt}$ формулу (П1.2), запишем равенство (П.3.26) в виде

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad}} T \right) - T\alpha_p \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\operatorname{grad}} P \right) = -\operatorname{div} \bar{J}_q - \sum_{i=1}^{k-1} \bar{J}_i \cdot \overline{\operatorname{grad}}(h_i - h_k). \quad (\text{П.3.27})$$

Преобразуем последний член этого равенства. Так как h и h_i ($i = 1, \dots, k$) являются функциями аргументов T, P и независимых концентраций c_1, \dots, c_{k-1} , то

$$dh_i = \frac{\partial h_i}{\partial T} dT + \frac{\partial h_i}{\partial P} dP + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial h_i}{\partial c_j} dc_j, \quad (\text{П.3.28})$$

где в соответствии с (П.3.7), (П.3.9)

$$\frac{\partial h_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial m_i} \right) = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) = \frac{\partial C_p}{\partial m_i}$$

или, с учётом (П.3.17),

$$\frac{\partial h_i}{\partial T} = c_{pi}. \quad (\text{П.3.29})$$

Аналогично, в соответствии с (П.3.4), (П.3.9),

$$\frac{\partial h_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial m_i} \right) = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{\partial V}{\partial m_i} - T \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = v_i - T \frac{\partial v_i}{\partial T},$$

где V_i – парциальный объём i -го компонента. Введя обозначение

$$\alpha_{pi} = \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{П.3.30})$$

получим

$$\frac{\partial h_i}{\partial P} = v_i (1 - T\alpha_{pi}). \quad (\text{П.3.31})$$

Используя (П.3.29), (П.3.31), выражение (П.3.28) можно представить в виде

$$dh_i = c_{pi} dT + v_i (1 - T\alpha_{pi}) dP + \sum_{j=1}^{k-1} h_{ij} dc_j,$$

где

$$h_{ij} = \frac{\partial h_i}{\partial c_j}, (i=1, \dots, k; j=1, \dots, k-1). \quad (\text{П.3.32})$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \overline{\text{grad}} h_i &= \frac{\partial h_i}{\partial T} \overline{\text{grad}} T + \frac{\partial h_i}{\partial P} \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial h_i}{\partial c_j} \overline{\text{grad}} c_j = \\ &= c_{Pi} \overline{\text{grad}} T + v_i (1 - T \alpha_{Pi}) \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} h_{ij} \overline{\text{grad}} c_j. \end{aligned}$$

Используя это выражение в (П.3.27), получим

$$\begin{aligned} \rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} &= T \alpha_P \frac{\partial P}{\partial t} - c_P \rho \bar{w} \cdot \overline{\text{grad}} T + T \alpha_P \bar{w} \cdot \overline{\text{grad}} P - \text{div} \bar{J}_q - \sum_{i=1}^{k-1} \left[(c_{Pi} - c_{Pk}) \overline{\text{grad}} T + \right. \\ &\left. + [v_i - v_k - T(v_i \alpha_{Pi} - v_k \alpha_{Pk})] \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} (h_{ij} - h_{kj}) \overline{\text{grad}} c_j \right] \cdot \bar{J}_i. \end{aligned} \quad (\text{П.3.33})$$

3.3. Глобальное уравнение баланса внутренней энергии

С помощью (П.3.21), (П.3.22) найдём, что внутренняя энергия фазы Υ ($\Upsilon = \Phi, \Psi$) определяется выражением

$$U^\Upsilon = \int_{v^\Upsilon} \rho u dV = \int_{v^\Upsilon} \rho (h - Pv) dV = \int_{v^\Upsilon} (\rho h - P) dV.$$

Скорость изменения U^Υ в соответствии с (П1.5) равна

$$\frac{dU^\Upsilon}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{v^\Upsilon} (\rho h - P) dV = \int_{v^\Upsilon} \left[\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} \right] dV + \int_{\mathcal{F}^\Upsilon} (\rho h - P) \bar{w}_{\mathcal{F}^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Upsilon} dF. \quad (\text{П.3.34})$$

Применяя последовательно (П1.2), (3.2.1), (3.1.4), (П3.23), (П1.1), (П1.2), (3.2.13), (П3.24), (3.1.4), (П3.12), (3.1.3), (3.1.6), (3.1.5), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} &= \rho \frac{\partial h}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho \left(\frac{dh}{dt} - \bar{w} \cdot \overline{\text{grad}} h \right) - h \text{div} \bar{J}^0 = \rho \frac{dh}{dt} - \bar{J}^0 \cdot \overline{\text{grad}} h - h \text{div} \bar{J}^0 = \\ &= \frac{dP}{dt} - \text{div} \bar{J}_u - \text{div}(\bar{J}^0 h) = \frac{\partial P}{\partial t} + \bar{w} \cdot \overline{\text{grad}} P - \text{div}(\bar{J}_u + \bar{J}^0 h) = \frac{\partial P}{\partial t} - \rho \bar{w} \frac{d\bar{w}}{dt} - \\ &- \text{div} \left(\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i + \sum_{i=1}^k \rho \bar{w} h_i c_i \right) = \frac{\partial P}{\partial t} - \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{w}^2}{2} \right) - \text{div} \left(\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k h_i (\bar{J}_i + \rho_i \bar{w}) \right) = \\ &= \frac{\partial P}{\partial t} - \rho \frac{de_k}{dt} - \text{div} \left(\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i^0 \right), \end{aligned}$$

где

$$e_k = \frac{\bar{w}^2}{2} \quad (\text{П.3.35})$$

– удельная кинетическая энергия фазы Υ . Подставим полученное выражение в (П.3.34):

$$\frac{dU^Y}{dt} = - \int_{v^Y} \left[\rho \frac{de_k}{dt} + \operatorname{div} \left(\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k h_i J_i^0 \right) \right] dV + \int_{\mathcal{F}^Y} (\rho h - P) \bar{w}_{\mathcal{F}^Y} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^Y} dF.$$

Применяя (П1.4), получим

$$\frac{dU^Y}{dt} = - \int_{v^Y} \rho \frac{de_k}{dt} dV - \int_{\mathcal{F}^Y} \left[\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i^0 - (\rho h - P) \bar{w}_{\mathcal{F}^Y} \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^Y} dF. \quad (\text{П.3.36})$$

Для фазы Φ с учётом (3.1.2), (3.1.7), (3.1.9) это выражение можно записать в виде

$$\frac{dU^\Phi}{dt} = - \int_{v^\Phi} \rho \frac{de_k}{dt} dV - \left[J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n h_i^\Phi J_i^{0\Phi} - (\rho^\Phi h^\Phi - P^\Phi) \frac{dR}{dt} \right] F^\Phi. \quad (\text{П.3.37})$$

Для удобства восприятия здесь явно указана фаза. Все величины в квадратных скобках относятся к поверхности раздела фаз.

Поверхность фазы Ψ состоит из \mathcal{F}^Ψ и \mathcal{F}^E . Так как на поверхности \mathcal{F}^E теплообмен отсутствует, то $\bar{J}_q^\Psi = 0$. Последовательно применяя (3.1.5), (3.1.12), (3.1.3), (П.3.12), учитывая постоянство внешнего давления на систему, получим

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{F}^E} \left[\bar{J}_q + \sum_{j=1}^m h_j \bar{J}_j^0 - (\rho h - P) \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF &= \int_{\mathcal{F}^E} \left[\sum_{j=1}^m h_j \rho_j \bar{w}_{\mathcal{F}^E} - \rho h \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF + \\ + \int_{\mathcal{F}^E} P \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF &= \int_{\mathcal{F}^E} \left[\rho \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \sum_{j=1}^m h_j c_j - \rho h \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF + P^E \int_{\mathcal{F}^E} \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF = P^E \frac{dV^E}{dt}, \end{aligned}$$

где V^E – объём всей системы. Используя (3.1.2), (3.1.9), (3.1.11), преобразуем выражение (П.3.36) применительно к фазе Ψ :

$$\begin{aligned} \frac{dU^\Psi}{dt} &= - \int_{v^\Psi} \rho \frac{de_k}{dt} dV - \int_{\mathcal{F}^\Psi} \left[\bar{J}_q + \sum_{j=1}^m h_j \bar{J}_j^0 - (\rho h - P) \bar{w}_{\mathcal{F}^\Psi} \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Psi} dF - \\ &- \int_{\mathcal{F}^E} \left[\bar{J}_q + \sum_{j=1}^m h_j J_j^0 - (\rho h - P) \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF \end{aligned}$$

или

$$\frac{dU^\Psi}{dt} = - \int_{v^\Psi} \rho \frac{de_k}{dt} dV + \left[J_q^\Psi + \sum_{j=1}^m h_j^\Psi J_j^{0\Psi} - (\rho^\Psi h^\Psi - P^\Psi) \frac{dR}{dt} \right] F^\Psi - P^E \frac{dV^E}{dt}. \quad (\text{П.3.38})$$

Из (П.3.37), (П.3.38), (3.1.10) получим, что скорость изменения внутренней энергии U^E всей системы, $U^E = U^\Phi + U^\Psi$, равна

$$\begin{aligned} \frac{dU^E}{dt} &= - \int_{v^E} \rho \frac{de_k}{dt} dV + \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{j=1}^m h_j^\Psi J_j^{0\Psi} - \sum_{i=1}^n h_i^\Phi J_i^{0\Phi} + (\rho^\Phi h^\Phi - \rho^\Psi h^\Psi) \frac{dR}{dt} - \right. \\ &\left. - (P^\Phi - P^\Psi) \frac{dR}{dt} \right] F^\Phi - P^E \frac{dV^E}{dt}. \end{aligned} \quad (\text{П.3.39})$$

Все величины в квадратных скобках относятся к поверхности $\mathcal{F}^\Phi - \mathcal{F}^\Psi$. Последовательно применяя соотношения (3.2.8), (3.2.7), (3.2.15), преобразуем выражение в квадратных скобках к виду:

$$\begin{aligned}
& J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n h_i^\Psi \left(\rho_i^\Psi \frac{dR}{dt} - M_i I_i \right) + \sum_{i=n+1}^m h_i^\Psi \rho_i^\Psi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n h_i^\Phi \left(\rho_i^\Phi \frac{dR}{dt} - M_i I_i \right) + \rho^\Phi h^\Phi \frac{dR}{dt} - \\
& - \rho^\Psi h^\Psi \frac{dR}{dt} - \frac{2\gamma}{R} \frac{dR}{dt} = J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^m h_i^\Psi \rho_i^\Psi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n h_i^\Psi M_i I_i - \sum_{i=1}^n h_i^\Phi \rho_i^\Phi \frac{dR}{dt} + \sum_{i=1}^n h_i^\Phi M_i I_i + \\
& + \rho^\Phi h^\Phi \frac{dR}{dt} - \rho^\Psi h^\Psi \frac{dR}{dt} - \frac{2\gamma}{R} \frac{dR}{dt} = J_q^\Psi - J_q^\Phi + \rho^\Psi \sum_{i=1}^m h_i^\Psi c_i^\Psi \frac{dR}{dt} - \sum_{i=1}^n h_i^\Psi M_i I_i - \\
& - \rho^\Phi \sum_{i=1}^n h_i^\Phi c_i^\Phi \frac{dR}{dt} + \sum_{i=1}^n h_i^\Phi M_i I_i + \rho^\Phi h^\Phi \frac{dR}{dt} - \rho^\Psi h^\Psi \frac{dR}{dt} - \frac{2\gamma}{R} \frac{dR}{dt} = \\
& = J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i M_i (h_i^\Phi - h_i^\Psi) + \rho^\Psi \left(\sum_{i=1}^m h_i^\Psi c_i^\Psi - h^\Psi \right) \frac{dR}{dt} - \\
& - \rho^\Phi \left(\sum_{i=1}^n h_i^\Phi c_i^\Phi - h^\Phi \right) \frac{dR}{dt} - \frac{2\gamma}{R} \frac{dR}{dt}
\end{aligned}$$

Заметим, что в соответствии с (П.3.12)

$$\sum_{i=1}^n h_i^\Phi c_i^\Phi - h^\Phi = 0, \quad \sum_{j=1}^m h_j^\Psi c_j^\Psi - h^\Psi = 0.$$

Введём обозначения:

$$\Delta H_i = M_i (h_i^\Phi - h_i^\Psi), \quad i = 1, \dots, n \tag{П.3.40}$$

В соответствии с (П.1.1) величина ΔH_i является мольной энтальпией перехода компонента \mathcal{E}_i из фазы Ψ в макрофазу Φ . С учётом всего этого соотношение (П.3.39) может быть записано в виде

$$\frac{dU^E}{dt} = - \int_{\nu^E} \rho \frac{de_k}{dt} dV + \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i - \frac{2\gamma}{R} \frac{dR}{dt} \right] F^\Phi - P^E \frac{dV^E}{dt} \tag{П.3.41}$$

Найдём скорость изменения кинетической энергии E_k системы.

Так как

$$E_k = \int_{\nu^E} \rho e_k dV,$$

то, применяя последовательно (П.1.5), (П.1.3), (П.1.4), получим

$$\begin{aligned}
\frac{dE_k^E}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{\nu^E} \rho e_k dV = \int_{\nu^E} \frac{\partial(\rho e_k)}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{F}^E} \rho e_k \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF = \\
&= \int_{\nu^E} \rho \frac{de_k}{dt} dV - \int_{\nu^E} \text{div}(\rho e_k \bar{w}) dV + \int_{\mathcal{F}^E} \rho e_k \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF = \\
&= \int_{\nu^E} \rho \frac{de_k}{dt} dV - \int_{\mathcal{F}^E} \rho e_k \bar{w} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF + \int_{\mathcal{F}^E} \rho e_k \bar{w}_{\mathcal{F}^E} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^E} dF =
\end{aligned}$$

или, учтя (3.1.12),

$$\frac{dE_k^E}{dt} = \int_{\vartheta^E} \rho \frac{de_k}{dt} dV. \quad (\text{П.3.42})$$

Таким образом, скорость изменения полной энергии системы E^E , состоящей в нашем случае из внутренней и кинетической энергий,

$$E^E = U^E + E_k^E,$$

согласно (П.3.41), (П.3.42) равна

$$\frac{dE^E}{dt} = \left(J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i - \frac{2\gamma}{R} \frac{dR}{dt} \right) F^\Phi - P^E \frac{dV^E}{dt}. \quad (\text{П.3.43})$$

За счёт изменения энергии E^E система совершает работу по увеличению площади поверхности раздела F^Φ с мощностью

$$W_\gamma = \gamma \frac{dF^\Phi}{dt} = \gamma \frac{d}{dt} (4\pi R^2) = \gamma \cdot 8\pi R \frac{dR}{dt} = \frac{2\gamma}{R} \cdot 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}$$

или

$$W_\gamma = \frac{2\gamma}{R} \cdot F^\Phi \frac{dR}{dt}, \quad (\text{П.3.44})$$

и работу по увеличению объёма V^E всей системы с мощностью

$$W_V = P^E \frac{dV^E}{dt}. \quad (\text{П.3.45})$$

Так как из закона сохранения энергии системы следует

$$\frac{dE^E}{dt} + W_\gamma + W_V = 0,$$

то, используя (П.3.43–3.45), получим

$$J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i = 0. \quad (\text{П.3.46})$$

Напомним, что плотности тепловых потоков J_q^Ψ и J_q^Φ в (П.3.46) относятся к точкам поверхности раздела фаз.

При выводе (П.3.46) мы для простоты пренебрегли поверхностными эффектами на поверхности \mathcal{F}^E , ограничивающей всю систему, считая размеры системы достаточно большими. Легко видеть, что соотношение (П.3.46) остаётся справедливым и при учёте таких эффектов.

4. Баланс энтропии

4.1. Локальные уравнения балансов энтропии

Локальное уравнение баланса энтропии имеет вид [122]

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \bar{J}_s + \sigma, \quad (\text{П.4.1})$$

где s – удельная энтропия, \bar{J}_s – плотность потока энтропии, σ – интенсивность производства энтропии (П.производство энтропии в единице объёма среды за единицу времени). В случае, когда вязкостью среды можно пренебречь и химические реакции в объёме среды отсутствуют, \bar{J}_s и σ определяются выражениями [122]

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \left[\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k (h_i - \mu_i) \bar{J}_i \right], \quad (\text{П.4.2})$$

$$\sigma = \bar{J}_q \cdot \overline{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i \cdot \left[\overline{\text{grad}} \mu_i \right]_T, \quad (\text{П.4.3})$$

где k – число компонентов в соответствующей точке фазы: $k = n$ для фазы Φ и $k = m$ для фазы Ψ , $\left[\overline{\text{grad}} \mu_i \right]_T$ – градиент химического потенциала i -го компонента, вычисленный при условии постоянства температуры.

