

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ВИРТУАЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ

*М.В. Дудоров*¹, *А.Д. Дрозин*², *В.Е. Рощин*³, *П.А. Гамов*⁴, *Л.Д. Менихес*⁵

С использованием метода виртуальных объемов дано математическое описание кристаллизации многокомпонентного металлического расплава. Учтено взаимное влияние динамически изменяющихся параметров – концентрации компонентов и температуры расплава – на процессы образования и роста зародышей. Получена зависимость, описывающая скорость роста кристалла с учетом тепловых и диффузионных эффектов.

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

Введение. Описание кристаллизации многокомпонентного расплава связано с существенными трудностями. Задача предполагает изучение взаимосвязанных процессов роста всех кристаллов в расплаве. Существуют разнообразные подходы к решению задачи [1]. Традиционно для описания кристаллизации металлических расплавов используются методы [2–5], построенные на основе упрощенных моделей независимого роста характерных групп кристаллов. Для учета взаимодействия между кристаллами используются дополнительные эмпирические коэффициенты, что позволяет получить удовлетворительные результаты для конкретных практических задач. В серии работ [6–26] авторами настоящей статьи разработаны математические модели процессов кристаллизации многокомпонентных расплавов, учитывающие влияние динамического изменения характеристик расплава на группы кристаллов различного размера.

Особенностью процессов зарождения новой фазы в метастабильных многокомпонентных расплавах является образование большого количества близко расположенных центров кристаллизации. В качестве практических примеров можно привести процессы кристаллизации при глубоких переохлаждениях эвтектических расплавов или кристаллизацию нагреваемых аморфных металлических материалов. Изменения концентрации компонентов и температуры расплава вблизи поверхности растущего кристалла в таких системах оказывают существенное влияние на рост соседних кристаллов. Указанные изменения необходимо учитывать при построении общей модели. Настоящая работа посвящена развитию разработанных авторами методов применительно к кристаллизации метастабильных металлических расплавов.

Определение виртуальных объемов. Рассмотрим кристалл, растущий в многокомпонентном расплаве. Для упрощения примем сферическую систему координат с началом в центре растущей частицы (рис. 1), R – эффективный радиус кристалла. Также примем распределение параметров системы сферически симметричным. Для удобства используем символ Ψ для обозначения фазы расплава и Φ – фазы зародыша.

Пусть в растворе присутствует n компонентов A_1, A_2, \dots, A_n , тогда рост кристалла будет определяться n процессами межфазового перехода компонентов через поверхность кристалла:

$$A_1^\Psi \longrightarrow A_1^\Phi,$$

¹ Дудоров Максим Владимирович – кандидат технических наук, кафедра пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет.

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

² Дрозин Александр Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой математического анализа, декан механико-математического факультета, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: drozin@mail.ru

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

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

⁴ Гамов Павел Александрович – аспирант, кафедра пирометаллургических 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

$$A_2^\Psi \longrightarrow A_2^\Phi, \quad (1)$$

.....

$$A_n^\Psi \longrightarrow A_n^\Phi.$$

Вблизи поверхности растущего кристалла изменяется температура расплава и концентрация его компонентов. При значительном удалении от поверхности кристалла температура и концентрация достигают некоторых средних значений для данного расплава. Процессы у поверхности кристалла протекают значительно быстрее, чем глобальные изменения температуры и концентрации компонентов в расплаве. Поэтому, в случае если кристаллы зарождаются на значительном расстоянии друг от друга и не оказывают влияние на рост друг друга, систему кристалл–расплав можно считать изолированной.

