

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА

А.Д. Дрозин¹, М.В. Дудоров², В.Е. Роцин³, П.А. Гамов⁴, Л.Д. Менихес⁵

Проведено теоретическое исследование и дано математическое описание кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава с учетом взаимного влияния динамически изменяющихся параметров – концентрации компонентов и температуры расплава – на процессы образования и роста зародышей различных кристаллических фаз в переохлажденном расплаве. По уравнениям математической модели произведены расчеты зарождения и роста кристаллических зародышей в расплаве системы Fe–В при различных исходных концентрациях компонентов и разных переохлаждениях. Выявлены закономерности кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава.

Ключевые слова: зарождение кристаллов, эвтектические сплавы, переохлаждение, модель образования зародышей, модель роста зародышей.

Введение. При теоретическом анализе кристаллизации многокомпонентного расплава необходимо учитывать совокупность процессов тепло- и массопереноса, образования зародышей кристаллов различного состава, их роста. Основная трудность теоретического описания кристаллизации заключается в том, что все определяющие её процессы взаимно связаны и изменение каждого из них влияет на изменение остальных. Так образование зародышей новой фазы при кристаллизации расплава зависит от температуры и концентрации компонентов в данном микрообъеме, а также от количества и распределения уже имеющихся кристаллов. В свою очередь, рост кристаллов вызывает изменение концентрации компонентов расплава вблизи их поверхностей и, следовательно, влияет на процессы массопереноса во всем объеме расплава, на процесс образования новых зародышей. Выделение теплоты кристаллизации на поверхности растущего кристалла влияет на распределение температуры, которая, в свою очередь, влияет на все остальные процессы.

Ввиду сложности явления исследователи обычно выделяют один из процессов, например, рост частиц новой фазы, а протекание остальных процессов постулируют какими-нибудь простыми соотношениями. При этом учитывается влияние этих процессов на выделенный процесс, но не учитывается влияние выделенного процесса на остальные процессы (что изменило бы их течение и, в свою очередь, течение выделенного процесса).

Наиболее распространены теоретические методы математического моделирования процессов кристаллизации в расплаве, разработанные М. Авраами [1–3] и А.Н. Колмогоровым [4]. Эти методы позволяют получить уравнение зависимости доли кристаллов в расплаве от скорости их роста, интенсивности образования и от времени протекания процесса, что даст возможность рассчитать скорость и время протекания процессов кристаллизации в переохлажденном расплаве. При этом уравнения интенсивности зародышеобразования и скорость роста кристаллов задаются

¹ Дрозин Александр Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой математического анализа, декан механико-математического факультета, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: drozin@mail.ru

² Дудоров Максим Владимирович – кандидат технических наук, кафедра пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: steel@met.susu.ac.ru

³ Роцин Василий Ефимович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: vero@met.susu.ac.ru

⁴ Гамов Павел Александрович – аспирант, кафедра пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: steel@met.susu.ac.ru

⁵ Менихес Леонид Давидович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой функционального анализа, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: leonid.menikhes@gmail.com

произвольными простыми зависимостями от температуры расплава, времени протекания процесса и различных физико-химических характеристик расплава.

Применение методов Авраами и Колмогорова ограничено рядом допущений. В частности, они не позволяют учитывать динамическое изменение характеристик расплава (к примеру, изменение концентрации компонентов или температуры), обусловленное процессами образования и роста в расплаве кристаллов различного состава. Это не позволяет применять методы Авраами и Колмогорова для описания эвтектической кристаллизации многокомпонентного расплава, когда возможно одновременное образование кристаллов фаз разного состава.

Таким образом, требуется разработка методов, которые комплексно описывали бы протекание процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава, учитывая динамически изменяющиеся факторы. Трудность их разработки заключается в сложности получаемых зависимостей. Однако в связи с развитием вычислительной техники появилась возможность решения таких сложных уравнений численными методами. Подходы к построению и решению таких уравнений создает теория зарождения новой фазы при протекании гетерофазных химических реакций [5, 21–38], которая позволяет учитывать и особенности процессов кристаллизации в многокомпонентных расплавах.

Цель работ. Создание математической модели процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава, учитывающей динамическое изменение характеристик расплава. Теоретическое описание таких процессов приобрело большое значение в связи с развитием производства металлов в аморфном состоянии методом закалки расплавов [6].

Методика. Имея в виду применение изучаемых закономерностей к процессам аморфизации эвтектических сплавов типа $Fe_x B_{1-x}$, рассмотрим двухкомпонентный расплав компонентов А и В. При охлаждении такого расплава возможно выделение кристаллов чистого компонента А и химического соединения $A_{n_A} B_{n_B}$ (n_A и n_B – соответствующие стехиометрические коэффициенты),

которое мы для краткости будем обозначать символом Z. Пусть система обладает простейшей эвтектической диаграммой (рис. 1, а) с эвтектической точкой E. Линии $A_L E$ и $Z_L E$ определяют равновесие между расплавом и чистыми веществами А и Z соответственно.

Рассмотрим случай, когда расплав с долей c_0 компонента В (меньшей c_E) медленно охлаждается до температуры T^* . В результате равновесного охлаждения мы получили бы твердую фазу А и раствор состава c^* . При кристаллизации расплава со значительной скоростью общее равновесие не соблюдается. Но так как скорость перескока частиц из расплава на поверхность кристаллического зародыша значительно превосходит скорость диффузии компонентов в расплаве, можно говорить о локальном равновесии у поверхности зародыша. Поэтому в случае моментального переохлаждения расплава и появления в растворе зародышей компонента А можно считать, что на их поверхностях будет реализовано локальное равновесие, т.е. у поверхности расплав будет иметь (без учета поверхностных эффектов) состав c^* . Полное равновесие установится лишь позднее, когда зародыши компонента А вырастут в макрофазу.