Так как $\mu_i = \mu_i(T, P, c_1, \dots, c_{k-1})$, то

$$\left[\overline{\text{grad}} \mu_i \right]_T = \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \overline{\text{grad}} c_j,$$

или, вводя обозначения

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}, i = 1, \dots, k, j = 1, \dots, k-1 \quad (\text{П.4.4})$$

и учтя, что

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = v_i, \quad (\text{П.4.5})$$

получим

$$\left[\overline{\text{grad}} \mu_i \right]_T = v_i \overline{\text{grad}} P + \sum_{j=1}^{k-1} \mu_{ij} \overline{\text{grad}} c_j. \quad (\text{П.4.6})$$

Плотности диффузионных потоков $\bar{J}_i, i = 1, \dots, k$, входящие в (П.4.2), (П.4.3), линейно зависимы, так как связаны соотношением (3.1.16). Выражая \bar{J}_k через $\bar{J}_1, \dots, \bar{J}_{k-1}$, преобразуем (П.4.2), (П.4.3) к виду

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \left[\bar{J}_q + \sum_{i=1}^{k-1} (h_i - h_k - \mu_i + \mu_k) \bar{J}_i \right], \quad (\text{П.4.7})$$

$$\sigma = \bar{J}_q \cdot \overline{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{k-1} \bar{J}_i \cdot \left[\overline{\text{grad}} (\mu_i - \mu_k) \right]_T. \quad (\text{П.4.8})$$

Выписывая (П.4.8) применительно к фазам Φ и Ψ , получим

$$\sigma^\Phi = \bar{J}_q \cdot \overline{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i \cdot \left[\overline{\text{grad}}(\mu_i^\Phi - \mu_n^\Phi) \right]_T, \quad (\text{П.4.9})$$

$$\sigma^\Psi = \bar{J}_q \cdot \overline{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{m-1} \bar{J}_j \cdot \left[\overline{\text{grad}}(\mu_j^\Psi - \mu_m^\Psi) \right]_T. \quad (\text{П.4.10})$$

4.2. Глобальное уравнение баланса энтропии

Последовательно применяя соотношения (П1.5), (П1.3), (П.4.1), (П.4.4), проведём следующие преобразования выражения скорости изменения энтропии фазы Υ ($\Upsilon = \Phi, \Psi$):

$$\begin{aligned} \frac{dS^\Upsilon}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{v^\Upsilon} \rho s dV = \int_{v^\Upsilon} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{F}^\Upsilon} \rho s \bar{w}_{\mathcal{F}^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Upsilon} dF = \int_{v^\Upsilon} \rho \frac{ds}{dt} dV - \\ &- \int_{v^\Upsilon} \text{div}(\rho s \bar{w}) dV + \int_{\mathcal{F}^\Upsilon} \rho s \bar{w}_{\mathcal{F}^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Upsilon} dF = - \int_{v^\Upsilon} \text{div} \bar{J}_s dV + \int_{v^\Upsilon} \sigma dV - \int_{v^\Upsilon} \text{div}(\rho s \bar{w}) dV + \\ &+ \int_{\mathcal{F}^\Upsilon} \rho s \bar{w}_{\mathcal{F}^\Upsilon} \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Upsilon} dF = \int_{v^\Upsilon} \sigma dV - \int_{\mathcal{F}^\Upsilon} \left(\bar{J}_s + \rho s \bar{w} - \rho s \bar{w}_{\mathcal{F}^\Upsilon} \right) \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Upsilon} dF. \end{aligned}$$

Учитывая (П.4.2), получим

$$\frac{dS^\Upsilon}{dt} = \int_{v^\Upsilon} \sigma dV - \int_{\mathcal{F}^\Upsilon} \frac{1}{T} \left[\bar{J}_q + \sum_{i=1}^k (h_i - \mu_i) \bar{J}_i - sT \left(\rho \bar{w}_{\mathcal{F}^\Upsilon} - \bar{J}^0 \right) \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Upsilon} dF. \quad (\text{П.4.11})$$

Для фазы Φ с учётом (3.1.2), (3.1.7) это выражение можно представить в виде

$$\frac{dS^\Phi}{dt} = \int_{v^\Phi} \sigma dV - \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n (h_i^\Phi - \mu_i^\Phi) J_i^\Phi - s^\Phi T \left(\rho^\Phi \frac{dR}{dt} - J^{0\Phi} \right) \right] dF. \quad (\text{П.4.12})$$

Для фазы Ψ поверхностный интеграл в (П.4.11) по поверхности \mathcal{F}^E равен нулю, так как $\bar{J}_q = 0$ и в силу (3.1.4), (3.1.6), (3.1.12) все диффузионные потоки J_i равны нулю, $\rho \bar{w}_{\mathcal{F}^E} = \bar{J}^{0\Psi}$. Поэтому

$$\frac{dS^\Psi}{dt} = \int_{v^\Psi} \sigma dV - \int_{\mathcal{F}^\Psi} \frac{1}{T} \left[\bar{J}_q^\Psi + \sum_{j=1}^m (h_j^\Psi - \mu_j^\Psi) \bar{J}_j^\Psi - s^\Psi T \left(\rho^\Psi \bar{w}_{\mathcal{F}^\Psi} - \bar{J}^{0\Psi} \right) \right] \cdot \bar{n}_{\mathcal{F}^\Psi} dF,$$

откуда с учётом (3.1.2), (3.1.9), (3.1.11) и связи между F^Φ и F^Ψ , получим

$$\frac{dS^\Psi}{dt} = \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi + \sum_{j=1}^m (h_j^\Psi - \mu_j^\Psi) J_j^\Psi - s^\Psi T \left(\rho^\Psi \frac{dR}{dt} - J^{0\Psi} \right) \right] dF. \quad (\text{П.4.13})$$

Из (П.4.12), (П.4.13) следует, что скорость изменения энтропии S^E всей системы, $S^E = S^\Phi + S^\Psi$, равна

$$\begin{aligned} \frac{dS^E}{dt} &= \frac{dS^\Phi}{dt} + \frac{dS^\Psi}{dt} = \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^m (h_i^\Psi - \mu_i^\Psi) J_i^\Psi - \right. \\ &\left. - \sum_{i=1}^n (h_i^\Phi - \mu_i^\Phi) J_i^\Phi + s^\Phi T \left(\rho^\Phi \frac{dR}{dt} - J^{0\Phi} \right) - s^\Psi T \left(\rho^\Psi \frac{dR}{dt} - J^{0\Psi} \right) \right] dF \end{aligned}$$

Применяя (3.2.9–3.2.12) и производя перегруппировку, получим

$$\begin{aligned}
\frac{dS^E}{dt} &= \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n (h_i^\Psi - \mu_i^\Psi) \left(c_i^\Psi \sum_{k=1}^m M_k I_k - M_i I_i \right) + \right. \\
&+ \sum_{i=n+1}^m (h_i^\Psi - \mu_i^\Psi) \left(c_i^\Psi \sum_{k=1}^m M_k I_k \right) - \sum_{i=1}^n (h_i^\Phi - \mu_i^\Phi) \left(c_i^\Phi \sum_{k=1}^m M_k I_k - M_i I_i \right) + \\
&\left. + s^\Phi T \sum_{i=1}^n M_i I_i - s^\Psi T \sum_{i=1}^n M_i I_i \right] dF = \\
&= \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi - \sum_{i=1}^n h_i^\Psi M_i I_i + \sum_{i=1}^n h_i^\Phi M_i I_i + \right. \\
&+ \sum_{i=1}^m h_i^\Psi c_i^\Psi \left(\sum_{k=1}^n M_k I_k \right) - \sum_{i=1}^n h_i^\Phi c_i^\Phi \left(\sum_{k=1}^n M_k I_k \right) + \sum_{i=1}^n \mu_i^\Psi M_i I_i - \sum_{i=1}^n \mu_i^\Phi M_i I_i - \\
&- \sum_{i=1}^m \mu_i^\Psi c_i^\Psi \left(\sum_{k=1}^n M_k I_k \right) + \sum_{i=1}^n \mu_i^\Phi c_i^\Phi \left(\sum_{k=1}^n M_k I_k \right) + s^\Phi T \sum_{i=1}^n M_i I_i - s^\Psi T \sum_{i=1}^n M_i I_i \left. \right] dF = \\
&= \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi - \sum_{i=1}^n M_i h_i^\Psi I_i + \sum_{i=1}^n M_i h_i^\Phi I_i + \right. \\
&+ \sum_{k=1}^n M_k I_k \left(\sum_{i=1}^m h_i^\Psi c_i^\Psi \right) - \sum_{k=1}^n M_k I_k \left(\sum_{i=1}^n h_i^\Phi c_i^\Phi \right) + \sum_{i=1}^n M_i \mu_i^\Psi I_i - \sum_{i=1}^n M_i \mu_i^\Phi I_i - \\
&- \sum_{k=1}^n M_k I_k \left(\sum_{i=1}^m \mu_i^\Psi c_i^\Psi \right) + \sum_{k=1}^n M_k I_k \left(\sum_{i=1}^n \mu_i^\Phi c_i^\Phi \right) + s^\Phi T \sum_{i=1}^n M_i I_i - s^\Psi T \sum_{i=1}^n v_i I_i \left. \right] dF
\end{aligned}$$

С учетом (П.3.40), (П.3.12)

$$\begin{aligned}
-\sum_{i=1}^n M_i h_i^\Psi I_i + \sum_{i=1}^n M_i h_i^\Phi I_i &= \sum_{i=1}^n I_i M_i (h_i^\Phi - h_i^\Psi) = \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i, \\
\sum_{j=1}^m h_j^\Psi c_j^\Psi &= h^\Psi, \quad \sum_{i=1}^n h_i^\Phi c_i^\Phi = h^\Phi.
\end{aligned}$$

Величина

$$A_i = M_i (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi) \quad (\text{П.4.14})$$

является химическим средством i -ой реакции (3.1.1) перехода компонента i из фазы Ψ в фазу Φ . Поэтому

$$\sum_{i=1}^n M_i \mu_i^\Psi I_i - \sum_{i=1}^n M_i \mu_i^\Phi I_i = \sum_{i=1}^n I_i M_i (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi) = \sum_{i=1}^n I_i A_i.$$

Кроме того, так как свободная энергия Гиббса фазы $G = \sum_{i=1}^k \mu_i m_i$, то удельная свободная энер-

гия Гиббса $g = \frac{G}{m}$ равна $g = \sum_{i=1}^k \mu_i c_i$ и

$$\sum_{i=1}^m \mu_i^\Psi c_i^\Psi = g^\Psi, \quad \sum_{i=1}^n \mu_i^\Phi c_i^\Phi = g^\Phi.$$

С учетом всего этого получаем.

$$\begin{aligned} \frac{dS^E}{dt} &= \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \\ &+ \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i + \sum_{k=1}^n M_k I_k h^\Psi - \sum_{k=1}^n M_k I_k h^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i A_i - \right. \\ &- \left. \sum_{k=1}^n M_k I_k g^\Psi + \sum_{k=1}^n M_k I_k g^\Phi + s^\Phi T \sum_{i=1}^n M_i I_i - s^\Psi T \sum_{i=1}^n M_i I_i \right] dF = \\ &= \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \\ &+ \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left[J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i + \sum_{i=1}^n I_i A_i - \right. \\ &- \left. \sum_{k=1}^n M_k I_k (g^\Psi - h^\Psi + s^\Psi T) + \sum_{k=1}^n M_k I_k (g^\Phi - h^\Phi + s^\Phi T) \right] dF \end{aligned}$$

Так как $g = h - Ts$, то $g^\Psi - h^\Psi + Ts^\Psi = 0$, $g^\Phi - h^\Phi + Ts^\Phi = 0$ и

$$\frac{dS^E}{dt} = \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \frac{1}{T} \left(J_q^\Psi - J_q^\Phi + \sum_{i=1}^n I_i \Delta H_i + \sum_{i=1}^n I_i A_i \right) dF,$$

откуда, учтя (П.3.46), окончательно получаем

$$\frac{dS^E}{dt} = \int_{v^\Phi} \sigma dV + \int_{v^\Psi} \sigma dV + \int_{\mathcal{F}^\Phi} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) dF. \quad (\text{П.4.15})$$

Так как тепломассообмен системы с окружающей средой отсутствует, то (П.4.15) определяет полное производство энтропии в системе. Таким образом, полное производство энтропии в системе состоит из трёх составных частей: производства энтропии в фазе Φ с интенсивностью σ^Φ , определяемой выражением (П.4.9), производства энтропии в фазе Ψ с интенсивностью σ^Ψ , определяемой выражением (П.4.10), и производства энтропии на поверхности раздела фаз Φ и Ψ , с интенсивностью

$$\sigma^{\mathcal{F}} = \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T}. \quad (\text{П.4.16})$$

Алгоритм расчета по математической модели роста наночастицы новой фазы в бесконечном пространстве

А0. Пусть в растворе элементов $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_m$ (фаза Ψ) растет наночастица новой фазы (фаза Φ), состоящая из первых n ($\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$) выше упомянутых элементов.



Для расчета процессов, происходящих при росте частицы должны быть известны следующие величины.

А0.1. Физико-химические характеристики системы частица – раствор:

а) удельные теплоемкости c_p^Φ, c_p^Ψ фаз Φ и Ψ при постоянном давлении;

б) коэффициенты теплопроводностей $\lambda^\Phi, \lambda^\Psi$ фаз Φ и Ψ ;

в) данные по коэффициентам диффузии: предэкспоненциальные множители

$D_{ij}^{0\Phi}, i=1, \dots, n, j=1, \dots, n, D_{ij}^{0\Psi}, i=1, \dots, m, j=1, \dots, m$ и энергии активации

$E_{ij}^\Phi, i=1, \dots, n, j=1, \dots, n, E_{ij}^\Psi, i=1, \dots, m, j=1, \dots, m.$

$D_{ij} = D_{ij}^0 \exp\left(\frac{E_{ij}}{R_p T}\right)$ имеет физический смысл коэффициента диффузии компонента

i в среде компонента j ;

г) удельные парциальные объемы $v_{\mathcal{E}_1}^\Phi, \dots, v_{\mathcal{E}_n}^\Phi$ компонентов $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$ фазы Φ и плотность ρ^Ψ фазы Ψ ;

д) мольные объемы $\tilde{V}_{\mathcal{E}_1}^\Phi, \dots, \tilde{V}_{\mathcal{E}_n}^\Phi$ компонентов $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$ ($\tilde{V}_{\mathcal{E}_i}^\Phi = v_{\mathcal{E}_i}^\Phi M_{\mathcal{E}_i}$;)

е) мольные энтальпии $\Delta H_1^0, \dots, \Delta H_n^0$ перехода компонентов $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_n$ из фазы Φ в фазу Ψ при некоторой базовой температуре T^* близкой к температуре раствора:

$$\Delta H_i^0 = M_i (h_i^{0\Phi} - h_i^{0\Psi}), \quad i = 1, \dots, n,$$

где $h_i^{0\Upsilon}$ – парциальная энтальпия i –го компонента, относящаяся к некоторому стандартному состоянию $h_i^0 \equiv h_i(T^*, P^\Psi)$;

ж) величины $\Delta \tilde{c}_{p\mathcal{E}_i}, i = 1, \dots, n$:

$$\Delta \tilde{c}_{p\mathcal{E}_i} = M_i (c_{p\mathcal{E}_i}^\Phi - c_{p\mathcal{E}_i}^\Psi), \quad i = 1, \dots, n$$

где $c_{p\mathcal{E}_i}^\Upsilon$ – удельные теплоемкости соответствующих компонентов при постоянном давлении;

з) величины $E_1, \dots, E_n, B_1, \dots, B_n$, входящие в выражения констант распределения компонентов между фазами:

$$K_i(T) = \exp\left(\frac{E_i}{T} + B_i\right), \quad i = 1, \dots, n;$$

(равновесные активности в константах должны быть выражены в мольных долях);

- и) функции $\alpha_i^\Phi (c_{\xi_1}^\Phi, \dots, c_{\xi_{n-1}}^\Phi)$, $i = 1, \dots, n$; $\alpha_i^\Psi (c_{\xi_1}^\Psi, \dots, c_{\xi_{m-1}}^\Psi)$, $i = 1, \dots, m$, выражающие активности компонентов соответствующих фаз через независимые концентрации;
- к) Коэффициенты $\gamma_i^\Phi (i = 1, \dots, n-1)$, $\gamma_i^\Psi (i = 1, \dots, m-1)$, входящие в формулу коэффициента поверхностного (межфазного натяжения) частицы

$$\gamma = \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_i^\Phi - \gamma_n^\Phi) z_i + \gamma_n^\Phi + \sum_{i=1}^{m-1} (\gamma_i^\Psi - \gamma_m^\Psi) z_{n-1+i} + \gamma_m^\Psi;$$

Величины γ_i^Φ , γ_i^Ψ имеют физический смысл коэффициентов поверхностного натяжения фаз из соответствующих чистых компонентов.

A0.2. Величины и функции, задающие начальное состояние системы:

- а) R^0 – начальный радиус частицы;
- б) функции $\beta_T(r)$; $\beta_i^\Phi(r)$, $i = 1, \dots, n-1$; $\beta_i^\Psi(r)$, $i = 1, \dots, m-1$, задающие распределения температуры T и концентраций $c_{\xi_1}^\Phi, \dots, c_{\xi_{n-1}}^\Phi, c_{\xi_1}^\Psi, \dots, c_{\xi_{m-1}}^\Psi$, компонентов в начальный момент времени (r – расстояние до центра частицы).