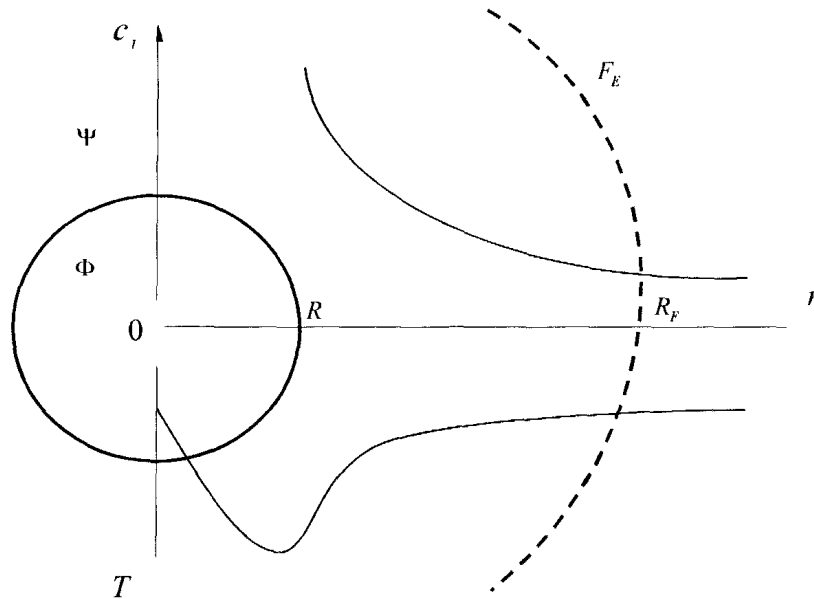


Рис. 1. Изменение концентрации компонента расплава и температуры вблизи растущего зародыша

Опишем систему более детально. Выделим объем V_s (далее объем V_s , с определенным допущением, будем называть равновесным объемом), заключенный в сфере с центром в центре кристалла и радиусом R_s существенно большим R , т.е. $R_s \gg R$. Тогда без учета глобальных изменений переменных можно принять:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{R_s} = 0, \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{R_s} = 0, \quad i = 1 \dots n-1, \quad (3)$$

где T – температура, c_i – концентрация i -го компонента.

Такое описание является весьма удобным. При построении модели кристаллизации системы мы изучаем изолированные объемы V_s и оцениваем глобальное изменение концентрации компонентов системы с учетом изменения массы этих компонентов в фазе Φ . Однако такое возможно лишь при существенной изолированности кристаллов, и не совсем подходит для нашей системы. Такой подход приводит к двум ключевым проблемам.

1. Расстояние между кристаллами может быть меньше R_s . Необходимо дополнительно оценивать влияние взаимного роста кристаллов.
2. При большом количестве небольших расположенных рядом кристаллов изменение концентрации у поверхности зародыша существенно влияет на глобальное изменение концентрации компонентов расплава.

Для учета указанных эффектов введем дополнительную сферическую поверхность F_E радиусом R_E , который выберем из соображения:

$$R < R_E < R_S, \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{R_E} \neq 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_R \gg \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{R_E}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{R_E} \neq 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_R \gg \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{R_E}, \quad i=1..n. \quad (5)$$

Будем считать, что изменение температуры и концентрации компонентов на поверхности F_E несущественно влияет на протекание внутри поверхности процессов. Будем для сокращения называть поверхность F_E виртуальной поверхностью, а объем V_E – виртуальным объемом.

При росте зародыша будет соответственно увеличиваться виртуальный объем. Для удобства примем $R_E = kR$, где k – постоянный, неизменяемый во времени коэффициент пропорциональности.

Описание кристаллизации расплава. Выделим произвольный объем расплава. Будем рассматривать изменение числа зародышей в пространстве их размеров q^Φ (число молекул в зародыше) во времени t . При этом будем учитывать, что одновременно (в силу соотношения $R_E = kR$) изменяется $q^\Psi = q^\Psi(q^\Phi)$ – количество молекул фазы Ψ этого виртуального объема. Пусть $N(t, q^\Phi)$ – такая величина, что для малого интервала Δq^Φ размеров зародышей произведение $N(t, q^\Phi) \Delta q^\Phi$ равно числу зародышей, находящихся в выбранном объеме и имеющих размер от q^Φ до $q^\Phi + \Delta q^\Phi$. Можно показать, что величины $N(t, q)$ подчиняются уравнению переноса в пространстве размеров q^Φ :

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N b)}{\partial q^\Phi} = 0, \quad (6)$$

где $b(t, q^\Phi)$ – скорость роста зародыша.