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

Продолжая подобные рассуждения, можно рассмотреть случай моментального охлаждения расплава и ниже температуры T_S . И в этом случае у поверхности кристаллических зародышей установится локальное равновесие с расплавом. Как видно из рис. 1, а, в соответствии с линией $A_L E$ чем больше переохлаждение, тем более расплав у поверхности зародыша обеднен компонен-

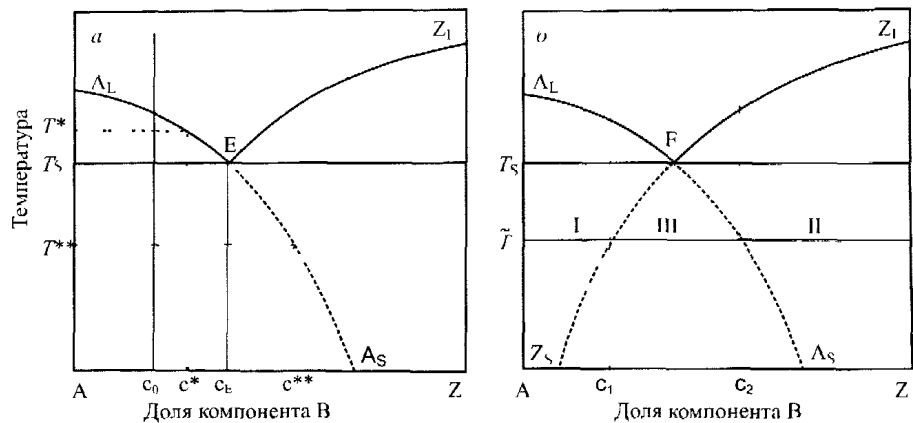


Рис. 1. Модельная диаграмма состояния двухкомпонентной системы:
а – неполная диаграмма; б – полная диаграмма

том А и обогащен компонентом В. Следует ожидать, что при моментальном переохлаждении расплава до температуры ниже T_S это изменение будет продолжаться в соответствии с некоторым гладким продолжением линии A_1E в область низких значений температуры. Так при температуре T^{**} образующиеся зародыши компонента А будут находиться в динамическом равновесии с расплавом некоторого состава c^{**} .

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

Используя эту методику, продолжим линии A_1E и Z_1E в область низких значений температуры и получим диаграмму состояния, изображенную на рис. 1, б. Диаграмма отражает локальное равновесие выделяющихся кристаллических фаз А и Z с окружающим их пока еще незакристаллизовавшимся раствором.

При мгновенном переохлаждении расплава до температуры \tilde{T} в расплаве, в котором валовая доля компонента В меньше c_2 , будут выделяться зародыши фазы А, окруженные раствором состава c_2 . В растворе, в котором валовая доля компонента В больше c_1 , будут выделяться зародыши фазы Z, окруженные раствором состава c_1 . Таким образом, в соответствии с диаграммой на рис. 1, б для температуры \tilde{T} все растворы можно разделить на три группы:

- 1) растворы с валовой долей компонента В меньшей c_1 . Здесь при температуре \tilde{T} могут выделяться лишь зародыши фазы А, окруженные раствором состава c_2 ;
- 2) растворы с валовой долей компонента В большей c_2 . Здесь при температуре \tilde{T} могут выделяться лишь зародыши фазы Z, окруженные раствором состава c_1 ;
- 3) растворы с валовой долей компонента В большей c_1 и меньшей c_2 . Здесь при температуре \tilde{T} могут образовываться и зародыши фазы А и зародыши фазы Z. Реальная картина процесса будет определяться кинетикой зарождения и роста зародышей.

Рассмотрим теперь процессы, происходящие в переохлажденном расплаве с течением времени. Предположим, что расплав состава c большего c_1 , но меньшего c_2 переохлажден до температуры \tilde{T} . В расплаве могут образовываться зародыши фаз А и Z, причем в зависимости от кинетических характеристик системы будут образовываться либо зародыши одной из фаз, либо обеих. Пусть в расплаве образуется больше зародышей фазы А. Тогда по мере образования и роста зародышей фазы А расплав вблизи них будет обедняться компонентом А, его состав будет смещаться в сторону c_2 . В конце концов, система перейдет в состояние, при котором образование зародышей фазы А может прекратиться. При этом возможно два случая:

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

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

Используемая математическая модель [5, 7], модифицированная применительно к рассматриваемому случаю, учитывает следующие факторы:

- а) образование зародышей новой фазы;
- б) их дальнейший рост;
- в) связанное с этим изменение концентрации компонентов расплава.

Математическая модель

Уравнения интенсивности образования зародышей А:

$$q_{Ac} = \left(\frac{2\kappa_A}{3 \ln \varepsilon_A} \right)^3, \quad \kappa_A = (36\pi)^{1/3} (v_A^\Phi)^{2/3} \gamma_A / kT, \quad \varepsilon_A = \frac{a_A}{K_A}, \quad (1)$$

$$\Delta G(q_A) = kT \left(-q_A \ln \varepsilon_A + \kappa_A q_A^3 \right), \quad (2)$$

$$p_A = 4\pi R_{Ac} D \rho^\Psi N_a \frac{1-c}{M_A c}, \quad (3)$$

$$G_2^A = \frac{2}{9} \kappa_A q_{Ac}^{-4}, \quad (4)$$

$$J_A = N_0 p_A \sqrt{\frac{G_2^A}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G(q_{Ac})}{kT}\right). \quad (5)$$