A0.3. Параметры разностной сетки:

- а) n^Φ, n^Ψ – количества узлов пространственной координаты x , для фаз Φ и Ψ ;
- б) χ – знаменатель геометрической прогрессии шагов оси x в фазе Ψ ;
- в) τ_0 – исходный шаг по времени.

A0.4. Пределы точности Δ_R, Δ_Z для завершения итераций по радиусу частицы и по состоянию поверхности раздела фаз, а также $t_{\text{КОН}}$ – полное время процесса, для которого проводится расчет.

A1. Построение сетки.

Расчет $l, x_j^\Phi (j = 0, \dots, n^\Phi)$; $l_j, x_j^\Psi (j = 0, \dots, n^\Psi)$:

$$l = 1/n^\Phi, \quad x_j^\Phi = jl, \quad (j = 0, \dots, n^\Phi),$$

$$l_0 = l, \quad l_j = l_{j-1}\chi \quad x_0^\Psi = 1, \quad x_j^\Psi = 1 + \sum_{i=0}^{j-1} l_i, \quad (j = 1, \dots, n^\Psi);$$

A2. Заполнение нулевого временного слоя.

$$t = 0; \quad \tau = \tau_0; \quad k = 0;$$

$$\tilde{R} = R^0;$$

$$\tilde{T}_j^\Phi = \beta_T(x_j^\Phi R^0), \quad j = 0, \dots, n^\Phi;$$

$$\tilde{c}_{\xi_i, j}^\Phi = \beta_i^\Phi(x_j^\Phi R^0), \quad i = 1, \dots, n-1; \quad j = 1, \dots, n^\Phi;$$

$$\tilde{T}_j^\Psi = \beta_T(x_j^\Psi R^0), \quad j = 1, \dots, n^\Psi;$$

$$\tilde{c}_{\xi_i, j}^\Psi = \beta_i^\Psi(x_j^\Psi R^0), \quad i = 1, \dots, m-1; \quad j = 0, \dots, n^\Psi;$$

$$\tilde{I}_i = 0, \quad i = 1, \dots, n;$$

A3. Расчет k -го временного слоя ($k = 1, 2, \dots$).

A3.1. Определение величин, относящихся к нулевой итерации: $s = 0$;

$$\begin{aligned}
T_j^{\Phi(s)} &= \tilde{T}_j^\Phi, \quad j = 0, \dots, n^\Phi; \\
c_{\xi, j}^{\Phi(s)} &= \tilde{c}_{\xi, j}^\Phi, \quad i = 1, \dots, n-1; \quad j = 0, \dots, n^\Phi; \\
T_j^{\Psi(s)} &= \tilde{T}_j^\Psi, \quad j = 0, \dots, n^\Psi; \\
c_{\xi, j}^{\Psi(s)} &= \tilde{c}_{\xi, j}^\Psi, \quad i = 1, \dots, m-1; \quad j = 0, \dots, n^\Psi; \\
I_i^{(s)} &= \tilde{I}_i, \quad i = 1, \dots, m-1.
\end{aligned}$$

А3.2. Расчет $s+1$ -ой итерации ($s = 0, 1, 2, \dots$).

А3.2.1. Расчет $R^{(s+1)}, R'^{(s+1)}$:

$$\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_{\xi_i}^\Phi - v_{\xi_n}^\Phi) c_{\xi, n^\Phi}^{(s)} + v_{\xi_n}^\Phi};$$

$$R'^{(s+1)} = \frac{1}{\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)}} \sum_{i=1}^n M_i I_i^{(s)};$$

$$R^{(s+1)} = \tilde{R} + R'^{(s+1)} \tau.$$

А3.2.2. Если $\left| \left(R^{(s+1)} - R^{(s)} \right) / R^{(s)} \right| < \Delta_R$ и $s > 1$ идти к А3.3.

А3.2.3. Расчет прогоночных коэффициентов для фазы Φ .

А3.2.3.1. Расчет прогоночных коэффициентов для второго ($j=1$) узла сетки.

А3.2.3.1.1. Расчет для T^Φ :

$$\rho_0^{\Phi(s)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_{\xi_i}^\Phi - v_{\xi_n}^\Phi) c_{\xi, 0}^{\Phi(s)} + v_{\xi_n}^\Phi};$$

$$\tilde{\alpha}_{0,1} = 1 / \left(\frac{c_P^\Phi \rho_0^{\Phi(s)} \left(R^{(s+1)} \right)^2 l^2}{6 \lambda^\Phi \tau} + 1 \right),$$

$$\tilde{\beta}_{0,1} = \frac{c_P^\Phi \rho_0^{\Phi(s)} \left(R^{(s+1)} \right)^2 l^2}{6 \lambda^\Phi \tau} \tilde{\alpha}_{0,1} \tilde{T}_0^\Phi.$$

А3.2.3.1.2. Расчет для c_ξ^Φ , $i = 1, \dots, n-1$:

$$D_{i,0}^{\Phi(s)} = \sum_{l=1}^{n-1} \left(D_{il}^{0\Phi} \exp\left(-\frac{E_{il}^\Phi}{R_\Gamma T_0^{\Phi(s)}} \right) - D_{in}^{0\Phi} \exp\left(-\frac{E_{in}^\Phi}{R_\Gamma T_0^{\Phi(s)}} \right) \right) c_{\xi,0}^{\Phi(s)} + D_{in}^{0\Phi} \exp\left(-\frac{E_{in}^\Phi}{R_\Gamma T_0^{\Phi(s)}} \right), \quad i = 1, \dots, n$$

$$\bar{\alpha}_{i,1} = 1 / \left(\frac{(R^{(s+1)})^2 l^2}{6D_{i,0}^{\Phi(s)} \tau} + 1 \right),$$

$$\bar{\beta}_{i,1} = \frac{(R^{(s+1)})^2 l^2}{6D_{i,0}^{\Phi(s)} \tau} \bar{\alpha}_{i,1} \tilde{c}_{\varepsilon_i,0}^{\Phi}.$$

А3.2.3.2. Расчет прогоночных коэффициентов для остальных узлов сетки. Для $i = 0, \dots, n-1$; $j = 1, \dots, n^{\Phi} - 1$ последовательно проводим следующие расчеты.

А3.2.3.2.1. Расчет для T^{Φ} :

$$\rho_j^{\Phi(s)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} (v_{\varepsilon_i}^{\Phi} - v_{\varepsilon_n}^{\Phi}) c_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)} + v_{\varepsilon_n}^{\Phi}};$$

$$A_{0,j}^{\Phi(s)} = x_{j-1/2}^2 - \frac{c_P^{\Phi} \rho_j^{\Phi(s)} l}{2\lambda^{\Phi}} R^{(s+1)} R'^{(s+1)} x_j^3;$$

$$B_{0,j}^{\Phi(s)} = x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^{\Phi} \rho_j^{\Phi(s)} l}{2\lambda^{\Phi}} R^{(s+1)} R'^{(s+1)} x_j^3;$$

$$C_{0,j}^{\Phi(s)} = x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^{\Phi} \rho_j^{\Phi(s)} l^2}{\lambda^{\Phi} \tau} (R^{(s+1)})^2 x_j^2;$$

$$F_{0,j}^{\Phi(s)} = \frac{c_P^{\Phi} \rho_j^{\Phi(s)} l^2}{\lambda^{\Phi} \tau} (R^{(s+1)})^2 x_j^2 \tilde{T}_j;$$

$$\bar{\alpha}_{0,j+1}^{(s)} = B_{0,j}^{\Phi(s)} / (C_{0,j}^{\Phi(s)} - \bar{\alpha}_{0,j}^{(s)} A_{0,j}^{\Phi(s)});$$

$$\bar{\beta}_{0,j+1}^{(s)} = (A_{0,j}^{\Phi(s)} \bar{\beta}_{0,j}^{(s)} + F_{0,j}^{\Phi(s)}) / (C_{0,j}^{\Phi(s)} - \bar{\alpha}_{0,j}^{(s)} A_{0,j}^{\Phi(s)}).$$

А3.2.3.2.2. Расчет для $c_{\varepsilon_i}^{\Phi}$:

$$D_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)} = \sum_{l=1}^{n-1} \left(D_{il}^{0\Phi} \exp\left(-\frac{E_{il}^{\Phi}}{R_{\Gamma} T_0^{\Phi(s)}}\right) - D_{in}^{0\Phi} \exp\left(-\frac{E_{in}^{\Phi}}{R_{\Gamma} T_0^{\Phi(s)}}\right) \right) c_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)} + D_{in}^{0\Phi} \exp\left(-\frac{E_{in}^{\Phi}}{R_{\Gamma} T_0^{\Phi(s)}}\right);$$

$$A_{i,j}^{(s)} = x_{j-1/2}^2 - \frac{l}{2D_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)}} R^{(s+1)} R'^{(s+1)} x_j^3;$$

$$B_{i,j}^{(s)} = x_{j+1/2}^2 + \frac{l}{2D_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)}} R^{(s+1)} R'^{(s+1)} x_j^3;$$

$$C_{i,j}^{(s)} = x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{l^2}{D_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)} \tau} (R^{(s+1)})^2 x_j^2;$$

$$F_{i,j}^{(s)} = \frac{l^2}{D_{\varepsilon_i,j}^{\Phi(s)} \tau} (R^{(s+1)})^2 x_j^2 \tilde{c}_{\varepsilon_i,j}^{\Phi};$$

$$\bar{\alpha}_{i,j+1}^{(s)} = B_{i,j}^{(s)} / \left(C_{i,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{i,j}^{(s)} \right), \quad j = 1, \dots, n^\Phi - 1;$$

$$\bar{\beta}_{i,j+1}^{(s)} = \left(A_{i,j}^{(s)} \bar{\beta}_{i,j}^{(s)} + F_{i,j}^{(s)} \right) / \left(C_{i,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{i,j}^{(s)} A_{i,j}^{(s)} \right).$$

А3.2.4. Расчет прогоночных коэффициентов для фазы Ψ .

А3.2.4.1. Расчет прогоночных коэффициентов для узла n^Ψ .

$$\bar{\alpha}_{0,n^\Psi}^{(s)} = 0, \quad \bar{\beta}_{0,n^\Psi}^{(s)} = T^0;$$

$$\bar{\alpha}_{i,n^\Psi}^{(s)} = 0, \quad \bar{\beta}_{i,n^\Psi}^{(s)} = c_{\xi_i}^{\Psi 0}, \quad i = 1, \dots, n^\Psi;$$

А3.2.4.2. Расчет прогоночных коэффициентов для остальных узлов сетки. Для

$i = 0, \dots, m-1; j = n^\Psi - 1, n^\Psi - 2, \dots, 1, 0$ последовательно проводим следующие расчеты.

А3.2.4.2.1. Расчет для T^Ψ :

$$A_{0,j}^{(s)} = \chi x_{j-1/2}^2 - \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi l_j}{2\lambda^\Psi} R'^{(s+1)} R^{(s+1)} \left(x_j^3 + \frac{\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)}}{\rho^\Psi} - 1 \right);$$

$$B_{0,j}^{(s)} = x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi l_j}{2\lambda^\Psi} R'^{(s+1)} R^{(s+1)} \left(x_j^3 + \frac{\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)}}{\rho^\Psi} - 1 \right);$$

$$C_{0,j}^{(s)} = \chi x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi (1 + \chi) l_j^2 x_j^2}{2\lambda^\Psi \tau} \left(R^{(s+1)} \right)^2;$$

$$F_{0,j}^{(s)} = \frac{c_P^\Psi \rho^\Psi \chi (1 + \chi) l_j^2 x_j^2}{2\lambda^\Psi \tau} \left(R^{(s+1)} \right)^2 \tilde{T}_j^\Psi;$$

$$\bar{\alpha}_{0,j}^{(s)} = A_{0,j}^{(s)} / \left(C_{0,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{0,j+1}^{(s)} B_{0,j}^{(s)} \right);$$

$$\bar{\beta}_{0,j}^{(s)} = \left(B_{0,j}^{(s)} \bar{\beta}_{0,j+1}^{(s)} + F_{0,j}^{(s)} \right) / \left(C_{0,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{0,j+1}^{(s)} B_{0,j}^{(s)} \right).$$

А3.2.4.2.2. Расчет для $c_{\xi_i}^\Psi, i = 1, \dots, m-1$:

$$D_{\xi_i,j}^{\Psi(s)} = \sum_{l=1}^{m-1} \left(D_{il}^{0\Psi} \exp\left(-\frac{E_{il}^\Psi}{R_\Gamma T}\right) - D_{im}^{0\Psi} \exp\left(-\frac{E_{in}^\Psi}{R_\Gamma T}\right) \right) c_{\xi_i,j}^{\Psi(s)} + D_{im}^{0\Psi} \exp\left(-\frac{E_{in}^\Psi}{R_\Gamma T}\right);$$

$$A_{i,j}^{(s)} = \chi x_{j-1/2}^2 - \frac{\chi l_j R'^{(s+1)} R^{(s+1)}}{2D_{\xi_i,j}^{\Psi(s)}} \left(x_j^3 + \frac{\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)}}{\rho^\Psi} - 1 \right);$$

$$B_{i,j}^{(s)} = x_{j+1/2}^2 + \frac{\chi l_j R'^{(s+1)} R^{(s+1)}}{2D_{\xi_i,j}^{\Psi(s)}} \left(x_j^3 + \frac{\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)}}{\rho^\Psi} - 1 \right);$$

$$C_{i,j}^{(s)} = \chi x_{j-1/2}^2 + x_{j+1/2}^2 + \frac{\chi (1 + \chi) l_j^2 x_j^2}{2D_{\xi_i,j}^{\Psi(s)} \tau} \left(R^{(s+1)} \right)^2;$$

$$F_{i,j}^{(s)} = \frac{\chi(1+\chi)l_j^2 x_j^2}{2D_{\xi,j}^{\Psi(s)}\tau} \left(R^{(s+1)}\right)^2 c_{\mathcal{R},j}^{\Psi(s)};$$

$$\bar{\alpha}_{i,j}^{(s)} = A_{i,j}^{(s)} / \left(C_{i,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{i,j+1}^{(s)} B_{i,j}^{(s)}\right);$$

$$\beta_{i,j}^{(s)} = \left(B_{i,j}^{(s)} \beta_{i,j+1}^{(s)} + F_{i,j}^{(s)}\right) / \left(C_{i,j}^{(s)} - \bar{\alpha}_{i,j+1}^{(s)} B_{i,j}^{(s)}\right).$$

А3.2.5. Расчет величин, относящихся к поверхности раздела фаз.