Примуществом рассматриваемого подхода является возможность определять количество образующихся зародышей и их размеры для каждой из фаз в произвольный момент времени, что позволяет определять значения концентрации компонентов в произвольный момент времени. Так количество молекул i -го компонента, оставшихся в растворе, не вошедших в виртуальные объемы, равно

$$N_i^l(t) = N_0 \tilde{c}_{\Sigma i}^0 - \int_{q_\Gamma}^{\infty} N_i^\Phi(t, q^\Phi) (\tilde{c}_{\Sigma i}^\Phi q^\Phi + \tilde{c}_{\Sigma i}^\Psi q^\Psi(q^\Phi)) dq^\Phi, \quad (7)$$

$$\tilde{c}_{\Sigma i} = \frac{N_i^l(t)}{\sum_{j=1}^n N_j^l(t)}, \quad (8)$$

где N_0 – исходное количество молекул в растворе, q_Γ – выбранный граничный размер зародышей, начиная с которого действуют макроскопические законы роста, $\tilde{c}_{\Sigma i}^0$ – исходная мольная доля i -го компонента в растворе, $\tilde{c}_{\Sigma i}^\Phi$ и $\tilde{c}_{\Sigma i}^\Psi$ – средняя мольная доля i -го компонента соответственно в фазе Φ и фазе Ψ всего данного виртуального объема, $\tilde{c}_{\Sigma i}$ – средняя мольная доля i -го компонента в расплаве.

Дополняя полученные соотношения уравнениями интенсивности образования и скорости роста зародышей, а также уравнениями, описывающими граничные условия, получим математическую модель кристаллизации расплава.

Скорость роста кристалла. Рост кристаллов является сложным многопараметрическим процессом. Для упрощения будем рассматривать процесс распределения температуры и компонентов расплава в фазе Ψ виртуального объема как стационарный процесс. Воспользуемся уравнением диффузии в сферической системе координат:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right). \quad (9)$$

Примем допущения:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \quad (10)$$

$$c_i(t, R) = c_{Ei}, \quad c_i(t, R_k) = c_{\Sigma i}, \quad (11)$$

где c_{Ei} – равновесная концентрация компонента в расплаве.

Тогда, с учетом $R_E = kR$, уравнение (9) преобразуется к виду:

$$r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} = A, \quad c_i = -\frac{A}{r} + B,$$

где A и B – константы интегрирования. При $r = R$

$$B = \frac{A}{R} + c_{Ei}, \quad c_i = A \left(\frac{r - R}{rR} \right) + c_{Ei}, \quad (12)$$

при $r = R_E$

$$c_{\Sigma i} = A \left(\frac{kR - R}{kR^2} \right) + c_{Ei}, \quad c_i = \frac{k}{k-1} (c_{\Sigma i} - c_{Ei}) \left(\frac{r - R}{r} \right) + c_{Ei}$$

или

$$c_i = -\frac{k}{k-1} (c_{\Sigma i} - c_{Ei}) \frac{R}{r} + \frac{k}{k-1} (c_{\Sigma i} - c_{Ei}) + c_{Ei}. \quad (13)$$

Используя выражение (13), находим производные от концентрации компонентов, которые понадобятся нам позднее:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=R} = \left(\frac{k}{k-1} (c_{\Sigma i} - c_{Ei}) \frac{R}{r^2} \right) \Big|_{r=R} = \frac{k}{k-1} \frac{c_{\Sigma i} - c_{Ei}}{R}, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=R_E} = \frac{1}{k(k-1)} \frac{c_{\Sigma i} - c_{Ei}}{R}. \quad (15)$$

Для нахождения скорости роста кристалла при изучении равновесного объема V , было бы достаточно рассчитать скорость изменения концентрации компонентов и температуры у поверхности.