Уравнения интенсивности образования зародышей Z:

$$q_{Zc} = \left(\frac{2\kappa_Z}{3 \ln \varepsilon_Z}\right)^3, \quad \kappa_Z = (36\pi)^{1/3} (v_Z)^{2/3} \gamma_Z / kT, \quad \varepsilon_Z = \frac{\alpha_1^{n_A} \alpha_2^{n_B}}{K_Z}, \quad (6)$$

$$\Delta G(q_Z) = kT \left(-q_Z \ln \varepsilon_Z + \kappa_Z q_Z^3\right), \quad (7)$$

$$p_Z = 4\pi R_{Zc} D \rho^\Psi N_a \left((1-c) M_Z - M_A n_A \right) / \left(\frac{n_A}{1-c} - \frac{n_B}{c} \right), \quad (8)$$

$$G_2^Z = \frac{2}{9} \kappa_Z q_{Zc}^{-4}, \quad (9)$$

$$J_Z = N_0 p_Z \sqrt{\frac{G_2^Z}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G(q_{Zc})}{kT}\right), \quad (10)$$

где q – число молекул в зародыше, q_c – число молекул в критическом зародыше, κ – коэффициент поверхностной энергии, v – удельный объем зародыша, γ – межфазное натяжение на границе зародыш – расплав, k – постоянная Больцмана, T – температура, a – активность соответствующего компонента, ε – пересыщение раствора по соответствующему зародышу, K – константа равновесия химической реакции образования зародыша, $\Delta G(q)$ – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша из q молекул, p – вероятность присоединения частицы реагента к поверхности критического зародыша, R_c – радиус критического зародыша, D – коэффициент диффузии компонента В в растворе, ρ – плотность, N_a – число Авогадро, c – массовая доля компонента В в растворе, M – молекулярная масса компонента, J – интенсивность образования зародышей, N_0 – исходное число молекул в растворе, G_2 – вторая производная от $\Delta G(q)$.

Уравнения, определяющие скорость роста частиц A:

$$1 - c_s = K_A \exp\left(\frac{2\kappa_A}{3q_A^{1/3}}\right), \quad (11)$$

$$b_A = 4\pi R_A D N_a \rho^\Psi \frac{c - c_s}{M_A c}. \quad (12)$$

Уравнения, определяющие скорость роста частиц Z:

$$(1 - c_s)^{n_A} c_s^{n_B} = K_Z \exp\left(\frac{2\kappa_Z}{3q_Z^{1/3}}\right), \quad (13)$$

$$b_Z = 4\pi R_Z D N_a \rho^\Psi \frac{c - c_s}{M_Z (1 - c_s) - M_A}, \quad (14)$$

где c_s – массовая доля компонента В у поверхности растущей частицы, b – скорость встраивания одной молекулы реагента к растущей частице.

Уравнения распределения частиц по размерам:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} + \frac{\partial (N_A b_A)}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{bA}, \infty), \quad (15)$$

$$\frac{\partial N_Z}{\partial t} + \frac{\partial (N_Z b_Z)}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{bZ}, \infty), \quad (16)$$

$$N_{bA} = -\frac{kT I_A}{p_A G'(q_{bA})}, \quad N_{bZ} = -\frac{kT I_Z}{p_Z G'(q_{bZ})}, \quad (17)$$

где q_b – граничный размер частицы, начиная с которого она подчиняется уже не микро-, а макрозаконам, $N(t, q)$ – количество зародышей в системе, $N_b = N(t, q_b)$ – количество зародышей граничного размера, G' – производная $\Delta G(q)$.

Уравнения баланса компонентов системы:

$$N_A^y(t) = N_0(1 - c_0^y) - \int_{q_{bA}}^{\infty} N_A(t, q) q dq - n_A \int_{q_{bB}}^{\infty} N_Z(t, q) q dq, \quad (18)$$

$$N_B^y(t) = N_0 c_0^y - n_B \int_{q_{bZ}}^{\infty} N_Z(t, q) q dq, \quad (19)$$

$$c = N_A^y M_A / (N_A^y M_A + N_B^y M_B), \quad (20)$$

где c_0^y – исходная мольная доля компонента В в расплаве.

Начальные условия:

$$N_A(0, q_A) = 0, N_Z(0, q_Z) = 0 \quad (q_{bA} \leq q_A < \infty, q_{bZ} \leq q_Z < \infty). \quad (21)$$

Для определения констант равновесия химических реакций при образовании зародышей, фиксируя значения $\Delta h_{Fe}^0 = 12,35$ кДж/моль и $\Delta h_{Fe_3B}^0 = 67,9$ кДж/моль [8] в эвтектической точке $c_e = 0,17$ (ат.), $T_e = 1447$ К, на основе выведенной полуэмпирической формулы

$$K = K(T_e) \exp\left(\frac{\Delta h^0}{R} \frac{T_e - T}{T T_e}\right) \quad (22)$$

рассчитывали значения констант равновесия для пересохлажденного расплава:

$$K_{Fe_3B} = 0,0972 \exp\left(-5,364 \frac{1447 - T}{T}\right), \quad K_{Fe} = 0,83 \exp\left(-1,03 \frac{1447 - T}{T}\right) \quad (23)$$

По уравнениям математической модели была построена соответствующая разностная задача, которая решалась на компьютере.

Расчеты

Изложенная модель предполагает моментальное охлаждение расплава до заданной температуры, что практически недостижимо. Поэтому целью изложенных далее расчетов был анализ общих закономерностей кристаллизации в пересохлажденном расплаве. С другой стороны, при задании функции изменения температуры в выбранном микрообъеме расплава разработанная методика может быть применена для широкого круга технологических процессов. Так в работе [9] проводился расчет для изучения процесса получения аморфной ленты методом спиннингования расплава на медный барабан.

Использованные значения параметров приведены в таблице. Методика выбора физико-химических параметров системы обсуждалась в [7, 10].