А3.2.5.1. Определение исходных величин для первой итерации по индексу q :

$$z_0^{(0)} = T_{n^\Phi}^{\Phi(s)}; \quad z_i^{(0)} = c_{\xi,n^\Phi}^{\Phi(s)}, \quad i = 1, \dots, n-1;$$

$$z_{n-1+i}^{(0)} = c_{\xi,1}^{\Psi(s)}, \quad i = 1, \dots, m-1;$$

$$z_{n+m-2+i}^{(0)} = I_i^{(s)}, \quad i = 1, \dots, n.$$

А3.2.5.2. Расчет $q+1$ -ой итерации ($q = 0, 1, 2, \dots$)

А3.2.5.2.1. Расчет матрицы $\hat{\Omega}^{(q)}$:

$$\gamma^{(q)} = \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_i^\Phi - \gamma_n^\Phi) z_i^{(q)} + \gamma_n^\Phi + \sum_{i=1}^{m-1} (\gamma_i^\Psi - \gamma_m^\Psi) z_{n-1+i}^{(q)} + \gamma_m^\Psi;$$

$$\Delta H_i^{(q)} = \Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{\rho i} \left(z_0^{(q)} - T^*\right) + \frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i^\Phi}{R^{(s+1)}}, \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\Omega_0^{(q)} \equiv \left[\lambda^\Phi \left(1 - \bar{\alpha}_{0,n^\Phi}^{(s)}\right) + \lambda^\Psi \left(1 - \bar{\alpha}_{0,1}^{(s)}\right) \right] z_0^{(q)} - \left(\lambda^\Phi \bar{\beta}_{0,n^\Phi}^{(s)} + \lambda^\Psi \bar{\beta}_{0,1}^{(s)} \right) + R^{(s+1)} l \sum_{k=1}^n z_{n+m-2+k}^{(q)} \Delta H_k^{(q)};$$

$$\Omega_i \equiv \frac{\rho_{n^\Phi}^{\Phi(s)} D_{\xi,n^\Phi}^{\Phi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[\left(1 - \bar{\alpha}_{i,n^\Phi}^{(s)}\right) z_i^{(q)} - \bar{\beta}_{i,n^\Phi}^{(s)} \right] + z_i^{(q)} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)} - M_i z_{n+m-2+i}^{(q)}, \quad i = 1, \dots, n-1;$$

$$\Omega_{n-1+i}^{(q)} \equiv \frac{\rho_0^{\Psi(s)} D_{\xi,0}^{\Psi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[\left(\bar{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1\right) z_{n-1+i}^{(q)} + \bar{\beta}_{i,1}^{(s)} \right] + z_{n-1+i}^{(q)} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)} - M_i z_{n+m-2+i}^{(q)}, \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\Omega_{n-1+i}^{(q)} \equiv \frac{\rho_0^{\Psi(s)} D_{\xi,0}^{\Psi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[\left(\bar{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1\right) z_{n-1+i}^{(q)} + \bar{\beta}_{i,1}^{(s)} \right] + z_{n-1+i}^{(q)} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)}, \quad i = n+1, \dots, m-1;$$

$$\alpha_i^{\Phi(q)} = \alpha_i^\Phi \left(z_1^{(q)}, z_{n-1}^{(q)}\right), \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\alpha_i^{\Psi(q)} = \alpha_i^\Psi \left(z_n^{(q)}, z_{n+m-2}^{(q)}\right), \quad i = 1, \dots, m;$$

$$K_i^{(q)} = \exp\left(\frac{E_i}{z_0^{(q)}} + B_i\right), \quad i = 1, \dots, n;.$$

$$\Omega_{n+m-2+i} \equiv \alpha_i^{\Psi(q)} - \alpha_i^{\Phi(q)} K_i^{(q)} \exp\left(\frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_\Gamma z_0}\right) = 0, \quad i = 1, \dots, n;.$$

А3.2.5.2.2. Расчет матрицы $\hat{\omega}^{(q)}$:

А3.2.5.2.2.1. Расчет вспомогательных величин:

$$\gamma^{(q)} = \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_i^\Phi - \gamma_n^\Phi) z_i^{(q)} + \gamma_n^\Phi + \sum_{i=1}^{m-1} (\gamma_i^\Psi - \gamma_m^\Psi) z_{n-1+i}^{(q)} + \gamma_m^\Psi;$$

$$\frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_0} = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \gamma_i^\Phi}{\partial z_0} - \frac{\partial \gamma_n^\Phi}{\partial z_0} \right) z_i^{(q)} + \frac{\partial \gamma_n^\Phi}{\partial z_0} + \sum_{i=1}^{m-1} \left(\frac{\partial \gamma_i^\Psi}{\partial z_0} - \frac{\partial \gamma_m^\Psi}{\partial z_0} \right) z_{n-1+i}^{(q)} + \frac{\partial \gamma_m^\Psi}{\partial z_0};$$

$$\frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_r} = \gamma_r^\Phi - \gamma_n^\Phi, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_{n-1+r}} = \gamma_r^\Psi - \gamma_m^\Psi, \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_{n+m-2+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, n.$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^0 + \Delta \tilde{c}_{p_i} \left(z_0^{(q)} - T^* \right) + \frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i^\Phi}{R^{(s+1)}}, \quad i = 1, \dots, n.$$

$$\frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_0} = \Delta \tilde{c}_{p_i} + \frac{2}{R^{(s+1)}} \left(\left(\frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_0} \tilde{v}_i^\Phi + \gamma^{(q)} \frac{\partial \tilde{v}_i^\Phi}{\partial z_0} \right) \right);$$

$$\frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_r} = \frac{2\tilde{v}_i^\Phi}{R^{(s+1)}} \frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_r}, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_{n-1+r}} = \frac{2\tilde{v}_i^\Phi}{R^{(s+1)}} \frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_{n-1+r}}, \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_{n+m-2+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, n.$$

$$\alpha_i^{\phi(q)} = \alpha_i^{\phi} \left(z_1^{(q)}, \dots, z_{n-1}^{(q)} \right) \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\phi(q)}}{\partial z_0} = 0;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\phi(q)}}{\partial z_r} = \frac{\partial \alpha_i^{\phi} \left(z_1^{(q)}, \dots, z_{n-1}^{(q)} \right)}{\partial z_r}, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\phi(q)}}{\partial z_{n-1+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\phi(q)}}{\partial z_{n+m-2+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, n.$$

$$\alpha_i^{\psi(q)} = \alpha_i^{\psi} \left(z_n^{(q)}, \dots, z_{n+m-2}^{(q)} \right) \quad i = 1, \dots, m;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\psi(q)}}{\partial z_0} = 0;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\psi(q)}}{\partial z_r} = 0, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\psi(q)}}{\partial z_{n-1+r}} = \frac{\partial \alpha_i^{\psi} \left(z_n^{(q)}, \dots, z_{n+m-2}^{(q)} \right)}{\partial z_{n-1+r}}, \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\frac{\partial \alpha_i^{\psi(q)}}{\partial z_{n+m-2+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, m.$$

$$K_i^{(q)} = \exp \left(\frac{E_i}{z_0^{(q)}} + B_i \right), \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\frac{\partial K_i^{(q)}}{\partial z_0} = -\frac{E_i}{\left(z_0^{(q)} \right)^2} \exp \left(\frac{E_i}{z_0^{(q)}} + B_i \right);$$

$$\frac{\partial K_i^{(q)}}{\partial z_r} = 0, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\frac{\partial K_i^{(q)}}{\partial z_{n-1+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, m-1.$$

$$\frac{\partial K_i^{(q)}}{\partial z_{n+m-2+r}} = 0, \quad r = 1, \dots, n.$$

A3.2.5.2.2.2. Расчет матрицы $\hat{\omega}^{(q)}$:

$$\Omega_0^{(q)} \equiv \left[\lambda^\Phi \left(1 - \bar{\alpha}_{0,n\Phi}^{(s)} \right) + \lambda^\Psi \left(1 - \bar{\alpha}_{0,1}^{(s)} \right) \right] z_0^{(q)} - \left(\lambda^\Phi \bar{\beta}_{0,n\Phi}^{(s)} + \lambda^\Psi \bar{\beta}_{0,1}^{(s)} \right) + R^{(s+1)} l \sum_{i=1}^n z_{n+m-2+i}^{(q)} \Delta H_i^{(q)};$$

$$\omega_{0,0}^{(q)} = \lambda^\Phi \left(1 - \bar{\alpha}_{0,n\Phi}^{(s)} \right) + \lambda^\Psi \left(1 - \bar{\alpha}_{0,1}^{(s)} \right) + R^{(s+1)} l \sum_{i=1}^n z_{n+m-2+i}^{(q)} \frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_0};$$

$$\omega_{0,r}^{(q)} = R^{(s+1)} l \sum_{i=1}^n z_{n+m-2+i}^{(q)} \frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_r}; \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\omega_{0,n-1+r}^{(q)} = R^{(s+1)} l \sum_{i=1}^n z_{n+m-2+i}^{(q)} \frac{\partial \Delta H_i^{(q)}}{\partial z_{n-1+r}}; \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\omega_{0,n+m-2+r}^{(q)} = R^{(s+1)} l \Delta H_r^{(q)}, \quad r = 1, \dots, n;$$

$$\Omega_i \equiv \frac{\rho_n^{\Phi(s)} D_{\xi,n\Phi}^{\Phi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[\left(1 - \bar{\alpha}_{i,n\Phi}^{(s)} \right) z_i^{(q)} - \bar{\beta}_{i,n\Phi}^{(s)} \right] + z_i^{(q)} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)} - M_i z_{n+m-2+i}^{(q)}, \quad i = 1, \dots, n-1;$$

$$\omega_{i,0}^{(q)} = 0;$$

$$\omega_{i,i}^{(q)} = \frac{\rho_n^{\Phi(s)} D_{\xi,n\Phi}^{\Phi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left(1 - \bar{\alpha}_{i,n\Phi}^{(s)} \right) + \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)};$$

$$\omega_{i,r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, n-1 (r \neq i);$$

$$\omega_{i,n-1+r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\omega_{i,n+m-2+i}^{(q)} = \left(z_i^{(q)} - 1 \right) M_i;$$

$$\omega_{i,n+m-2+r}^{(q)} = z_i^{(q)} M_r, \quad r = 1, \dots, n (r \neq i);$$

$$\Omega_{n-1+i}^{(q)} \equiv \frac{\rho_0^{\Psi(s)} D_{\xi,0}^{\Psi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[\left(\bar{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1 \right) z_{n-1+i}^{(q)} + \bar{\beta}_{i,1}^{(s)} \right] + z_{n-1+i}^{(q)} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)} - M_i z_{n+m-2+i}^{(q)}, \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\omega_{n-1+i,0}^{(q)} = 0;$$

$$\omega_{n-1+i,r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\omega_{n-1+i,n-1+i}^{(q)} = \frac{\rho_0^{\Psi(s)} D_{\xi,0}^{\Psi(s)}}{l R^{(s+1)}} \left(\bar{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1 \right) + \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)};$$

$$\omega_{n-1+i,n-1+r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, m-1 (r \neq i);$$

$$\omega_{n-1+i,n+m-2+i}^{(q)} = \left(z_{n-1+i}^{(q)} - 1 \right) M_i, \quad r = 1, \dots, n;$$

$$\omega_{n-1+i,n+m-2+r}^{(q)} = z_{n-1+i}^{(q)} M_r, \quad r = 1, \dots, n (r \neq i);$$

$$\Omega_{n-1+i}^{(q)} \equiv \frac{\rho_0^{\Psi(s)} D_{\xi,0}^{\Psi(s)}}{l} \frac{1}{R^{(s+1)}} \left[(\tilde{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1) z_{n-1+i}^{(q)} + \tilde{\beta}_{i,1}^{(s)} \right] + z_{n-1+i}^{(q)} \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)}, \quad i = n+1, \dots, m-1;$$

$$\omega_{n-1+i,0}^{(q)} = 0;$$

$$\omega_{n-1+i,r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\omega_{n-1+i,n-1+i}^{(q)} = \frac{\rho_0^{\Psi(s)} D_{\xi,0}^{\Psi(s)}}{l R^{(s+1)}} (\tilde{\alpha}_{i,1}^{(s)} - 1) + \sum_{k=1}^n M_k z_{n+m-2+k}^{(q)};$$

$$\omega_{n-1+i,n-1+r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, m-1 (r \neq i);$$

$$\omega_{n-1+i,n+m-2+r}^{(q)} = z_{n-1+i}^{(q)} M_r, \quad r = 1, \dots, n;$$

$$\Omega_{n+m-2+i} \equiv \alpha_i^{\Psi(q)} - \alpha_i^{\Phi(q)} K_i^{(q)} \exp\left(\frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} z_0}\right) = 0, \quad i = 1, \dots, n;$$

$$\omega_{n+m-2+i,0}^{(q)} = -\alpha_i^{\Phi(q)} \left(\frac{\partial K_i^{(q)}}{\partial z_0} + \frac{2K_i^{(q)}}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} (z_0)^2} \left(\left(\frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_0} \tilde{v}_i + \gamma^{(q)} \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial z_0} \right) z_0 - \gamma \tilde{v}_i \right) \right) \exp\left(\frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} z_0}\right);$$

$$\omega_{n+m-2+i,r}^{(q)} = -K_i^{(q)} \left(\frac{\partial \alpha_i^{\Phi(q)}}{\partial z_r} + \alpha_i^{\Phi(q)} \frac{2\tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} z_0} \frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_r} \right) \exp\left(\frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} z_0}\right), \quad r = 1, \dots, n-1;$$

$$\omega_{n+m-2+i,n-1+r}^{(q)} = \frac{\partial \alpha_i^{\Psi(q)}}{\partial z_{n-1+r}} - \alpha_i^{\Phi(q)} K_i^{(q)} \frac{2\tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} z_0} \frac{\partial \gamma^{(q)}}{\partial z_{n-1+r}} \exp\left(\frac{2\gamma^{(q)} \tilde{v}_i}{R^{(s+1)} R_{\Gamma} z_0}\right), \quad r = 1, \dots, m-1;$$

$$\omega_{n+m-2+i,n+m-2+r}^{(q)} = 0, \quad r = 1, \dots, m.$$

А3.2.5.2.3. Вычисление матрицы $\hat{z}^{(q+1)}$:

$$\hat{z}^{(q+1)} = \hat{z}^{(q)} - \left[\hat{\omega}^{(q)} \right]^{-1} \hat{\Omega}^{(q)}.$$

А3.2.5.2.4. Вычисление среднего квадратического отклонения $\hat{z}^{(q+1)}$ от $\hat{z}^{(q)}$:

$$\delta_z^{(q+1)} = \left[\sum_{i=0}^{2n+m-2} \left(\hat{z}_i^{(q+1)} - \hat{z}_i^{(q)} \right)^2 / (2n+m-2) \right]^{1/2}$$

А3.2.5.2.5. Завершение $q+1$ -ой итерации:

$$q := q + 1.$$

А3.2.5.3. Если $\delta_z^{(q+1)} \geq \Delta_z$, возвращаемся к А3.2.5.2.

А3.2.5.4. Определение величин, относящихся к границе раздела фаз в $s+1$ -ой итерации:

$$T_n^{\Phi(s+1)} = T_0^{\Psi(s+1)} = z_1^{(q)}, \quad c_{\xi,n}^{\Phi(s+1)} = z_i^{(q)}, \quad i = 1, \dots, n-1; \quad c_{\xi,0}^{\Psi(s+1)} = z_{n-1+i}^{(q)}, \quad i = 1, \dots, m-1;$$

$$I_i^{(s+1)} = z_{n+m-2+i}^{(q)}, \quad i = 1, \dots, n.$$

А3.2.6. Расчет температуры и концентраций компонентов фазы Φ .

А3.2.6.1. Расчет для T^Φ :

$$T_{j-1}^{\Phi(s+1)} = \bar{\alpha}_{0,j}^{(s)} T_j^{\Phi(s+1)} + \bar{\beta}_{0,j}^{(s)}, \quad (j = n^\Phi, n^\Phi - 1, \dots, 2, 1);$$

А3.2.6.2. Расчет для $c_{\xi}^\Phi, i = 1, \dots, n - 1$:

$$c_{\xi,j-1}^{\Phi(s+1)} = \bar{\alpha}_{i,j}^{(s)} c_{\xi,j}^{\Phi(s+1)} + \bar{\beta}_{i,j}^{(s)}, \quad (j = n^\Phi, n^\Phi - 1, \dots, 2, 1);$$

А3.2.7. Завершение $s + 1$ -ой итерации:

$s := s + 1$.

Идти к А3.2.1.

А.3.3. Заполнение k -го временного слоя.

А.3.3.1. Заполнение узлов, относящихся к фазе Φ :

$$T_j^\Phi = T_j^{\Phi(s)} \quad (j = 0, 1, \dots, n^\Phi);$$

$$c_{\xi,j}^\Phi = c_{\xi,j}^{\Phi(s)} \quad (i = 1, \dots, n - 1; \quad j = 1, 2, \dots, n^\Phi).$$

А.3.3.2. Заполнение узлов, относящихся к фазе Ψ :

$$T_0^\Psi = T_0^{\Psi(s+1)}; \quad T_j^\Psi = \bar{\alpha}_{0,j}^{(s)} T_{j-1}^\Psi + \bar{\beta}_{0,j}^{(s)}, \quad (j = 1, 2, \dots, n^\Psi);$$

$$c_{\xi,0}^\Psi = c_{\xi,0}^{\Psi(s+1)}; \quad c_{\xi,j}^\Psi = \bar{\alpha}_{i,j}^{(s)} c_{\xi,j-1}^\Psi + \bar{\beta}_{i,j}^{(s)}, \quad (i = 1, \dots, m - 1; \quad j = 1, 2, \dots, n^\Psi).$$

А3.3.3. Определение $R, I_i \quad (i = 1, \dots, n)$:

$$R = R^{(s+1)}; \quad I_i = I_i^{(s+1)}; \quad (i = 1, \dots, n).$$

А3.4. Завершение временного шага:

$$\tilde{T}_j^\Phi = T_j^\Phi, \quad \tilde{c}_{\xi,j}^\Phi = c_{\xi,j}^\Phi, \quad (i = 1, \dots, n - 1; \quad j = 0, \dots, n^\Phi);$$

$$\tilde{T}_j^\Psi = T_j^\Psi, \quad \tilde{c}_{\xi,j}^\Psi = c_{\xi,j}^\Psi, \quad (i = 1, \dots, m - 1; \quad j = 0, \dots, n^\Psi).$$

А4. Если $t \geq t_{\text{КОН}}$ ($t_{\text{КОН}}$ – интересующее время протекания процесса) – конец расчета.

А5. Выбор нового временного шага. Возвращение к А3.