В случае виртуального объема частные производные $\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=R}$ и $\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R}$ зависят как от r ,

так и от k . Изменение температуры и концентрации компонентов определяется положением виртуальной поверхности.

Для получения требуемых уравнений рассмотрим случай, когда $R_E = R_S$, т.е. границы равновесного и виртуального объемов совпадают. Тогда мы можем считать систему изолированной в рамках принятых ранее допущений. Тогда в соответствии с принципом минимального производства энтропии Пригожина [7] вариация полного производства энтропии системы равна нулю:

$$\delta P = 0.$$

Ключевым допущением нашего подхода будет выполнение этого уравнения для виртуального объема меньшего равновесного объема. Применим принцип минимального производства энтропии для описания виртуального объема. При этом в отличие от традиционного подхода [7] будем рассматривать производство энтропии как функцию $P(R, \dot{R})$ радиуса кристалла и его скорости, а наш зародыш как растущее сферическое макротело. Для доказательства допустимости такого подхода рассмотрим растущий зародыш на небольшом интервале времени от t_1 до t_2 . Каждому R соответствует значение P , значение функции однозначно определяется ее переменными R и \dot{R} . При этом выполняется принцип инвариантности относительно направления течения времени.

Такое описание сближает подход с классическими вариационными методами механики. На небольшом участке времени можно говорить, что значение функции P однозначно определяется значениями двух переменных R и R . Используя уравнение Эйлера–Лагранжа [8], варьируем P :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (16)$$

Вспользуемся следующим выражением для P [10, 27]. Полное производство энтропии в системе состоит из трёх составных частей: производства энтропии σ^Φ в фазе Φ , производства энтропии в фазе Ψ с интенсивностью σ^Ψ и производства энтропии на поверхности раздела фаз Φ и Ψ :

$$P = \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \int_{F^\Phi} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) dF, \quad (17)$$

$$\sigma^\Phi = \bar{J}_q^\Phi \cdot \overline{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^\Phi \cdot \sum_{j=1}^{n-1} (\mu_{ij}^\Phi - \mu_{nj}^\Phi) \overline{\text{grad}} c_j, \quad (18)$$

$$\sigma^\Psi = \bar{J}_q^\Psi \cdot \overline{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^\Psi \cdot \sum_{j=1}^{n-1} (\mu_{ij}^\Psi - \mu_{nj}^\Psi) \overline{\text{grad}} c_j, \quad (19)$$

где I_i – мольная скорость образования продукта на единице площади поверхности раздела фаз Φ и Ψ ; A_i – химическое сродство i -го межфазового перехода; $J_i = -\rho^\Phi D_i^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r}$ – плотность диффузионного потока i -го компонента в сферической системе координат; $J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}$ – плотность теплового потока; $\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}$, μ_i – химический потенциал i -го компонента.

Из выражений (17)–(19) следует, что $\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} = 0$ и, следовательно,

$$\frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (20)$$

Таким образом, имеем стационарное состояние с минимальным производством энтропии.

Применяя формулу Остроградского–Гаусса преобразуем уравнения (17), (20) к виду:

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(\int_{V^\Phi} \left[\sigma^\Phi + \text{div} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right] dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV \right) = 0. \quad (21)$$

Учитывая сферическую систему координат, получаем:

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(\int_0^R 4\pi r^2 \left[r^2 \sigma^\Phi + r^2 \text{div} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right] dV + \int_R^{kR} 4\pi r^2 \sigma^\Psi dV \right) = 0 \quad (22)$$

или

$$R^2 \sigma^\Phi \Big|_{r=R} + R^2 \text{div} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \Big|_{r=R} + \frac{k \partial}{\partial k R} \int_0^{kR} r^2 \sigma^\Psi dV - \frac{\partial}{\partial R} \int_0^R r^2 \sigma^\Psi dV = 0,$$

$$\sigma^\Phi \Big|_{r=R} + \text{div} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \Big|_{r=R} + k^3 \sigma^\Psi \Big|_{r=kR} - \sigma^\Psi \Big|_{r=R} = 0. \quad (23)$$

Разберем часть выражения (23):

$$\sigma^\Phi \Big|_{r=R} + k^3 \sigma^\Psi \Big|_{r=kR} - \sigma^\Psi \Big|_{r=R}. \quad (24)$$

Выражение состоит из двух групп слагаемых.