Принятые в расчётах физические характеристики системы

Физико-химические характеристики для расплава	
1. Предэкспоненциальный множитель в уравнении для коэффициента диффузии D_0 , м ² /с	6,297·10 ⁻⁷ (на основе [11])
2. Энергия активации диффузии бора в расплаве Fe–B, Дж/моль	80 000 (на основе [11])
Для зародышей железа в расплаве Fe–B	
3. Межфазное натяжение, Дж/м ²	0,204 [12]
4. Удельный объем твердого железа, м ³ /кг	1,376462·10 ⁻⁴ [13]

5. Молярная масса железа, кг/моль	$55,85 \cdot 10^{-3}$ [14]
6. Теплопроводность твердого железа при температуре 1400 К, Вт/(м·К)	31,5 [15]
7. Температуропроводность твердого железа при температуре 1400 К, м ² /с	$6,6 \cdot 10^6$ [15]
8. Энтальпия кристаллизации железа, Дж/моль	-12 350 [16]
Для зародышей Fe ₃ B в расплаве Fe-B	
9. Межфазное натяжение, Дж/м ²	0,3 [17]
10. Удельный объем твердого бора [м ³ /кг]	$4,248 \cdot 10^{-4}$ [18]
11. Молярная масса бора [кг/моль]	$10,82 \cdot 10^{-3}$ [14]
12. Удельный объем твердого Fe ₃ B, м ³ /кг	$1,398601 \cdot 10^{-4}$ [19]
13. Теплопроводность твердого Fe ₃ B при температуре 1400 К, Вт/(м·К)	34 [20]
14. Температуропроводность твердого Fe ₃ B при температуре 1400 К, м ² /с	$2,02 \cdot 10^{-5}$ [20]
15. Энтальпия плавления, Дж/моль	-67 900 [8]

Расчеты выполнены для значительных переохлаждений расплава эвтектических ($c_0^M = 0,17$) и околоэвтектических составов системы Fe-B. Расчет выполняли до момента 90 %-ной кристаллизации расплава. Для каждого момента времени рассчитывали количество образующихся в выбранной массе расплава (1 кг) зародышей каждой из фаз и определяли среднее расстояние между зародышами.

Результаты расчетов отражены на рис. 2. С первого момента начинается интенсивное образование зародышей кристаллов Fe и Fe₃B. Образующиеся зародыши растут и к моменту времени 10^{-3} с масса их становится ощутимой – доля закристаллизовавшегося расплава начинает расти. Интенсивность образования зародышей Fe вначале больше, чем интенсивность образования зародышей Fe₃B. Выведение железа из жидкой фазы превышает выведение бора и, начиная с момента 10^{-3} с, доля бора начинает ощутимо увеличиваться. В расплаве формируются более благоприятные условия для зарождения кристаллов Fe₃B – интенсивность его образования начинает превышать интенсивность образования кристаллов Fe. Величина среднего расстояния между зародышами (δ) может дать информацию о расстояниях между слоями фаз в эвтектике.

С увеличением переохлаждения расплава увеличивается вязкость расплава, и, следовательно, уменьшаются коэффициенты диффузии компонентов. Условия для роста кристаллических зародышей существенно ухудшаются. При весьма больших переохлаждениях (до 750 К) образуется большое число ($\sim 10^{17}$ кг⁻¹) зародышей, которые не могут вырасти до размеров более 0,01 мкм. Такие зародыши сложно называть кристаллами, можно утверждать, что расплав затвердевает в аморфном (нанокристаллическом) состоянии.

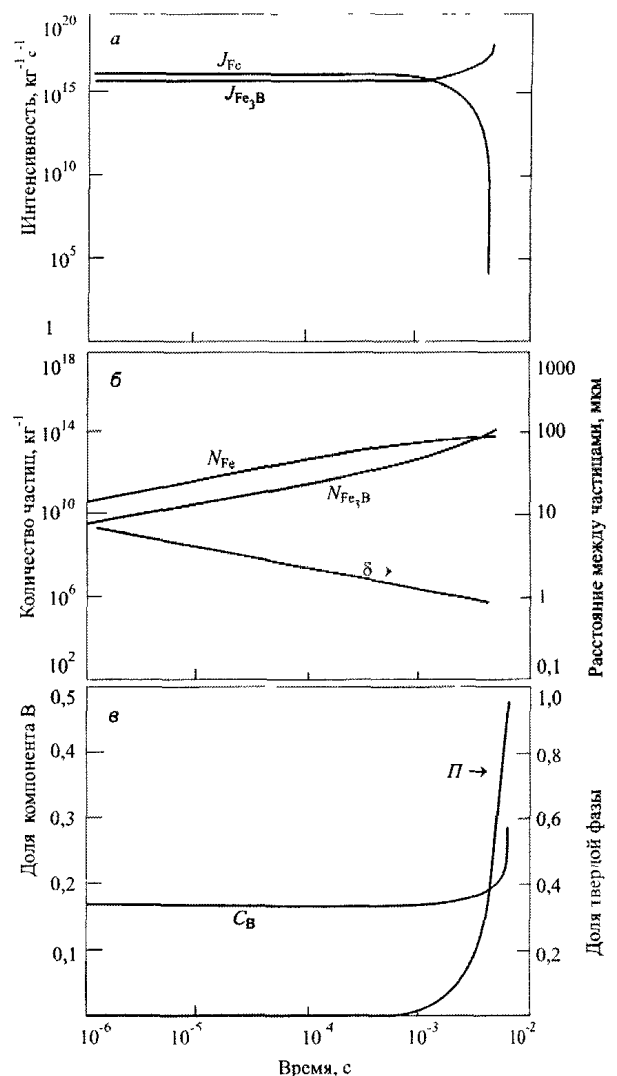


Рис. 2. Кинетика кристаллизации переохлажденного до температуры 1000 К расплава системы Fe-B с содержанием бора 17 % (моль): N – количество зародышей, J – интенсивность их образования, δ – среднее расстояние между ними, Π – доля закристаллизовавшегося расплава, C_B – концентрация бора в расплаве

Проведенный расчет позволил определить среднее расстояние δ между растущими зародышами, что, в принципе, можно сопоставить с размером эвтектической структуры.