Программа расчета по математической модели роста наночастицы новой фазы в бесконечном пространстве

Текст программы

Главный расчетный модуль *main*

```

Main.cpp
//-----
#include <vcl.h>
#pragma hdrstop
#include "Main.h"
#include "gVariables.h"
#include "Mathematica.h"
#include "constants.h"
#include "Derivative.h"
#include "Physics.h"
//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm1 *Form1;
//-----
__fastcall TForm1::TForm1(TComponent* Owner)
    : TForm(Owner)
{
}
//-----

void __fastcall TForm1::LoadDataClick(TObject *Sender)
{
    DynamicArray<cellS*> k0S; // Предыдущий временной слой (k) для твердой фазы
    DynamicArray<cellS*> k1S; // Новый временной слой (k+1) для твердой фазы
    DynamicArray<cellS*> s0S; // Предыдущий слой итераций по индексу s для твердой фазы
    DynamicArray<cellS*> s1S; // Новый слой итераций по индексу s для твердой фазы
    cellG *q0G; // Предыдущий слой итераций по индексу q для поверхности раздела фаз
    cellG *q1G; // Новый слой итераций по индексу q для поверхности раздела фаз
    DynamicArray<cellL*> k0L; // Предыдущий временной слой (k) для жидкой фазы
    DynamicArray<cellL*> k1L; // Новый временной слой (k+1) для жидкой фазы
    DynamicArray<cellL*> s0L; // Предыдущий слой итераций по индексу s для жидкой фазы
    DynamicArray<cellL*> s1L; // Новый слой итераций по индексу s для жидкой фазы
    // Определение размеров сетки
    nS = StrToInt(EnS->Text);
    nL = StrToInt(EnL->Text);
    he = StrToFloat(Ehe -> Text);
    tau = StrToFloat(ETau -> Text);
    errR = StrToFloat(EErrR -> Text);
    errZ = StrToFloat(EErrZ -> Text);
    // Определение количества химических компонентов в жидкой и твердой фазах
    n = StrToInt(EcompS->Text);
    m = StrToInt(EcompL->Text);
    //////////////////////////////////////
    eP.Length = n + 1;
    for(int i = 1; i <= n; i++)
    {
        eP[i] = new elementP;
    };
    eR.Length = m + 1;
    for(int i = 1; i <= m; i++)
    {
        eR[i] = new elementR;
    };
    //////////////////////////////////////
    q0G = new cellG;
    q1G = new cellG;

    k0S.Length = nS + 1;
    k1S.Length = nS + 1;
    for(int j = 0; j <= nS; j++)
    {
        k0S[j] = new cellS;
        k1S[j] = new cellS;
    };
    k0L.Length = nL + 1;
    k1L.Length = nL + 1;
}

```

```

for(int j = 0; j <= nL; j++)
{
    k0L[j] = new cellL;
    k1L[j] = new cellL;
};
s0S.Length = nS + 1;
s1S.Length = nS + 1;
for(int j = 0; j <= nS; j++)
{
    s0S[j] = new cellS;
    s1S[j] = new cellS;
};
s0L.Length = nL + 1;
s1L.Length = nL + 1;
for(int j = 0; j <= nL; j++)
{
    s0L[j] = new cellL;
    s1L[j] = new cellL;
};
////////////////////////////////////
InitialComp();
Ifile.open("Граница.txt", ios:: out);
I1file.open("Температура на сетке.txt", ios:: out);
I2file.open("Концентрация Si на сетке.txt", ios:: out);
I3file.open("Концентрация В в аморфной фазе.txt", ios:: out);
I4file.open("Концентрация Nb в аморфной фазе.txt", ios:: out);
I5file.open("Концентрация Fe на сетке.txt", ios:: out);
I6file.open("Коэф. диффузии Nb в аморфной фазе.txt", ios:: out);
A1(k0S, k0L);
CopyCellS(s1S,k0S);
CopyCellL(s1L,k0L);
CopyCellS(k1S,k0S);
CopyCellL(k1L,k0L);
A2(k0S, *q0G, k0L);
A3(k0S, k1S, s0S, s1S, *q0G, *q1G, k0L, k1L, s0L, s1L);
//Вывод в файл
Ifile.close();
I1file.close();
I2file.close();
I3file.close();
I4file.close();
I5file.close();
I6file.close();
Form1->TabSheet2->TabVisible = True;
}
//-----

//
// Построение сетки
//
void A1(DynamicArray<cellS*> &S, DynamicArray<cellL*> &L)
{
    for(int j = 0; j <= nS; j++)
    {
        if(nS == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
        S[j]->l = 1.0 / nS;
        S[j]->x = j * S[j]->l;
    };
    for(int j = 0; j <= nL; j++)
    {
        if(j == 0)
        {
            L[j]->l = S[nS]->l;
            L[j]->x = 1.0;
        }
        else
        {
            L[j]->l = L[j - 1]->l * he;
            for(int i = 0; i <= j - 1; i++)
            {
                L[j]->x = L[j]->x + L[i]->l;
            };
            L[j]->x = L[j]->x + 1.0;
        };
    };
};
};

```

```

//
// Заполнение нулевого временного слоя
//
void A2(DynamicArray<cellS*> &S, cellG &G, DynamicArray<cellL*> &L)
{
    randomize();
    Rs = 2.950799860979798018345e-09;
    for(int j = 0; j <= nS; j++)
    {
        S[j]->T = 750.000000000000;
        for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
        {
            S[j]->c[1] = 0.0000000014;
        };
    };
    for(int j = 0; j <= nL; j++)
    {
        if(j == 0) L[j]->T = S[nS]->T;
        else L[j]->T = 750.000000000000;
        for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
        {
            L[j]->c[1] = 0.078023//0.07802;
            L[j]->c[2] = 0.02002//0.02002;
            L[j]->c[3] = 0.05735//0.05735; 0,8500307
        };
    };
    Is.Length = n + 1;
    for(int i = 1; i <= n; i++) Is[i] = 0.0;
    Is1.Length = n + 1;
    for(int i = 1; i <= n; i++) Is1[i] = 0.0;
    G.z0[0] = S[nS]->T;
    for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
    {
        G.z0[i] = S[nS]->c[i];
    };
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
    {
        G.z0[n - 1 + i] = L[0]->c[i];
    };
    for(int i = 1; i <= n; i++)
    {
        G.z0[n + m - 2 + i] = Is[i];
    };
};
//
// Расчет k - го временного слоя
//
void A3(DynamicArray<cellS*> &k0S, DynamicArray<cellS*> &k1S, DynamicArray<cellS*> &s0S, DynamicArray<cellS*> &s1S, cellG &q0G, cellG
&q1G, DynamicArray<cellL*> &k0L, DynamicArray<cellL*> &k1L, DynamicArray<cellL*> &s0L, DynamicArray<cellL*> &s1L)
{
    calc_k = 1;
    while(calc_k <= 160)
    {
        if (calc_k == 70)
        {calc_k = calc_k;};
        // Определение величин, относящихся к нулевой итерации: s=0
        A3_1(k0S, s0S, k0L, s0L);
        // Расчет s+1 -ой итерации (s=0,1,2...)
        A3_2(s0S, s1S, q0G, q1G, s0L, s1L, k1S, k1L);
        // Определение критического размера зародыша
        {
            // Заполнение k -го временного слоя
            A3_3(k0S, s0S, s1S, k0L, s0L, s1L);
            for (int i=0; i < q0G.z0.Length; i++) Ifile<<q0G.z0[i]<<"\t";
            Ifile<<eP[1]->yi * q0G.z0[5] + eP[2]->yi * q0G.z0[6]<<"\t";
            Ifile<<q0G.gamma<<"\t";
            Ifile<<RsI<<"\t"<<tau;
            Ifile<<"\t";
            Ifile<<"\t"<<(k1S[nS]->ro * k1S[nS]->diff[1] / k1S[nS]->l) * (1.0 / Rs1) * ((1.0 - k1S[nS]->alpha[1]) * q0G.z0[1] - k1S[nS]->beta[1]);
            Ifile<<"\t"<<q0G.z0[1] * (eP[1]->yi * q0G.z0[5] + eP[2]->yi * q0G.z0[6]) - eP[1]->yi * q0G.z0[5];
            Ifile<<"\t"<<((eR[1]->yij[1] + q0G.z0[2] * eP[1]->yi) * q0G.z0[5] + (eR[1]->yij[2] + q0G.z0[2] * eP[2]->yi) * q0G.z0[6]);
            Ifile<<"\t"<<((eR[1]->yij[1]) * q0G.z0[5] + (eR[1]->yij[2]) * q0G.z0[6]);
            Ifile<<"\t"<<(q0G.z0[2] * eP[1]->yi) * q0G.z0[5] + (q0G.z0[2] * eP[2]->yi) * q0G.z0[6];
            Ifile<<"\t"<<(k1L[0]->ro * k1L[0]->diff[1] / k1L[0]->l) * (1.0 / Rs1) * ((k1L[0]->alpha[1] - 1.0) * q0G.z0[2] + k1L[0]->beta[1]);
            Ifile<<"\t";
            Ifile<<"\t"<<(k1S[nS]->ro * k1S[nS]->diff[1] / k1S[nS]->l) * (1.0 / Rs1) * ((1.0 - k1S[nS]->alpha[1]) * (1.0 - q0G.z0[1]) - k1S[nS]->dbeta[1]);
            Ifile<<"\t"<<(1.0 - q0G.z0[1]) * (eP[1]->yi * q0G.z0[5] + eP[2]->yi * q0G.z0[6]) - eP[2]->yi * q0G.z0[6];
        }
    }
}

```

```

    Ifile<<"t"<<((eR[4]->yij[1] + (1.0 - q0G.z0[2] - q0G.z0[3] - q0G.z0[4]) * eP[1]->yi) * q0G.z0[5] + (eR[4]->yij[2] + (1.0 - q0G.z0[2] - q0G.z0[3] -
q0G.z0[4]) * eP[2]->yi) * q0G.z0[6]);
    Ifile<<"t"<<((eR[4]->yij[1]) * q0G.z0[5] + (eR[4]->yij[2]) * q0G.z0[6]);
    Ifile<<"t"<<(((1.0 - q0G.z0[2] - q0G.z0[3] - q0G.z0[4]) * eP[1]->yi) * q0G.z0[5] + ((1.0 - q0G.z0[2] - q0G.z0[3] - q0G.z0[4]) * eP[2]->yi) *
q0G.z0[6]);
    Ifile<<"t"<<(k1L[0]->ro * k1L[0]->diff[1] / k1L[0]->l) * (1.0 / Rs1) * ((k1L[0]->alpha[1] - 1.0) * (1.0 - q0G.z0[2] - q0G.z0[3] - q0G.z0[4]) + k1L[0]-
>dbetta[1]);
    Ifile<<"t";
    Ifile<<"t"<<0.0;
    Ifile<<"t"<<0.0;
    Ifile<<"t"<<((eR[2]->yij[1] + q0G.z0[3] * eP[1]->yi) * q0G.z0[5] + (eR[2]->yij[2] + q0G.z0[3] * eP[2]->yi) * q0G.z0[6]);
    Ifile<<"t"<<(k1L[0]->ro * k1L[0]->diff[1] / k1L[0]->l) * (1.0 / Rs1) * ((k1L[0]->alpha[2] - 1.0) * q0G.z0[3] + k1L[0]->beta[2]);
    Ifile<<"t";
    Ifile<<"t"<<0.0;
    Ifile<<"t"<<0.0;
    Ifile<<"t"<<((eR[3]->yij[1] + q0G.z0[4] * eP[1]->yi) * q0G.z0[5] + (eR[3]->yij[2] + q0G.z0[4] * eP[2]->yi) * q0G.z0[6]);
    Ifile<<"t"<<(k1L[0]->ro * k1L[0]->diff[1] / k1L[0]->l) * (1.0 / Rs1) * ((k1L[0]->alpha[3] - 1.0) * q0G.z0[4] + k1L[0]->beta[3]);
    Ifile<<"n";
    for (int i=0; i < s0S.Length; i++) I1file<<s0S[i]->T<<"t";
    I1file<<"t";
    for (int i=0; i < s0L.Length; i++) I1file<<s0L[i]->T<<"t";
    I1file<<"n";
    for (int i=0; i < s0S.Length; i++) I2file<<s0S[i]->c[1]<<"t";
    I2file<<"t";
    for (int i=0; i < s0L.Length; i++) I2file<<s0L[i]->c[1]<<"t";
    I2file<<"n";
    for (int i=0; i < s0L.Length; i++) I3file<<s0L[i]->c[2]<<"t";
    I3file<<"n";
    for (int i=0; i < s0L.Length; i++) I4file<<s0L[i]->c[3]<<"t";
    I4file<<"n";
    for (int i=0; i < s0S.Length; i++) I5file<< 1.0 - s0S[i]->c[1]<<"t";
    I5file<<"t";
    for (int i=0; i < s0L.Length; i++) I5file<<1.0 - s0L[i]->c[1] - s0L[i]->c[2] - s0L[i]->c[3]<<"t";
    I5file<<"n";
    for (int i=0; i < s0L.Length; i++) I6file<<k1L[i]->diff[3] * 1.0E+23<<"t";
    I6file<<"n";
    tau = exp(log(tau)+0.2);
    };
    calc_k = calc_k + 1;
};
//
// Определение величин, относящихся к нулевой итерации: s=0
//
void A3_1(DynamicArray<cellS*> &k0S, DynamicArray<cellS*> &s0S, DynamicArray<cellL*> &k0L, DynamicArray<cellL*> &s0L)
{
    CopyCells(s0S,k0S);
    CopyCellL(s0L,k0L);
    for(int i = 1; i <= n; i++) Is[i] = Is[i];
};
//
// Расчет s+1 -ой итерации (s=0,1,2...)
//
void A3_2(DynamicArray<cellS*> &s0S, DynamicArray<cellS*> &s1S, cellG &q0G, cellG &q1G, DynamicArray<cellL*> &s0L, DynamicAr-
ray<cellL*> &s1L, DynamicArray<cellS*> &k1S, DynamicArray<cellL*> &k1L)
{
    calc_s = 1;
    // Расчет R_, Rs1
    s0S[nS]->ro = Ro*(s0S[nS]);
    Rs1_=0.0;
    for(int i = 1; i <= n; i++)
    {
        Rs1_ = Rs1_ + eP[i]->yi * Is[i];
    };
    if(s0S[nS]->ro == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
    Rs1_ = Rs1_ / s0S[nS]->ro;
    Rs1 = Rs + Rs1_ * tau;
    // Проверка по R
    while(fabs((Rs1 - Rs) / Rs) >= errR || calc_s <= 1)
    {
        double KrR = 1.0;
        double KrV = 0.0;
        double KrV0 = 0.0;
        double KrKappa = 0.0;
        double KrF = 0.0;
        double KrF1 = 0.0;
        double Kre = 0.0;
    }
}

```

```

// Расчет вспомогательных величин
for(int j = 0; j <= nS; j++)
{
    s0S[j]->ro = Ro(*s0S[j]);
    s0S[j]->cp = Cp(*s0S[j]);
};
for(int j = nL; j >= 0; j--)
{
    s0L[j]->cp = Cp(*s0L[j]);
};
for(int j = 0; j <= nS; j++)
{
    for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
    {
        s0S[j]->diff[i] = DiffInS(*s0S[j], i);
    };
};
for(int j = 0; j <= nL; j++)
{
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
    {
        s0L[j]->diff[i] = DiffInL(*s0L[j], i);
    };
};
// Расчет прогоночных коэффициентов для фазы S
A3_2_3(s0S);
// Расчет прогоночных коэффициентов для фазы L
A3_2_4(s0L, s0S);
// Расчет величин, относящихся к поверхности раздела фаз
A3_2_5(s0S, s1S, q0G, q1G, s0L, s1L);
// Расчет температуры и концентрации компонентов фазы S
A3_2_6(s0S, s1S, s0L, s1L);
// Завершение s+1 -ой итерации
    CopyCellS(k1S,s0S);
    CopyCellL(k1L,s0L);
CopyCellS(s0S,s1S);
CopyCellL(s0L,s1L);
Rs = Rs1;
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
    Is[i] = Is1[i];
};
// Расчет R_, Rs1
s0S[nS]->ro = Ro(*s0S[nS]);
Rs1_ = 0.0;
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
    Rs1_ = Rs1_ + eP[i]->yi * Is[i];
};
if(s0S[nS]->ro == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
Rs1_ = Rs1_ / s0S[nS]->ro;
Rs1 = Rs + Rs1_ * tau;
calc_s = calc_s++;
};
};
//
//
// Расчет прогоночных коэффициентов для фазы S
//
void A3_2_3(DynamicArray<cellS*> &s0S)
{
    double x_min = 0.0;
    double x_pl = 0.0;
// Расчет прогоночных коэффициентов для второго узла сетки (j = 1)
// Расчет прогоночных коэффициентов для Т фазы S
s0S[1]->alpha[0] = 1.0 / ((s0S[0]->cp * s0S[0]->ro * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[0]->l, 2.0)) / (6 * s0S[0]->lyamda * tau) + 1);
s0S[1]->beta[0] = ((s0S[0]->cp * s0S[0]->ro * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[0]->l, 2.0)) / (6 * s0S[0]->lyamda * tau)) * s0S[1]->alpha[0] * s0S[0]->T;
s0S[1]->dbetta[0] = ((s0S[0]->cp * s0S[0]->ro * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[0]->l, 2.0)) / (6 * s0S[0]->lyamda * tau)) * s0S[1]->alpha[0];
// Расчет прогоночных коэффициентов для концентраций с фазы S
for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
{
    s0S[1]->alpha[i] = 1.0 / ((pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[0]->l, 2.0)) / (6 * s0S[0]->diff[i] * tau) + 1);
    s0S[1]->beta[i] = ((pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[0]->l, 2.0)) / (6 * s0S[0]->diff[i] * tau)) * s0S[1]->alpha[i] * s0S[0]->c[i];
    s0S[1]->dbetta[i] = ((pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[0]->l, 2.0)) / (6 * s0S[0]->diff[i] * tau)) * s0S[1]->alpha[i] * (1.0 - s0S[0]->c[1]);
};
// Расчет прогоночных коэффициентов для остальных узлов сетки
for(int j = 1; j <= nS - 1; j++)
{