1. Тепловые эффекты:

$$\begin{aligned}
 & -\lambda^\Phi \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R-0} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} + \lambda^\Psi \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R+0} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} - k^3 \lambda^\Psi \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=kR+0} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=kR} = \\
 & = \sum_{i=1}^n \frac{I_i \Delta H_i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} - k^3 \lambda^\Psi \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=kR+0} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=kR}. \quad (25)
 \end{aligned}$$

2. Диффузионные эффекты:

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} (\mu_{ij}^\Phi - \mu_{nj}^\Phi) \rho^\Phi D_i^\Phi \frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \frac{\partial c_j^\Phi}{\partial r} \right]_{r=R} - \left[\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} (\mu_{ij}^\Psi - \mu_{nj}^\Psi) \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \frac{\partial c_j^\Psi}{\partial r} \right]_{r=R} + \\
 & + \left[k^3 \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} (\mu_{ij}^\Psi - \mu_{nj}^\Psi) \rho^\Psi D_i^\Psi \frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \frac{\partial c_j^\Psi}{\partial r} \right]_{r=kR}. \quad (26)
 \end{aligned}$$

Преобразуем оставшуюся часть выражения (26). При этом будем учитывать, что

$$\begin{aligned}
 \mu_{ij}^\Psi & = \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} = \frac{\partial (\mu_i^0 + R_\Gamma T \ln c_i^\Psi)}{\partial c_j} = \frac{R_\Gamma T}{c_i^\Psi} \quad (\text{при } i=j) \text{ или } = 0 \quad (\text{при } i \neq j). \\
 & - \left[\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \mu_{ii}^\Psi \rho^\Psi D_i^\Psi \left(\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right)^2 \right]_R + \left[\frac{k^3}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \mu_{ii}^\Psi \rho^\Psi D_i^\Psi \left(\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right)^2 \right]_{kR} = \\
 & = - \left[R_\Gamma \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\rho^\Psi}{c_i^\Psi} D_i^\Psi \left(\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right)^2 \right]_R + \left[k^3 R_\Gamma \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\rho^\Psi}{c_i^\Psi} D_i^\Psi \left(\frac{\partial c_i^\Psi}{\partial r} \right)^2 \right]_{kR}.
 \end{aligned}$$

С учетом (14) и (15) получаем

$$\begin{aligned}
 & -R_\Gamma \rho^\Psi \sum_{i=1}^{n-1} \frac{D_i^\Psi}{c_{Ei}} \left(\frac{k}{k-1} \frac{c_{\Sigma i} - c_{Ei}}{R} \right)^2 + k^3 R_\Gamma \rho^\Psi \sum_{i=1}^{n-1} \frac{D_i^\Psi}{c_{\Sigma i}} \left(\frac{1}{k(k-1)} \frac{c_{\Sigma i} - c_{Ei}}{R} \right)^2 = \\
 & = R_\Gamma \rho^\Psi \sum_{i=1}^{n-1} D_i^\Psi \left(\frac{k}{k-1} \frac{c_{\Sigma i} - c_{Ei}}{R} \right)^2 \left(\frac{1}{c_{\Sigma i}} - \frac{1}{c_{Ei}} \right). \quad (27)
 \end{aligned}$$

3. Поверхностные эффекты:

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

Учитывая допущение о локальном равновесии компонентов вблизи растущего зародыша $A_i = 0$, получаем:

$$\operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \Big|_{r=R} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{T} \frac{\partial A_i}{\partial r} \right) \Big|_{r=R}. \quad (28)$$

Учитывая $\frac{\partial c_i^\Phi}{\partial r} \rightarrow 0$ и $A_i = M_i (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi)$ [10] (M_i – молекулярная масса соответствующего компонента), получаем