Выводы

1. Выполнено математическое описание процессов зарождения и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом металлическом расплаве. Разработанная математическая модель позволяет учитывать влияние изменяющихся параметров системы на процессы образования и роста кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве.

2. По уравнениям математической модели проведены расчеты затвердевания переохлажденного эвтектического расплава Fe–B для различных переохлаждений и концентраций бора. Выявлены закономерности кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава.

Литература

1. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I. General Theory / M. Avrami // Journal of Chemical Physics. – 1939. – Т. 7, № 12. – С. 1103–1113.

2. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei / M. Avrami // Journal of Chemical Physics. – 1940. – Т. 8, № 2. – С. 212–225.

3. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure / M. Avrami // Journal of Chemical Physics. – 1941. – Т. 9, № 2. – С. 177–185.

4. Колмогоров, А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров. – Изв. АН СССР, Серия математическая. – 1937. – № 3. – С. 355–358.

5. Дрозин, А.Д. Теоретический анализ образования неметаллических включений в жидком металле / А.Д. Дрозин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1987. – № 6. – С. 19–22.

6. Производство аморфной и нанокристаллической ленты методом литья на одновалковой МНЛЗ. / И.И. Данилова, В.В. Маркин, О.В. Смолякова и др. // Электрометаллургия. – 2008. – № 6. – С. 25–30.

7. Дудоров, М. В. Теоретическое исследование начального периода кристаллизации эвтектических сплавов при сверхглубоком переохлаждении / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Современные проблемы электрометаллургии стали: тез. докл. 10-й Междунар. конф. – Челябинск: ЮУрГУ, 1998. – С. 37–38.

8. Михайловский, Б.В. Оценка термодинамических функций кристаллизации аморфных сплавов системы Fe–Si–B / Б.В. Михайловский, И.Б. Куценок, В.А. Гейдериш // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, № 3. – С. 409–414.

9. Образование и рост кристаллических зародышей в процессе аморфизации сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жерсебцов // От булата до современных материалов: тезисы докладов международной конференции. – Курган: Изд.-во КГУ, 1999. – С. 33.

10. Дрозин, А.Д. Компьютерное моделирование процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Компьютерное моделирование физико-химических свойств расплавов: тезисы докладов 5-го Российского семинара. – Курган: Изд.-во КГУ, 2000. – С. 51

11. Ершов, Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г.С. Ершов, В.Г. Черняков. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

12. Задумкин, С.Н. Современные теории поверхностной энергии чистых металлов / С.Н. Задумкин // Известия АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. – 1965. – № 1. – С. 55 – 60.

13. Арсентьев, П.П. Металлические расплавы и их свойства / П.П. Арсентьев, Л.А. Коледов. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.

14. Эллиот, Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов. / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

15. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.

16. Зайт, В. Диффузия в металлах / В. Зайт. – М.: Иностранная литература, 1958. – 382 с.

17. Маслов, В.В. Кинетика и механизм кристаллизации аморфного сплава Fe₈₅B₁₅ в присутствии растворимых примесей / В.В. Маслов // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т.19, №2. – С. 17–26.

18. Свойства элементов / М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов и др. – М.: Металлургия, 1989. – 672 с.
19. Вол, А.Е. Стросние и свойства двойных металлических систем: в 4 т. / А.Е. Вол. – М.: Физматгиз, 1959. – Т. 1. – 755 с.
20. Определение критических условий охлаждения расплава $Fe_{83}V_{17}$ при сверхбыстрой закалке в аморфное состояние / М.Х. Шоршоров, А.П. Куприн, А.А. Новакова и др. // Физика металлов и металловедение. – 1990. – № 9. – С. 130–135.
21. Дрозин, А.Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография / А.Д. Дрозин // Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 56 с.
22. Дрозин, А.Д. Химические потенциалы компонентов малых тел / А.Д. Дрозин // Расплавы. – 1990. – № 4. – С. 65–69.
23. Экспериментальная проверка методики расчета гомогенного образования включений в жидком металле / А.Д. Дрозин, А.В. Кузнецов, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Изв. АН СССР. Металлы. – 1991. – № 1. – С. 52–56.
24. Дрозин, А.Д. Общая теория зарождения продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Черная металлургия: научные проблемы и технические решения: Юбил. сб. науч. тр. – Челябинск: ЧГТУ, 1997. – С. 40–47.
25. Дудоров М.В. Теоретическое исследование механизма образования и роста зародышей в переохлажденных эвтектических расплавах / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – С. 113–114.
26. Дрозин, А.Д. Зарождения фаз в процессе кристаллизации растворов / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Стросние и свойства металлических и шлаковых расплавов: тез. докл. 9-й Всерос. конф. (15–18 сентября 1998 г., г. Екатеринбург). – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – Т. 1. – С. 50.
27. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 1. Термодинамика зарождения / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Расплавы. – 1990. – № 2. – С. 97–103.
28. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 2. Равновесные концентрации зародышей / А.Д. Дрозин // Расплавы. – 1990. – № 3. – С. 116–120.
29. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 3. Вероятности переходных процессов / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Расплавы. – 1990. – № 5. – С. 8–14.
30. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 4. Интенсивность образования зародышей / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Расплавы. – 1990. – № 6. – С. 78–83.
31. Дрозин, А.Д. Исследование термодинамических закономерностей зарождения продуктов раскисления в жидком железе / А.Д. Дрозин, Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1976. – № 12. – С. 35–38.
32. Рошин, В.Е. Математический анализ термодинамических функций гомогенного зарождения продуктов химических реакций сложного состава в расплавах железа / В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин // Современные проблемы электрометаллургии стали: труды 3 Всесоюз. науч. конф. – Челябинск: ЧПИ, 1977. – № 206. – С. 28–32.
33. Дрозин, А.Д. К термодинамике зарождения продуктов раскисления в жидком железе / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Вопросы производства и обработки стали: сб. трудов. – Челябинск: ЧПИ, 1980. – № 245. – С. 17–28.
34. Дрозин, А.Д. Химическое пересыщение расплава железа кислородом и раскислителем в момент образования окислов титана и кремния / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Современные проблемы электрометаллургии стали: тез. докл. 2 Всесоюз. науч. конф. – Челябинск, 1974. – С. 61–62.
35. Дрозин, А.Д. Математическая модель концентрационных условий зарождения и роста включений в жидком железе при встречной диффузии реагентов / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий // Вопросы производства и обработки стали. – Челябинск: ЧПИ, 1975. – № 163. – С. 45–53.