```

```

// Расчет прогоночных коэффициентов для Т фазы S
x_min = pow((s0S[j - 1]->x + s0S[j]->x) / 2.0, 2.0);
x_pl = pow((s0S[j]->x + s0S[j + 1]->x) / 2.0, 2.0);
s0S[j]->A[0] = x_min - ((s0S[j]->cp * s0S[j]->ro * s0S[j]->l) / (2.0 * s0S[j]->lyamda)) * Rs1 * Rs1_ * pow(s0S[j]->x, 3.0);
s0S[j]->B[0] = x_pl + ((s0S[j]->cp * s0S[j]->ro * s0S[j]->l) / (2.0 * s0S[j]->lyamda)) * Rs1 * Rs1_ * pow(s0S[j]->x, 3.0);
s0S[j]->C[0] = x_min + x_pl + ((s0S[j]->cp * s0S[j]->ro * pow(s0S[j]->l, 2.0)) / (s0S[j]->lyamda * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[j]->x, 2.0);
s0S[j]->F[0] = ((s0S[j]->cp * s0S[j]->ro * pow(s0S[j]->l, 2.0)) / (s0S[j]->lyamda * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[j]->x, 2.0) * s0S[j]->T;
s0S[j]->dF[0] = ((s0S[j]->cp * s0S[j]->ro * pow(s0S[j]->l, 2.0)) / (s0S[j]->lyamda * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[j]->x, 2.0);
s0S[j + 1]->alpha[0] = s0S[j]->B[0] / (s0S[j]->C[0] - s0S[j]->alpha[0] * s0S[j]->A[0]);
s0S[j + 1]->beta[0] = (s0S[j]->A[0] * s0S[j]->beta[0] + s0S[j]->F[0]) / (s0S[j]->C[0] - s0S[j]->alpha[0] * s0S[j]->A[0]);
s0S[j + 1]->dbetta[0] = (s0S[j]->A[0] * s0S[j]->dbetta[0] + s0S[j]->dF[0]) / (s0S[j]->C[0] - s0S[j]->alpha[0] * s0S[j]->A[0]);
// Расчет прогоночных коэффициентов для концентраций с фазы S
for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
{
    s0S[j]->A[i] = x_min - (s0S[j]->l / (2.0 * s0S[j]->diff[i])) * Rs1 * Rs1_ * pow(s0S[j]->x, 3.0);
    s0S[j]->B[i] = x_pl + (s0S[j]->l / (2.0 * s0S[j]->diff[i])) * Rs1 * Rs1_ * pow(s0S[j]->x, 3.0);
    s0S[j]->C[i] = x_min + x_pl + (pow(s0S[j]->l, 2.0) / (s0S[j]->diff[i] * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[j]->x, 2.0);
    s0S[j]->F[i] = (pow(s0S[j]->l, 2.0) / (s0S[j]->diff[i] * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[j]->x, 2.0) * s0S[j]->c[i];
    s0S[j]->dF[i] = (pow(s0S[j]->l, 2.0) / (s0S[j]->diff[i] * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * pow(s0S[j]->x, 2.0) * (1.0 - s0S[j]->c[1]);
    s0S[j + 1]->alpha[i] = s0S[j]->B[i] / (s0S[j]->C[i] - s0S[j]->alpha[i] * s0S[j]->A[i]);
    s0S[j + 1]->beta[i] = (s0S[j]->A[i] * s0S[j]->beta[i] + s0S[j]->F[i]) / (s0S[j]->C[i] - s0S[j]->alpha[i] * s0S[j]->A[i]);
    s0S[j + 1]->dbetta[i] = (s0S[j]->A[i] * s0S[j]->dbetta[i] + s0S[j]->dF[i]) / (s0S[j]->C[i] - s0S[j]->alpha[i] * s0S[j]->A[i]);
};
};
Yfile.open("AlphaS.txt", ios:: out);
for(int i = 0; i <= n - 1; i++)
{
    for(int j = 0; j <= nS; j++)
    {
        Yfile << s0S[j]->alpha[i] << "\t";
    };
    Yfile << "\n";
};
Yfile.close();
};
//
// Расчет прогоночных коэффициентов для фазы L
//
void A3_2_4(DynamicArray<cellL*> &s0L, DynamicArray<cellS*> &s0S)
{
    double x_min = 0.0;
    double x_pl = 0.0;
    // Расчет прогоночных коэффициентов для узла nL - 1
    s0L[nL]->alpha[0] = 0.0;
    s0L[nL]->beta[0] = s0L[nL]->T;
    s0L[nL]->dbetta[0] = 1.0;
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
    {
        s0L[nL]->alpha[i] = 0.0;
        s0L[nL]->beta[i] = s0L[nL]->c[i];
        s0L[nL]->dbetta[i] = (1.0 - s0L[nL]->c[1] - s0L[nL]->c[2] - s0L[nL]->c[3]);
    };
};
// Расчет прогоночных коэффициентов для остальных узлов сетки
for(int j = nL - 1; j >= 0; j--)
{
    // Расчет прогоночных коэффициентов для Т фазы L
    if (j == 0) x_min = pow((s0S[nS - 1]->x + s0L[j]->x) / 2.0, 2.0);
    else x_min = pow((s0L[j - 1]->x + s0L[j]->x) / 2.0, 2.0);
    x_pl = pow((s0L[j]->x + s0L[j + 1]->x) / 2.0, 2.0);
    s0L[j]->A[0] = he * x_min - ((s0L[j]->cp * s0L[j]->ro * he * s0L[j]->l) / (2.0 * s0L[j]->lyamda)) * Rs1_ * Rs1 * (pow(s0L[j]->x, 3.0) + (s0S[nS]->ro / s0L[j]->ro) - 1);
    s0L[j]->B[0] = x_pl + ((s0L[j]->cp * s0L[j]->ro * he * s0L[j]->l) / (2.0 * s0L[j]->lyamda)) * Rs1_ * Rs1 * (pow(s0L[j]->x, 3.0) + (s0S[nS]->ro / s0L[j]->ro) - 1);
    s0L[j]->C[0] = he * x_min + x_pl + ((s0L[j]->cp * s0L[j]->ro * he * (1 + he) * pow(s0L[j]->l, 2.0) * pow(s0L[j]->x, 2.0)) / (2.0 * s0L[j]->lyamda * tau)) * pow(Rs1, 2.0);
    s0L[j]->F[0] = ((s0L[j]->cp * s0L[j]->ro * he * (1 + he) * pow(s0L[j]->l, 2.0) * pow(s0L[j]->x, 2.0)) / (2.0 * s0L[j]->lyamda * tau)) * pow(Rs1, 2.0) * s0L[j]->T;
    s0L[j]->dF[0] = ((s0L[j]->cp * s0L[j]->ro * he * (1 + he) * pow(s0L[j]->l, 2.0) * pow(s0L[j]->x, 2.0)) / (2.0 * s0L[j]->lyamda * tau)) * pow(Rs1, 2.0);
    s0L[j]->alpha[0] = s0L[j]->A[0] / (s0L[j]->C[0] - s0L[j + 1]->alpha[0] * s0L[j]->B[0]);
    s0L[j]->beta[0] = (s0L[j]->B[0] * s0L[j + 1]->beta[0] + s0L[j]->F[0]) / (s0L[j]->C[0] - s0L[j + 1]->alpha[0] * s0L[j]->B[0]);
    s0L[j]->dbetta[0] = (s0L[j]->B[0] * s0L[j + 1]->dbetta[0] + s0L[j]->dF[0]) / (s0L[j]->C[0] - s0L[j + 1]->alpha[0] * s0L[j]->B[0]);
    // Расчет прогоночных коэффициентов для с фазы L
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
    {
        s0L[j]->A[i] = he * x_min - (he * s0L[j]->l / (2.0 * s0L[j]->diff[i])) * Rs1_ * Rs1 * (pow(s0L[j]->x, 3.0) + (s0S[nS]->ro / s0L[j]->ro) - 1);
        s0L[j]->B[i] = x_pl + (he * s0L[j]->l / (2.0 * s0L[j]->diff[i])) * Rs1_ * Rs1 * (pow(s0L[j]->x, 3.0) + (s0S[nS]->ro / s0L[j]->ro) - 1);
    };
};
};

```



```

Yfile<<s0S[i]->A[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->B[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->C[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->F[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->dF[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->alpha[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->beta[0]<<"\t";
Yfile<<s0S[i]->dbetta[0]<<"\t";
Yfile<<"\n";
};
Yfile.close();
Yfile.open("s0L.txt", ios:: out);
Yfile<<"T, [K]"<<"\t";
Yfile<<"l, [радиус]"<<"\t";
Yfile<<"x, [радиус]"<<"\t";
Yfile<<"lyamda, [Вт/(м*K)]"<<"\t";
Yfile<<"ro, [кг/м3]"<<"\t";
Yfile<<"cp, [Дж/кг*K]"<<"\t";
Yfile<<"A[0]"<<"\t";
Yfile<<"B[0]"<<"\t";
Yfile<<"C[0]"<<"\t";
Yfile<<"F[0]"<<"\t";
Yfile<<"dF[0]"<<"\t";
Yfile<<"alpha[0]"<<"\t";
Yfile<<"beta[0]"<<"\t";
Yfile<<"dbetta[0]"<<"\t";
Yfile<<"A[1]"<<"\t";
Yfile<<"B[1]"<<"\t";
Yfile<<"C[1]"<<"\t";
Yfile<<"F[1]"<<"\t";
Yfile<<"dF[1]"<<"\t";
Yfile<<"alpha[1]"<<"\t";
Yfile<<"beta[1]"<<"\t";
Yfile<<"dbetta[1]"<<"\t";
Yfile<<"c[1], [мольная доля]"<<"\t";
Yfile<<"diff[1], [м2/с]"<<"\t";
Yfile<<"\n";
for (int i=0; i <= nL; i++)
{
Yfile<<s0L[i]->T<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->l<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->x<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->lyamda<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->ro<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->cp<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->A[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->B[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->C[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->F[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->dF[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->alpha[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->beta[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->dbetta[0]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->A[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->B[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->C[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->F[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->dF[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->alpha[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->beta[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->dbetta[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->c[1]<<"\t";
Yfile<<s0L[i]->diff[1]<<"\t";
Yfile<<"\n";
};
Yfile.close();
Y4file.open("granica.txt", ios:: out);
while(delta >= errZ || calc_q <= 1)
{
for(int j = 0; j <= 2 * n + m - 2; j++)
{
Y4file<<q0G.z0[j]<<"\t";
};
Y4file<<"\n";
// Расчет вспомогательных значений
q0G.gamma = Gamma(q0G);
for(int i = 1; i <= n; i++)

```

```

{
    q0G.deltaH[i] = DeltaH(q0G, i);
};
// Расчет q + 1 итерации (q = 0,1,2,...)
// Расчет матрицы ОМЕГА
GiveOMEGA(*s0S[nS], q0G, *s0L[0]);
// Расчет матрицы omega
Giveomega(*s0S[nS], q0G, *s0L[0]);
// Расчет матрицы z для итерации q + 1
omega.Length = q0G.omega.Length;
for(int i = 0; i <= omega.High; i++)
{
    omega[i].Length = q0G.omega[i].Length;
    for(int j = 0; j <= omega[i].High; j++)
    {
        omega[i][j] = q0G.omega[i][j];
    };
};
// Функция для получения обратной матрицы
Y2file.open("Matrix.txt", ios:: out);
////////////////////////////////////
Y2file<<"n"<<"OMEGA"<<"t"<<"z"<<"n";
for(int i = 0; i < q0G.OMEGA.Length; i++)
{
    Y2file<<q0G.OMEGA[i]<<"t"<<q0G.z0[i];
    Y2file<<"n";
};
Y2file<<"n";
////////////////////////////////////
InvertGauss(q0G.omega, omega);
Y2file.close();
// Вычисление значений матрицы zq1 на новой итерации q+1
for(int i = 0; i < omega.Length; i++)
{
    q1G.z0[i] = 0.0;
    for(int r = 0; r < q1G.z0.Length; r++)
    {
        q1G.z0[i] = q1G.z0[i] + omega[i][r] * q0G.OMEGA[r];
    };
};
for(int i = 0; i < q0G.z0.Length; i++)
{
    q1G.z0[i] = q0G.z0[i] - q1G.z0[i];
};

// Вычисление среднего квадратического отклонения z(q + 1) от z(q)
delta = 0.0;
for(int j = 0; j <= 2 * n + m - 2; j++)
{
    delta = delta + pow(q1G.z0[j] - q0G.z0[j], 2.0);
};
delta = delta / (2 * n + m - 2);
delta = pow(delta, 0.5);
if(delta > pow(10.0, 20.0))
{
    delta = 0.0; // Страхование на случай расхождения
    ShowMessage("Метод Ньютона расходится!");
};
// Завершение q + 1 -ой итерации
for(int j = 0; j <= 2 * n + m - 2; j++)
{
    q0G.z0[j] = q1G.z0[j];
};

    calc_q = calc_q + 1;
};
Y4file.close();

// Определение величин, относящихся к границе раздела фаз в s + 1
s1S[nS]->T = q1G.z0[0];
s1L[0]->T = q1G.z0[0];
for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
{
    s1S[nS]->c[i] = q1G.z0[i];
};
for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
{

```

```

    s1L[0]->c[i] = q1G.z0[n - 1 + i];
};
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
    Is1[i] = q1G.z0[n + m - 2 + i];
};
};

//
// Расчет температуры и концентрации компонентов фазы S
//
void A3_2_6(DynamicArray<cellS*> &s0S, DynamicArray<cellS*> &s1S, DynamicArray<cellL*> &s0L, DynamicArray<cellL*> &s1L)
{
    // Расчет для T
    for(int j = nS; j >= 1; j--)
    {
        s1S[j-1]->T = s0S[j]->alpha[0] * s1S[j]->T + s0S[j]->beta[0];
    };
    // Расчет для c
    for(int j = nS; j >= 1; j--)
    {
        for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
        {
            s1S[j-1]->c[i] = s0S[j]->alpha[i] * s1S[j]->c[i] + s0S[j]->beta[i];
        };
    };
    // Заполнение узлов относящихся к фазе L
    for(int j = 1; j <= nL; j++)
    {
        s1L[j]->T = s0L[j]->alpha[0] * s1L[j-1]->T + s0L[j]->beta[0];
        for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
        {
            s1L[j]->c[i] = s0L[j]->alpha[i] * s1L[j-1]->c[i] + s0L[j]->beta[i];
        };
    };
};

//
// Заполнение k -го временного слоя
//
void A3_3(DynamicArray<cellS*> &k0S, DynamicArray<cellS*> &s0S, DynamicArray<cellS*> &s1S, DynamicArray<cellL*> &k0L, DynamicArray<cellL*> &s0L, DynamicArray<cellL*> &s1L)
{
    // Заполнение узлов относящихся к фазе S
    CopyCellS(k0S, s0S);
    CopyCellL(k0L, s0L);
};

//
// Ввод физических величин, относящихся к компонентом жидкой и твердой фаз
//
void InitialComp()
{
    InFile.open("ComponentSolid.txt", ios:: in);
    Zfile.open("Output.txt", ios:: out);
    char w5;
    InFile.read(&w5,1);
    for(int i = 1; i <= eP.High; i++)
    {
        while(w5 != '\n')InFile.read(&w5,1);
        while(w5 != '\t')InFile.read(&w5,1);
        InFile>>eP[i]->h0i;
        InFile>>eP[i]->Cpi;
        InFile>>eP[i]->yi;
        InFile>>eP[i]->gammai;
        InFile>>eP[i]->d_gammai;
        InFile>>eP[i]->vi;
        InFile>>eP[i]->d_v;
        eP[i]->v_ = eP[i]->yi * eP[i]->vi;
        for(int j = 1; j <= eP[i]->Dij.High; j++)InFile>>eP[i]->Dij[j];
        for(int j = 1; j <= eP[i]->Eij.High; j++)InFile>>eP[i]->Eij[j];
        Zfile<<w5;
        InFile.read(&w5,1);
    };
    Zfile.close();
    InFile.close();
}

```

```

InFile.open("ComponentLiquid.txt", ios:: in);
Zfile.open("Output.txt", ios:: out);
InFile.read(&w5,1);
for(int i = 1; i <= eR.High; i++)
{
while(w5 != '\n')InFile.read(&w5,1);
while(w5 != '\t')InFile.read(&w5,1);
InFile>>eR[i]->h0i;
InFile>>eR[i]->Cpi;
InFile>>eR[i]->M;
for(int j = 1; j <= eR[i]->yij.High; j++)InFile>>eR[i]->yij[j];
for(int j = 1; j <= eR[i]->nij.High; j++)InFile>>eR[i]->nij[j];
InFile>>eR[i]->gammai;
InFile>>eR[i]->d_gammai;
InFile>>eR[i]->vi;
for(int j = 1; j <= eR[i]->Dij.High; j++)InFile>>eR[i]->Dij[j];
for(int j = 1; j <= eR[i]->Eij.High; j++)InFile>>eR[i]->Eij[j];
Zfile<<w5;
InFile.read(&w5,1);
};
Zfile.close();
InFile.close();
};

```

Модуль глобальных переменных gVariables

gVariables.cpp

```

//-----
#pragma hdrstop
#include "Main.h"
#include "gVariables.h"
#include "Mathematica.h"
// Глобальные физические параметры
int n; // Количество химических компонентов в твердой фазе
int m; // Количество химических компонентов в жидкой фазы
// Глобальные параметры сетки
double nS; // Количество узлов в сетке твердой фазы
double nL; // Количество узлов в сетке жидкой фазы
double he; // Знаменатель геомтрической прогрессии
double tau; // Исходный шаг по времени
int calc_s; // Счетчик итераций по s
int calc_k; // Счетчик итераций по k
int calc_q; // Счетчик итераций по q
double errR; // Точность определения радиуса зародыша
double errZ; // Точность определения значений матрицы z
// Глобальные вспомогательные переменные
DynamicArray<elementR*> eR; // Массив данных о компонентах фазы L
DynamicArray<elementP*> eP; // Массив данных о компонентах фазы S
double Rs; // Радиус зародыша на итерации s
double Rs1; // Радиус зародыша на итерации s+1
double Rs1_;
DynamicArray<double> Is; // Молярная скорость образования продукта на итерации s
DynamicArray<double> Is1; // Молярная скорость образования продукта на итерации s+1
fstream Yfile, Y1file, Y2file, Y3file, Y4file, Zfile; // Переменные для работы с файлами
fstream Ifile, I1file, I2file, I3file, I4file, I5file, I6file;
fstream InFile;
//
// Конструктор перменных типа element_p
//
elementP::elementP()
{
randomize();
h0i = 0.0 * random(100); //1.0;
Cpi = 0.0 * random(100);
yi = 0.0 * random(100);
gammai = 0.0 * random(100);
d_gammai = 0.0 * random(100);
vi = 0.0 * random(100);
d_v = 0.0 * random(100);
v_ = 0.0 * random(100);
Dij.Length = n + 1;
for(int j = 1; j < Dij.Length; j++) Dij[j] = 0.0 * random(100);
Eij.Length = n + 1;
for(int j = 1; j < Eij.Length; j++) Eij[j] = 0.0 * random(100);
};

```

```

//
// Деструктор переменных типа element_p
//
elementP::~~elementP()
{
};

//
// Конструктор переменных типа element_r
//
elementR::elementR()
{
    randomize();
    h0i = 0.0 * random(100);
    Cpi = 0.0 * random(100);
    M = 0.0 * random(100);
    yij.Length = n + 1;
    for(int j = 1; j < yij.Length; j++) yij[j] = 0.0 * random(100);
    nij.Length = n + 1;
    for(int j = 1; j < nij.Length; j++) nij[j] = 0.0;
    gammai = 0.0 * random(100);
    d_gammai = 0.0 * random(100);
    vi = 0.0 * random(100);
    Dij.Length = m + 1;
    for(int j = 1; j < Dij.Length; j++) Dij[j] = 0.0 * random(100);
    Eij.Length = m + 1;
    for(int j = 1; j < Eij.Length; j++) Eij[j] = 0.0 * random(100);
};

//
// Деструктор переменных типа element_r
//
elementR::~~elementR()
{
};

//
// Конструктор переменных твердой фазы S
//
cellS::cellS()
{
    randomize();
    l = 0.0;
    x = 0.0;
    T = 0.0;
    ro = 0.0;
    cp = 0.0;
    c.Length = n;
    for(int i = 1; i <= n - 1; i++) c[i] = 0.0 * random(100);

    luyamda = 31.4; // Коэффициент теплопроводности фазы L
    A.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < A.Length; i++) A[i] = 0.0 * random(100);
    B.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < B.Length; i++) B[i] = 0.0 * random(100);
    C.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < C.Length; i++) C[i] = 0.0 * random(100);
    F.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < F.Length; i++) F[i] = 0.0 * random(100);
    dF.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < dF.Length; i++) dF[i] = 0.0 * random(100);
    diff.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < diff.Length; i++) diff[i] = 0.0 * random(100);
    alpha.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < alpha.Length; i++) alpha[i] = 0.0 * random(100);
    betta.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < betta.Length; i++) betta[i] = 0.0 * random(100);
    dbetta.Length = 1 + (n - 1);
    for(int i = 0; i < dbetta.Length; i++) dbetta[i] = 0.0 * random(100);
};

//
// Деструктор переменных твердой фазы S
//
cellS::~~cellS()
{
};

```

```

c.Length = 0;
};

// Конструктор переменных жидкой фазы L
cellL::cellL()
{
    randomize();
    l = 0.0;
    x = 0.0;
    T = 0.0;
    cp = 0.0;
    ro = 7000.0;
    c.Length = m;
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++) c[i] = 0.0 * random(100);

    lyaamda = 40.4; // Коэффициент теплопроводности фазы L
    A.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < A.Length; i++) A[i] = 0.0 * random(100);
    B.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < B.Length; i++) B[i] = 0.0 * random(100);
    C.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < C.Length; i++) C[i] = 0.0 * random(100);
    F.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < F.Length; i++) F[i] = 0.0 * random(100);
    dF.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < dF.Length; i++) dF[i] = 0.0 * random(100);
    diff.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < diff.Length; i++) diff[i] = 0.0 * random(100);
    alpha.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < alpha.Length; i++) alpha[i] = 0.0 * random(100);
    beta.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < beta.Length; i++) beta[i] = 0.0 * random(100);
    dbeta.Length = 1 + (m - 1);
    for(int i = 0; i < dbeta.Length; i++) dbeta[i] = 0.0 * random(100);
};

// Конструктор переменных раздела фаз G
cellG::cellG()
{
    randomize();
    n = StrToInt(Form1->EcompS->Text); // Определение количества химических компонентов в жидкой и твердой фазах
    m = StrToInt(Form1->EcompL->Text);
    z0.Length = 1 + n - 1 + m - 1 + n;
    for(int i = 0; i < z0.Length; i++) z0[i] = 0.0;
    z1.Length = 1 + n - 1 + m - 1 + n;
    for(int i = 0; i < z1.Length; i++) z1[i] = 0.0;
    OMEGA.Length = 1 + n - 1 + m - 1 + n;
    for(int i = 0; i < OMEGA.Length; i++) OMEGA[i] = 0.0;
    omega.Length = 1 + n - 1 + m - 1 + n;
    for(int i = 0; i < omega.Length; i++)
    {
        omega[i].Length = 1 + n - 1 + m - 1 + n;
        for(int j = 0; j < omega[i].Length; j++) omega[i][j] = 0.0;
    };
    E.Length = n + 1;
    for(int i = 1; i < E.Length; i++)
    {
        E[1] = 0.99;
        E[2] = 0.01;
    };
    B.Length = n + 1;
    for(int i = 1; i < B.Length; i++)
    {
        B[1] = 0.08407;
        B[2] = 0.91593;
    };
    Tst = 600.0;
    deltaH.Length = n + 1;
    for(int i = 1; i < deltaH.Length; i++) deltaH[i] = 0.0;
    gamma = 0.0;
};
// Деструктор переменных раздела фаз G
cellG::~cellG()
{
};
#pragma package(smart_init)

```

Расчетный модуль Mathematica

Mathematica.cpp

```
#pragma hdrstop
#include "Mathematica.h"
#include "constants.h"
#include "Physics.cpp"
//
// Функция для получения обратной матрицы
// matrix - Исходная матрица для поиска обратной
// matrixI - Матрица для записи обратной (входящая матрица будет затерта)
//
void InvertGauss(DynamicArray< DynamicArray < double >> &matrix, DynamicArray< DynamicArray < double >> &matrixI)
{
    int mem_i, mem_j;
    double d = 0.0;
    double mem = 0.0;
    DynamicArray< DynamicArray < double >> smatrix;
    DynamicArray < bool > call_i, call_j;
    // Создание единичной матрицы
    matrixI.Length = matrix.Length;
    smatrix.Length = matrix.Length;
    call_i.Length = matrix.Length;
    call_j.Length = matrix.Length + 1;
    call_j[call_j.High] = false;
    for(int i = 0; i <= matrixI.High; i++)
    {
        call_i[i] = false;
        call_j[i] = false;
        matrixI[i].Length = matrix[i].Length;
        smatrix[i].Length = matrix[i].Length;
        for(int j = 0; j <= matrixI[i].High; j++)
        {
            if(i == j) matrixI[i][j] = 1.0;
            else matrixI[i][j] = 0.0;
            smatrix[i][j] = matrix[i][j];
        };
    };
};

// Прямой ход метода Гаусса с выбором ведущего элемента
for(int u = 0; u <= matrix.High; u++)
{
    mem = 0.0;
    for(int i = 0; i <= matrix.High; i++)
    {
        if(call_i[i] == false)
        {
            for(int j = 0; j <= matrix[i].High; j++)
            {
                if(call_j[j] == false)
                {
                    if(fabs(mem) <= fabs(matrix[i][j]))
                    {
                        mem = matrix[i][j];
                        mem_i = i;
                        mem_j = j;
                    };
                };
            };
        };
    };
};

mem = matrix[mem_i][mem_j];
for(int j = 0; j <= matrixI[mem_i].High; j++)
{
    matrix[mem_i][j] = matrix[mem_i][j] / mem;
    matrixI[mem_i][j] = matrixI[mem_i][j] / mem;
};
for(int i = 0; i <= matrixI.High; i++)
{
    if(i != mem_i)
    {
        mem = matrix[i][mem_j] / matrix[mem_i][mem_j];
        for(int j = 0; j <= matrixI[mem_i].High; j++)
        {
            matrix[i][j] = matrix[i][j] - matrix[mem_i][j] * mem;
            matrixI[i][j] = matrixI[i][j] - matrixI[mem_i][j] * mem;
        };
    };
};
};
```

```

    };
};
};
call_i[mem_i] = true;
call_j[mem_j] = true;
call_j[call_j.High] = call_j[mem_j];
for(int i = 0; i <= matrix.High; i++)
{
    call_j[call_j.High] = call_j[call_j.High] && call_j[i];
};
};

// Обратный ход метода Гаусса с выбором ведущего элемента
for(int j = 0; j <= matrixI[0].High; j++)
{
    for(int i = 0; i <= matrixI.High; i++)
    {
        if(matrix[i][j] == 1.0)
        {
            RowMove(matrix, i, j);
            RowMove(matrixI, i, j);
        };
    };
};

//
// Функция перемещения строки
// k1, k2 - строки меняемые местами
//
void RowMove(DynamicArray< DynamicArray< double >> &matrix, int k1, int k2)
{
    double mem;
    for(int j = 0; j <= matrix[k1].High; j++)
    {
        mem = matrix[k2][j];
        matrix[k2][j] = matrix[k1][j];
        matrix[k1][j] = mem;
    };
};
};

```

Расчетный модуль Physics

Physics.cpp

```

//-----
#include <vcl.h>

#pragma hdrstop
#include "Physics.h"
#include "Derivative.h"
#include "gVariables.h"
#include "Mathematica.h"
#include "constants.h"
#pragma package(smart_init)

//
// Функция расчета межфазного натяжения
//
double Gamma(cellG &x)
{
    double g = 0;
    //Расчет значения межфазного натяжения
    for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
    {
        g = g + (eP[i]->gammai - eP[n]->gammai) * x.z0[i]; // !!!заменить на z
    };
    g = g + eP[n]->gammai;
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
    {
        g = g + (eR[i]->gammai - eR[m]->gammai) * x.z0[n - 1 + i];
    };
    g = g + eR[m]->gammai;
    return g;
};

//

```

```

// Функция расчета изменения энтальпии
//
double DeltaH(cellG &x, int i)
{
    double deltaH0 = 0;
    double deltaCp = 0;
    double dH = 0;

    // Расчет вспомогательных значений для определения значения уравнения теплопередачи
    for (int j = 1; j <= m; j++)
    {
        deltaH0 = deltaH0 + eR[j]->yij[i] * eR[j]->h0i;
        deltaCp = deltaCp + eR[j]->yij[i] * eR[j]->Cpi;
    };
    deltaH0 = deltaH0 + eP[i]->yi * eP[i]->h0i;
    deltaCp = deltaCp + eP[i]->yi * eP[i]->Cpi;
    if(Rs1 == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
    dH = deltaH0 + deltaCp * (x.z0[0] - x.Tst) + (2.0 * x.gamma * eP[i]->v_ / Rs1); // заменить R
    return dH;
};

//
// Функция расчета плотности фазы S
//
double Ro(cells &x)
{
    double r = 0.0;
    // Расчет плотности фазы S
    for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
    {
        r = r + (eP[i]->vi - eP[n]->vi) * x.c[i];
    };
    r = r + eP[n]->vi;
    if(r == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
    r = 1.0 / r;
    return r;
};

//
// Функция расчета удельной теплоемкости фазы S
//
double Cp(cells &x)
{
    double cp = 0.0;
    double summ = 0.0;
    for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
    {
        summ = summ + (eP[i]->Cpi - eP[n]->Cpi) * x.c[i];
    };
    cp = summ + eP[n]->Cpi;
    return cp;
};

//
// Функция расчета удельной теплоемкости фазы L
//
double Cp(cellL &x)
{
    double cp = 0.0;
    double summ = 0.0;
    for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
    {
        summ = summ + (eR[i]->Cpi - eR[m]->Cpi) * x.c[i];
    };
    cp = summ + eR[m]->Cpi;
    return cp;
};

//
// Функция расчета коэффициента диффузии i -ого компонента фазы S
//
double DiffInS(cellS &x, int i)
{
    double D = 0.0;
    // Расчет коэффициента диффузии i -ого компонента фазы S
    for(int l = 1; l <= n - 1; l++)
    {

```

```

D = D + (eP[i]->Dij[l] * exp((-1.0 * eP[i]->Eij[l])/(x.T * cR)) - eP[i]->Dij[n] * exp((-1.0 * eP[i]->Eij[n])/(x.T * cR))) * x.c[l];
};
D = D + eP[i]->Dij[n] * exp((-1.0 * eP[i]->Eij[n])/(x.T * cR));
return D;
};

//
// Функция расчета коэффициента диффузии i -ого компонента фазы L
//
double DiffInL(cellL &x, int i)
{
double D = 0.0;
double a_cx = 0.0;
DynamicArray<double> a_c;
a_c.Length = m;
if (x.c[i] > 0.5) a_cx = 0.999999999;
else a_cx = 1.0 / 3.1415926535897932384626433832795 * atan((x.c[i] * 100.0 - 5.0) * 0.8) + 0.5;
for (int l = 1; l <= m - 1; l++)
{
if (l == i) a_c[l] = a_cx;
else a_c[l] = (1.0 - a_cx) * (x.c[l] / (1.0 - x.c[i]));
};
// Расчет коэффициента диффузии i -ого компонента фазы L
for(int l = 1; l <= m - 1; l++)
{
D = D + (eR[i]->Dij[l] * exp((-1.0 * eR[i]->Eij[l])/(x.T * cR)) - eR[i]->Dij[m] * exp((-1.0 * eR[i]->Eij[m])/(x.T * cR))) * a_c[l];
};
D = D + eR[i]->Dij[m] * exp((-1.0 * eR[i]->Eij[m])/(x.T * cR));
return D;
};

//
// Функция расчета коэффициента активности элемента i в фазе S
// x - переменная, хранящая значения массива z
// i - номер элемента
//
double ActivInS(cellG &x, int i)
{
double a;
if(i == n)
{
a = 0.0;
for(int j = 1; j <= n - 1; j++)
{
a = a + x.z0[j];
};
a = 1.0 - a;
}
else a = x.z0[i];
return a;
};

//
// Функция расчета коэффициента активности элемента i в фазе L
// x - переменная, хранящая значения массива z
// i - номер элемента
//
double ActivInL(cellG &x, int i)
{
double a;
if(i == m)
{
a = 0.0;
for(int j = 1; j <= m - 1; j++)
{
a = a + x.z0[n - 1 + j];
};
a = 1.0 - a;
}
else a = x.z0[n - 1 + i];
return a;
};

//
// Функция расчета константы равновесия продукта i
// x - переменная, хранящая значения массива z
// i - номер элемента