36. Концентрационные условия зарождения продуктов раскисления алюминисом, титаном и кремнием в жидком железе / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, Ю.В. Сорокин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – № 2. – С. 43–48.

37. Рошин, В.Е. Определение интенсивности зарождения новой фазы при раскислении расплавов железа / В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий, А.Д. Дрозин // Вопросы производства и обработки стали: сб. трудов. – Челябинск: ЧПИ, 1980. – № 245. – С. 28–34.

38. Экспериментальное определение концентрационных условий зарождения продуктов раскисления железа титаном и кремнием / А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.Я. Поволоцкий и др. // Вопросы производства и обработки стали сб. трудов. – Челябинск: ЧПИ, 1975. – № 163. – С. 54–63.

Поступила в редакцию 4 марта 2012 г.

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE NUCLEATION IN SUPERCOOLED EUTECTIC MELT

A.D. Drozin¹, M.V. Dudorov², V.E. Roshchin³, P.A. Gamov⁴, L.D. Menikhes⁵

Theoretical research and mathematical description of a supercooled eutectic melt are carried out. The special emphasis is placed on the mutual influence of dynamically changing parameters (concentrations of components and the temperature of the melt) on processes of formation and growth of crystal clusters of various phases in a supercooled melt. A mathematical description is obtained. The equations of the mathematical model are used to calculate nucleation and growth of crystal clusters in Fe-B melt at various initial concentrations of components and different supercooling. This allowed to receive new information about nucleation and crystallization eutectic melts.

Keywords: nucleation, eutectic, supercooling, nucleation model, growth model.

References

1. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I. General Theory. Journal of Chemical Physics. 1939. Vol. 7, Issue 12, p. 1103–1113. DOI:10.1063/1.1750380

2. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. Journal of Chemical Physics. 1940. Vol. 8, Issue 2, p. 212–225. DOI:10.1063/1.1750631

3. Avrami M. Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure. Journal of Chemical Physics. 1941. Vol. 9, Issue 2, p.177–185. DOI:10.1063/1.1750872

4. Kolmogorov A.N. K statisticheskoy teorii kristallizatsii metallov (Statistical theory of crystallization of metals). *Izv. AN SSSR, Seriya matematicheskaya*. 1937. no. 3. pp. 355–358. (in Russ.).

5. Drozin A.D. Teoreticheskij analiz obrazovaniya nemetallicheskih vkljuchenij v zhidkom metalle (Theoretical analysis of the formation of nonmetallic inclusions in the liquid metal) // *Izv. AN SSSR. Metally*. 1987. no. 6. pp. 19–22. (in Russ.).

6. Danilova I.I., Mapkin V.V., Smoljakova O.V., Roshhin V.E., Il'in S.I., Goykhenbeg Yu.N., Proizvodstvo amorfnojj i nanokristallicheskojj lenty metodom lit'ja na odnovalkovojj MNLZ (Production of amorphous and nanocrystalline tape casting method for single roller casters). *Ehlektrometallurgija*. 2008. no. 6. pp. 25–30. (in Russ.).

7. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshhin V.E. Teoreticheskoe issledovanie nachal'nogo perioda kristallizatsii ehvtekticheskikh splavov pri sverkhglubokom pereokhlazhdenii (Theoretical study of the

¹ Drozin Aleksandr Dmitrievich is Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Mathematical Analysis Department, Head of the Faculty of Mathematics and Mechanics, South Ural State University.

E-mail: drozin@mail.ru

² Dudorov Maksim Vladimirovich is Cand. Sc. (Engineering), Pyrometallurgical Processes Department, South Ural State University.

e-mail: steel@met.susu.ac.ru

³ Roshin Vasilij Efimovich is Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Pyrometallurgical Processes Department, South Ural State University.

E-mail: vero@met.susu.ac.ru

⁴ Gamov Pavel Aleksandrovich is Post-graduate Student, Pyrometallurgical Processes Department, South Ural State University.

E-mail: steel@met.susu.ac.ru

⁵ Menikhes Leonid Davidovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of Functional Analysis Department, South Ural State University.

E-mail: leonid.menikhes@gmail.com

initial period of solidification of eutectic alloys at very deep undercooling) // *Tez. dokl. 10-ij Mezhdunar. konf. "Sovremennye problemy ehlektrometallurgii stali"*. Cheljabinsk, JuUrGU, 1998. pp. 37–38. (in Russ.).