```

```

//
double ConstK(cellG &x, int i)
{
double K;
if(x.z0[0] == 0.0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
K = (x.E[i] * (x.z0[2] + (1.0 - x.z0[2] - x.z0[3] - x.z0[4])) / x.B[i];
return K;
};

//
// Функция, составляющая матрицу OMEGAq
// x0 - Переменные, хранящая данные для расчета матрицы уравнений OMEGAq
//

void GiveOMEGA(cellS &xS, cellG &xG, cellL &xL) //!!! Omega на вход, добавить везде const
{
double summ=0.0; // Переменная для суммирования
double summ1=0.0; // Переменная для суммирования
double pr=1.0; // Переменная для подсчета произведения
// Определеение размера матрицы OMEGA
xG.OMEGA.Length = 2 * n + m - 1;
//
// Расчет уравнения теплопередачи OMEGAq0[0]
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
summ = summ + xG.z0[n + m - 2 + i] * xG.deltaH[i];
};
xG.OMEGA[0] = (xS.lyamda * (1.0 - xS.alpha[0]) + xL.lyamda * (1.0 - xL.alpha[0])) * xG.z0[0] - (xS.lyamda * xS.betta[0] + xL.lyamda * xL.betta[0])
+ Rs1 * xS.l * summ;

//
// Расчет уравнения массопереноса фазы S OMEGAq[i]
for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
{
summ=0;
for(int k = 1; k <= n; k++)
{
summ = summ + eP[k]->yi * xG.z0[n + m - 2 + k];
};
if(xS.l == 0 || Rs1 == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!"); //!!!roS - функция?
xG.OMEGA[i] = (xS.ro * xS.diff[i] / xS.l) * (1.0 / Rs1) * (1.0 - xS.alpha[i]) * xG.z0[i] - xS.betta[i] + xG.z0[i] * summ - eP[i]->yi * xG.z0[n + m - 2
+ i];
};

//
// Расчет уравнения массопереноса фазы L OMEGAq0[n-1+i]
for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
{
summ=0;
for(int k = 1; k <= n; k++)
{
summ = summ + (eR[i]->yij[k] + xG.z0[n - 1 + i] * eP[k]->yi) * xG.z0[n + m - 2 + k];
};
if(xS.l == 0 || Rs1 == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
xG.OMEGA[n - 1 + i] = (xL.ro * xL.diff[i] / xS.l) * (1.0 / Rs1) * ((xL.alpha[i] - 1.0) * xG.z0[n - 1 + i] + xL.betta[i]) + summ;
};

//
// Расчет "химических" уравнений OMEGAq0[n+m-2+i]
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
pr=1.0;
for(int j = 1; j <= m; j++)
{
if (ActivInL(xG.j) == 0.0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!ActivInL(xG.j) == 0.0!!!!!!!!!!!!"); //!!!вывести сообщение об ошибке
else pr = pr * pow(ActivInL(xG.j), eR[j]->nij[i]);
};
if(xG.z0[0] == 0 || (Rs1 * cR * xG.z0[0]) == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
xG.OMEGA[n + m - 2 + i] = pr - ActivInS(xG,i) * ConstK(xG, i) * exp((2.0 * xG.gamma * eP[i]->v_) / (Rs1 * cR * xG.z0[0]));
};
};

//
// Функция, задающая матрицу производных omegaq
// x0 - Переменные, хранящая данные для расчета производных уравнений матрицы OMEGAq
//

```

```

void Giveomega(cellS &xS, cellG &xG, cellL &xL)
{
double summ = 0;
double pr = 1.0;

xG.omega.Length = 2 * n + m - 1;
for(int i = 0; i < xG.omega.Length; i++) xG.omega[i].Length = xG.omega.Length;

// Производные уравнения теплопроводности
summ = 0;
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
summ = summ + xG.z0[n + m - 2 + i] * DrvH(xG, i, 0);
};
xG.omega[0][0] = xS.lyamda * (1.0 - xS.alpha[0]) + xL.lyamda * (1.0 - xL.alpha[0]) + Rs1 * xS.l * summ;

for(int r = 1; r <= n - 1; r++)
{
summ = 0;
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
summ = summ + xG.z0[n + m - 2 + i] * DrvH(xG, i, r);
};
xG.omega[0][r] = Rs1 * xS.l * summ;
};

for(int r = 1; r <= m - 1; r++)
{
summ = 0;
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
summ = summ + xG.z0[n + m - 2 + i] * DrvH(xG, i, n - 1 + r);
};
xG.omega[0][n - 1 + r] = Rs1 * xS.l * summ;
};

for(int r = 1; r <= n; r++)
{
xG.omega[0][n + m - 2 + r] = Rs1 * xS.l * xG.deltaH[r];
};

// Расчет производных уравнения массопереноса фазы S
for(int i = 1; i <= n - 1; i++)
{
xG.omega[i][0] = 0.0;

for(int r = 1; r <= n - 1; r++)
{
if(r == i)
{
summ = 0;
for(int k = 1; k <= n; k++)
{
summ = summ + eP[k]->yi * xG.z0[n + m - 2 + k];
};
if((Rs1 * xS.l) == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
xG.omega[i][i] = xS.ro * xS.diff[i] * (1.0 - xS.alpha[i]) / (Rs1 * xS.l) + summ;
}
else
{
xG.omega[i][r] = 0.0;
};
};
};

for(int r = 1; r <= m - 1; r++)
{
xG.omega[i][n - 1 + r] = 0.0;
};

for(int r = 1; r <= n; r++)
{
if(r == i)
{
xG.omega[i][n + m - 2 + i] = (xG.z0[i] - 1) * eP[i]->yi;
}
else
{
}
}
}
}

```

```

    xG.omega[i][n + m - 2 + r] = xG.z0[i] * eP[r]->yi;
};
};
};

// Расчет производных уравнения массопереноса фазы L
for(int i = 1; i <= m - 1; i++)
{
    xG.omega[n - 1 + i][0] = 0.0;

    for(int r = 1; r <= n - 1; r++)
    {
        xG.omega[n - 1 + i][r] = 0.0;
    };

    for(int r = 1; r <= m - 1; r++)
    {
        if(r == i)
        {
            summ = 0;
            for(int k = 1; k <= n; k++)
            {
                summ = summ + eP[k]->yi * xG.z0[n + m - 2 + k]; //!!! проверь
            };
            xG.omega[n - 1 + i][n - 1 + i] = (xL.ro * xL.diff[i] * (xL.alpha[i] - 1.0)) / (xS.l * Rs1) + summ;
        }
        else
        {
            xG.omega[n - 1 + i][n - 1 + r] = 0.0;
        };
    };

    for(int r = 1; r <= n; r++)
    {
        xG.omega[n - 1 + i][n + m - 2 + r] = eR[i]->yij[r] + xG.z0[n - 1 + i] * eP[r]->yi;
    };
};

// Расчет производных "химических" уравнений
for(int i = 1; i <= n; i++)
{
    double xp;
    if((Rs1 * cR * xG.z0[0]) == 0 || (Rs1 * cR * pow(xG.z0[0], 2.0)) == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
    xp = exp(2.0 * xG.gamma * eP[i]->v_ / (Rs1 * cR * xG.z0[0]));
    xG.omega[n + m - 2 + i][0] = -1.0 * ActivInS(xG, i) * (DrvK(xG, i, 0) + (2.0 * ConstK(xG, i) / (Rs1 * cR * pow(xG.z0[0], 2.0))) * ((DrvGamma(xG,
0) * eP[i]->v_ + xG.gamma * eP[i]->d_v) * xG.z0[0] - xG.gamma * eP[i]->v_)) * xp;
    for(int r = 1; r <= n - 1; r++)
    {
        xG.omega[n + m - 2 + i][r] = -1.0 * ConstK(xG, i) * (DrvActivS(xG, i, r) + ActivInS(xG, i) * 2.0 * eP[i]->v_ * DrvGamma(xG, r) / (Rs1 * cR *
xG.z0[0])) * xp;
    };

    pr = 1.0;
    for(int j = 1; j <= m; j++)
    {
        pr = pr * pow(ActivInL(xG, j), eR[j]->nij[i]);
    };
    for(int r = 1; r <= m - 1; r++)
    {
        summ = 0;
        for(int k = 1; k <= m; k++)
        {
            if(ActivInL(xG, k) == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
            summ = summ + (eR[k]->nij[i] * DrvActivL(xG, k, n - 1 + r) / ActivInL(xG, k));
        };
        if((Rs1 * cR * xG.z0[0]) == 0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
        xG.omega[n + m - 2 + i][n - 1 + r] = pr * summ - ActivInS(xG, i) * ConstK(xG, i) * (2.0 * eP[i]->v_ * DrvGamma(xG, n - 1 + r) / (Rs1 * cR *
xG.z0[0])) * xp;
    };
    for(int r = 1; r <= n; r++)
    {
        xG.omega[n + m - 2 + i][n + m - 2 + r] = 0.0;
    };
    summ = summ;
};
};
};

```

Расчетный модуль *Derivative*

Derivative.cpp

```
//-----  
  
#include <vcl.h>  
#pragma hdrstop  
#include "Derivative.h"  
#include "Physics.h"  
#include "Mathematica.h"  
#pragma package(smart_init)  
  
//  
// Функция расчета частных производных межфазного натяжения по переменным z  
// x - переменная содержащая параметры Z  
// r - номер элемента массива z по которому берется производная  
// eP - переменная содержащая информацию о продукте p  
// eR - переменная содержащая информацию о реагенте r  
//  
double DrvGamma(cellG &x, int r)  
{  
    double dG = 0;  
    if(r == 0)  
    {  
        for(int i = 1; i <= n - 1; i++) dG = dG + (eP[i]->d_gammai - eP[n]->d_gammai) * x.z0[i];  
        dG = dG + eP[n]->d_gammai;  
        for(int i = 1; i <= m - 1; i++) dG = dG + (eR[i]->d_gammai - eR[m]->d_gammai) * x.z0[n - 1 + i];  
        dG = dG + eR[m]->d_gammai;  
    };  
    if(r > 0 && r <= n - 1)  
    {  
        dG = eP[r]->gammai - eP[n]->gammai;  
    };  
    if(r > n - 1 && r <= n + m - 2)  
    {  
        dG = eR[r - (n - 1)]->gammai - eR[m]->gammai;  
    };  
    if(r > n + m - 2 && r <= 2 * n + m - 2)  
    {  
        dG = 0.0;  
    };  
    return dG;  
};  
  
//  
// Функция расчета производной функции изменения энтальпии от параметров z  
// x - переменная содержащая параметры z  
// i - номер продукта реакции, для которого определяется производная изменения энтальпии образования этого компонента по параметру z  
// r - номер элемента массива z по которому берется производная  
//  
double DrvH(cellG &x, int i, int r)  
{  
    double dH = 0.0;  
    double deltaCp = 0.0;  
    if(Rs1 == 0.0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");  
    if(r == 0.0)  
    {  
        for (int j = 1; j <= m; j++)  
        {  
            deltaCp = deltaCp + eR[j]->yij[i] * eR[j]->Cpi;  
        };  
        deltaCp = deltaCp + eP[i]->yi * eP[i]->Cpi;  
        dH = deltaCp + (2.0 / Rs1) * (DrvGamma(x, r) * eP[i]->v_ + x.gamma * eP[i]->d_v);  
    };  
    if(r > 0 && r <= n - 1)  
    {  
        dH = (2.0 * eP[i]->v_ / Rs1) * DrvGamma(x, r);  
    };  
    if(r > n - 1 && r <= n + m - 2)  
    {  
        dH = (2.0 * eP[i]->v_ / Rs1) * DrvGamma(x, r);  
    };  
    if(r > n + m - 2 && r <= 2 * n + m - 2)  
    {  
        dH = 0.0;  
    };  
    return dH;  
};
```

```

};

//
// Функция расчета производной активности компонента i фазы S от параметров z
// x - переменная содержащая параметры z
// i - номер элемента массива z по которому берется производная
// r - номер элемента массива z по которому берется производная
//
double DrvActivS(cellG &x, int i, int r)
{
    double dA = 0.0;
    if(r == 0)
    {
        dA = 0.0;
    };
    if(r > 0 && r <= n - 1)
    {
        if (i == r) dA = 1.0;
        else dA = 0.0;
        if (i == n)
        {
            dA = -1.0; }
    };
    if(r > n - 1 && r <= n + m - 2)
    {
        dA = 0.0;
    };
    if(r > n + m - 2 && r <= 2 * n + m - 2)
    {
        dA = 0.0;
    };
    return dA;
};

//
// Функция расчета производной активности компонента i фазы L от параметров z
// x - переменная содержащая параметры z
// i - номер элемента массива z по которому берется производная
// r - номер элемента массива z по которому берется производная
//
double DrvActivL(cellG &x, int i, int r)
{
    double dA = 0.0;
    if(r == 0)
    {
        dA = 0.0;
    };
    if(r > 0 && r <= n - 1)
    {
        dA = 0.0;
    };
    if(r > n - 1 && r <= n + m - 2)
    {
        if (n - 1 + i == r) dA = 1.0;
        else dA = 0.0;
        if (i == m) dA = -1.0;
    };
    if(r > n + m - 2 && r <= 2 * n + m - 2)
    {
        dA = 0.0;
    };
    return dA;
};

//
// Функция расчета производной константы равновесия продукта i от параметров z
// x - переменная содержащая параметры z
// i - номер продукта реакции, для которого определяется производная изменения энтальпии образования этого компонента по параметру z
// r - номер элемента массива z по которому берется производная
//
double DrvK(cellG &x, int i, int r)
{
    double dK = 0.0;
    if(x.z0[0] == 0.0 || (x.z0[0] + x.B[i] == 0.0) ShowMessage("!!!!!!!!!!!!Деление на ноль!!!!!!!!!!!!");
    if(r == 0)
    {
        dK = 0.0;
    };
};

```

```

};
if(r > 0 && r <= n - 1)
{
    dK = 0.0;
};
if(r > n - 1 && r <= n + m - 2)
{
    dK = 0.0;
};
if(r > n + m - 2 && r <= 2 * n + m - 2)
{
    dK = 0.0;
};
return dK;
};

//
// Функция копирования переменной типа DynamicArray<cells*>
//
void CopyCells(DynamicArray<cells*> &sIn, DynamicArray<cells*> &sOut)
{
    for(int j = 0; j <= nS; j++)
    {
        sIn[j]->l = sOut[j]->l;
        sIn[j]->x = sOut[j]->x;
        sIn[j]->T = sOut[j]->T;
        sIn[j]->ro = sOut[j]->ro;
        sIn[j]->cp = sOut[j]->cp;
        sIn[j]->c.Length = sOut[j]->c.Length;
        for(int i = 1; i <= n - 1; i++) sIn[j]->c[i] = sOut[j]->c[i];
        sIn[j]->diff.Length = sOut[j]->diff.Length;
        for(int i = 1; i <= n - 1; i++) sIn[j]->diff[i] = sOut[j]->diff[i];

        sIn[j]->lyamda = sOut[j]->lyamda;
        sIn[j]->alpha.Length = sOut[j]->alpha.Length;
        for(int i = 0; i <= n - 1; i++) sIn[j]->alpha[i] = sOut[j]->alpha[i];
        sIn[j]->beta.Length = sOut[j]->beta.Length;
        for(int i = 0; i <= n - 1; i++) sIn[j]->beta[i] = sOut[j]->beta[i];
        sIn[j]->dbeta.Length = sOut[j]->dbeta.Length;
        for(int i = 0; i <= n - 1; i++) sIn[j]->dbeta[i] = sOut[j]->dbeta[i];
    };
};

//
// Функция копирования переменной типа DynamicArray<cellL*>
//
void CopyCellL(DynamicArray<cellL*> &sIn, DynamicArray<cellL*> &sOut)
{
    for(int j = 0; j <= nL; j++)
    {
        sIn[j]->l = sOut[j]->l;
        sIn[j]->x = sOut[j]->x;
        sIn[j]->T = sOut[j]->T;
        sIn[j]->cp = sOut[j]->cp;
        sIn[j]->c.Length = sOut[j]->c.Length;
        for(int i = 1; i <= m - 1; i++) sIn[j]->c[i] = sOut[j]->c[i];
        sIn[j]->diff.Length = sOut[j]->diff.Length;
        for(int i = 1; i <= m - 1; i++) sIn[j]->diff[i] = sOut[j]->diff[i];

        sIn[j]->lyamda = sOut[j]->lyamda;
        sIn[j]->alpha.Length = sOut[j]->alpha.Length;
        for(int i = 0; i <= m - 1; i++) sIn[j]->alpha[i] = sOut[j]->alpha[i];
        sIn[j]->beta.Length = sOut[j]->beta.Length;
        for(int i = 0; i <= m - 1; i++) sIn[j]->beta[i] = sOut[j]->beta[i];
        sIn[j]->dbeta.Length = sOut[j]->dbeta.Length;
        for(int i = 0; i <= m - 1; i++) sIn[j]->dbeta[i] = sOut[j]->dbeta[i];
        sIn[j]->ro = sOut[j]->ro;
    };
};
};

```