8. Mikhajlovskij B.V., Kucenok I.B., Gejjderikh V.A. Ocenka termodinamicheskikh funkcij kristallizacii amorfnykh splavov sistemy Fe–Si–B (Evaluation of thermodynamic functions of crystallization of amorphous alloys of the Fe–Si–B). *Zhurnal fizicheskij khimii*. 1997. Vol. 71, no. 3. pp. 409–414. (in Russ.).

9. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshhin V.E., Zherebcov D.A. Obrazovanie i rost kristallicheskich zarodyshejj v processe amorfizacii splavov (Formation and growth of crystal nuclei in the amorphous alloys). *Tezisy dokladov mezhdunarodnoj konf. "Ot bulata do sovremennykh materialov"*. Kurgan. Izd.-vo KGU, 1999. p. 33. (in Russ.).

10. Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshhin V.E. Komp'juternoe modelirovanie processov kristallizacii pri zatverdevanii pereokhlazhdenogo ehvtekticheskogo rasplava (Computer simulation of crystallization processes during solidification of undercooled eutectic melt). *Tezisy dokladov 5-go rossijskogo seminar. "Komp'juternoe modelirovanie fiziko-khimicheskikh svojstv rasplavov"*. Kurgan: Izd.-vo KGU, 2000. p. 51. (in Russ.).

11. Ershov G.S., Chernjakov V.G. Stroenie i svojstva zhidkikh i tverdykh metallov (Structure and properties of liquid and solid metals). Moscow, Metallurgija, 1978. 248 p. (in Russ.).

12. Zadumkin S.N. Sovremennie teorii poverhnostnoj energii chistih metallov (Modern theories of the surface energy of pure metals). *Izvestija AN SSSR. Otdelenie tekhnicheskikh nauk. Metallurgija i toplivo*. 1965. no. 1. p. 55. (in Russ.).

13. Arsent'ev P.P., Koledov L.A. Metallicheskie rasplavy i ikh svojstva (The metal melts and their properties). Moscow, Metallurgija, 1976. 376 p. (in Russ.).

14. Elliot F., Gleiser M., Ramakrishna V. Thermo chemistry of steel making processes. Moscow, Metallurgiya, 1969. 252 p. (in Russ.). [Elliott J.F., Gleiser M., Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking. Vol. II. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass. 1963.]

15. Zinov'ev V.E. *Teplofizicheskie svojstva metallov pri vysokikh temperaturakh* (Thermophysical properties of metals at high temperatures). Moscow, Metallurgija, 1989. 384 p. (in Russ.).

16. Zajjt V. *Diffuzija v metallakh* (Diffusion in Metals). Moscow, Inostrannaja literatura, 1958. 382 p. (in Russ.). [Seith W. Diffusion in Metallen (platzwechselreakti). Springer-Verlag. 1955. 306 p. (in Germ.).]

17. Maslov V.V. Kinetika i mekhanizm kristallizacii amorfno go splava $Fe_{85}B_{15}$ v prisutstvii rastvorimyx primesejj (Kinetics and mechanism of crystallization of amorphous alloy $Fe_{85}B_{15}$ in the presence of soluble impurities). *Metallofizika i novejjshie tekhnologii*. 1997. Vol. 19, no. 2. pp. 17–26. (in Russ.).

18. Dric M.E. *Svojstva ehlementov* (Properties of Elements: A Handbook). Moscow, Metallurgija, 1989. 672 p. (in Russ.).

19. Vol A.E. *Stroenie i svojstva dvojjnykh metallicheskich sistem: v 4-kh t* (Structure and properties of binary metal systems: in 4 volumes). M.: Fizmatgiz, 1959. Vol. 1. 755 p. (in Russ.).

20. Shorshorov M.X., Kuprin A.P., Novakova A.A., Sidorova G.V., Sirotinina G.A., Kharat'jan S.I. Opredelenie kriticheskikh uslovijj okhlazhdenija rasplava $Fe_{83}B_{17}$ pri sverkhbystrojj zakalke v amorfnoe sostojanie (Determination of critical conditions for the cooling of the melt $Fe_{83}B_{17}$ ultrafast quenching to the amorphous state). *Fizika metallov i metallovedenie*. 1990. no. 9. pp. 130–135. (in Russ.).

21. Drozin A.D. *Rost mikrochastich produktov khimicheskikh reakcij v zhidkom rastvore: monografija* (The growth of micro products of chemical reactions in liquid solution: monograph). Cheljabinsk: Izd.-vo JuUrGU, 2007. 56 p. (in Russ.).

22. Drozin A.D. Khimicheskie potencialy komponentov malykh tel (The chemical potentials of components of small bodies). *Rasplavy*. 1990. № 4. pp. 65–69. (in Russ.).

23. Drozin A.D., Kuznecov A.V., Roshhin V.E., Povolockij D.Ya. Ehksperimental'naja proverka metodiki rascheta gomogennogo obrazovanija vkljuchenijj v zhidkom metalle (Experimental verification of the calculation method of homogeneous formation of inclusions in liquid metal). *Izv. AN SSSR. Metallurgija*. 1991. no. 1. pp. 52–56. (in Russ.).

24. Drozin A.D., Roshhin V.E. *Obshhaja teorija zarozhdenija produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcij v zhidkikh rastvorakh* (The general theory of the origin of products heterophase

chemical reactions in liquid solutions). Chernaja metallurgija: nauchnye problemy i tekhnicheskie reshenija: Jubil. sb. nauch. tr. Cheljabinsk: ChGTU, 1997. pp. 40–47. (in Russ.).

25. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshhin V.E. *Teoreticheskoe issledovanie mekhanizma obrazovanija i rosta zarodyshejj v pereokhlazhdennykh ehvtekticheskikh rasplavakh* (Theoretical study of the mechanism of nucleation and growth in undercooled eutectic melts) // Ural'skaja metallurgija na rubezhe tysjacheletijj: Tez. dokl. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. (Proceedings of Internat. scientific and engineering conference “Ural Metallurgy at the Millennium”). Cheljabinsk: JuUrGU, 1999. pp. 113–114. (in Russ.).

26. Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshhin V.E. *Zarozhdenie faz v processe kristallizacii rastvorov* (The origin of the phases in the process of crystallization solutions / Structure and properties of metal and slag melts) / Stroenie i svojstva metallicheskih i shlakovykh rasplavov: Tez. dokl. 9-jj Vseros. konf. (15–18 sentjabrja 1998 g., g. Ekaterinburg) (Proceedings of 9th All-Russian conference “Structure and properties of metal and slag melts” (15–18 September 1998, Ekaterinburg)). Cheljabinsk: JuUrGU, 1998. Vol. 1. p. 50. (in Russ.).

27. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcijj v zhidkikh rastvorakh. 1. Termodinamika zarozhdenija* (The origin of heterophase products of chemical reactions in liquid solutions. 1. Thermodynamics of nucleation). *Rasplavy*. 1990. no. 2. pp. 97–103. (in Russ.).

28. Drozin A.D. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcijj v zhidkikh rastvorakh. 2. Ravnovesnye koncentracii zarodyshejj* (The origin of heterophase products of chemical reactions in liquid solutions. 2. The equilibrium concentration of nuclei). *Rasplavy*. 1990. no. 3. pp. 116–120. (in Russ.).

29. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcijj v zhidkikh rastvorakh. 3. Verojatnosti perekhodnykh processov* (The origin of heterophase products of chemical reactions in liquid solutions. 3. The probabilities of transition processes). *Rasplavy*. 1990. no. 5. pp. 8–14. (in Russ.).

30. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcijj v zhidkikh rastvorakh. 4. Intensivnost' obrazovanija zarodyshejj* (The origin of heterophase products of chemical reactions in liquid solutions. 4. The intensity of the nucleation). *Rasplavy*. 1990. no. 6. pp. 78–83. (in Russ.).

31. Drozin A.D., Povolockijj D.Ya., Roshhin V.E. *Issledovanie termodinamicheskikh zakonomenostejj zarozhdenija produktov raskislenija v zhidkom zheleze* (The study of the thermodynamic laws of nucleation of deoxidation products in liquid iron). *Izv. vuzov. Chernaja metallurgija*. 1976. no. 12. pp. 35–38. (in Russ.).

32. Roshhin V.E., Drozin A.D. *Matematicheskijj analiz termodinamicheskikh funkcijj gomogenogo zarozhdenija produktov khimicheskikh reakcijj slozhnogo sostava v rasplavakh zheleza* (Mathematical analysis of the thermodynamic functions of homogeneous nucleation of chemical reactions of complex composition in molten iron) // *Sovremennye problemy ehlektrometallurgii stali: trudy 3 Vsesojuzn. nauch. konf. ChPI*. (Proceedings of the 3rd All-Union scientific conference “Current problems electrometallurgy steel”. ChPI). Cheljabinsk, 1977. no. 206. pp. 28–32. (in Russ.).

33. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *K termodinamike zarozhdenija produktov raskislenija v zhidkom zheleze* (To the thermodynamics of nucleation of deoxidation products in liquid iron). *Voprosy proizvodstva i obrabotki stali*. Cheljabinsk, ChPI, 1980. no. 245. pp. 17–28. (in Russ.).

34. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *Khimicheskoe peresyshhenie rasplava zheleza kislorodom i raskislitelem v moment obrazovanija okislov titana i kremnija* (Chemical oxygen supersaturation of the molten iron and deoxidizing agents at the time of formation of oxides of titanium and silicon). *Sovremennye problemy ehlektrometallurgii stali: Trudy 2 Vsesojuzn. nauch. konf. ChPI*. (Proceedings of the 2nd All-Union scientific conference “Current problems electrometallurgy steel”. ChPI). – Cheljabinsk, 1974. pp. 61–62. (in Russ.).

35. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *Matematicheskaja model' koncentracionnykh uslovijj zarozhdenija i rosta vkljuchenijj v zhidkom zheleze pri vstrechnojj diffuzii reagentov* (A mathematical model of the concentration conditions of nucleation and growth of inclusions in liquid iron at the counter diffusion of the reactants). *Voprosy proizvodstva i obrabotki stali*. Cheljabinsk, ChPI, 1975. no. 163. pp. 45–53. (in Russ.).

36. Povolockijj D.Ja., Roshhin V.E., Drozin A.D., Sorokin Ju.B. Koncentracionnye uslovija zarozhdenija produktov raskislenija aljumiem, titanom i kremniem v zhidkom zheleze (Concentration conditions for the birth products of deoxidation with aluminum, titanium and silicon in liquid iron). *Izv. AN SSSR. Metally*. 1977. no. 2. pp. 43–48. (in Russ.).

37. Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya., Drozin A.D. Opredelenie intensivnosti zarozhdenija novojj fazy pri raskislenii rasplavov zheleza (Determination of the birth of a new phase in the deoxidation of molten iron). *Voprosy proizvodstva i obrabotki stali*. Cheljabinsk, ChPI, 1980. no. 245. pp. 28–34. (in Russ.).

38. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya., Sorokin Ju.V., Povolockijj V.D. Eksperimental'noe opredelenie koncentracionnykh uslovijj zarozhdenija produktov raskislenija zheleza titanom i kremniem (Experimental determination of the concentration conditions for the nucleation of deoxidation products of iron titanium and silicon). *Voprosy proizvodstva i obrabotki stali*. Cheljabinsk, ChPI, 1975. no. 163. pp. 54–63. (in Russ.).