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(R_\Gamma T \frac{\partial \ln(c_i^\Psi)}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(\frac{v_i^\Psi R_\Gamma T}{c_i^\Psi} \right)_{r=R} = M_i \frac{R_\Gamma T}{c_{Ei}}.$$

Тогда

$$\operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \Big|_{r=R} = \sum_{i=1}^n M_i \frac{I_i R_\Gamma}{c_{Ei}}. \quad (29)$$

Из (23), (25), (27), (29) окончательно получаем уравнение:

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_i \Delta H_i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} - k^3 \lambda^\Psi \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=kR+0} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=kR} + \sum_{i=1}^n v_i^\Psi \frac{I_i R_\Gamma}{c_{Ei}} + R_\Gamma \rho^\Psi \sum_{i=1}^{n-1} D_i^\Psi \left(\frac{k}{k-1} \frac{c_{\Sigma i} - c_{Ei}}{R} \right)^2 \left(\frac{1}{c_{\Sigma i}} - \frac{1}{c_{Ei}} \right) = 0. \quad (30)$$

Объединяя уравнения (9), (10), (30), а также используя уравнение скорости роста зародыша [10]

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho^\Phi} \sum_{i=1}^n M_i I_i,$$

получаем систему уравнений кристаллизации расплава.

Выводы. Разработан метод виртуальных объемов для математического моделирования кристаллизации многокомпонентного расплава с учетом взаимного влияния изменения температуры и концентрации компонентов расплава у поверхности растущих кристаллов. Метод применим для широкого круга задач кристаллизации метастабильных расплавов, к примеру, для описания кристаллизации при глубоких переохлаждениях эвтектических расплавов или кристаллизации нагретых аморфных металлических материалов.

Литература

1. Херлах, Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов / Д. Херлах, П. Галенко, Д. Холланд-Мориц; пер. с англ. Н.В. Худойкиной; под ред. П.К. Галенко. – М.; Ижевск: Ижевский институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010. – 481 с.
2. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I. General Theory / M. Avrami // Journal of Chemical Physics. – 1939. – Т. 7, № 12. – С. 1103–1113.
3. 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.
4. 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.
5. Колмогоров, А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров. – Изв. АН СССР. Серия математическая. – 1937. – № 3. – С. 355–358.
6. Дрозин, А.Д. Теоретический анализ образования неметаллических включений в жидком металле / А.Д. Дрозин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1987. – № 6. – С. 19–22.
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: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – С. 37–38.
8. Образование и рост кристаллических зародышей в процессе аморфизации сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жеребцов // От булата до современных материалов: тезисы докладов Международной конференции. – Курган: Изд-во КГУ, 1999. – С. 33.
9. 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
10. Дрозин, А.Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография / А.Д. Дрозин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 56 с.
11. Дрозин, А.Д. Химические потенциалы компонентов малых тел / А.Д. Дрозин // Расплавы. – 1990. – № 4. – С. 65–69.
12. 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.
13. 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.

14. Дудоров М.В. Теоретическое исследование механизма образования и роста зародышей в пересохлажденных 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.
15. Дрозин, А.Д. Зарождения фаз в процессе кристаллизации растворов / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Стросные 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.
16. 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.
17. Дрозин, А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций в жидких растворах. 2. Равновесные концентрации зародышей / А.Д. Дрозин // Расплавы. – 1990. – № 3. – С. 116–120.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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. – Челябинск: ЧПИ, 1980. – № 245. – С. 17–28.
23. 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.
24. 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.
25. 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. – Челябинск: ЧПИ, 1980. – № 245. – С. 28–34.
26. 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. – Челябинск: ЧПИ, 1975. – № 163. – С. 54–63.
27. де Гроот, С. Неравновесная термодинамика / С. де Гроот, П. Мазур; пер. с англ В.Т. Хозяинова; под ред. Д.Н. Зубарева. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
28. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика: В 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 5-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – Т. 1. Механика. – 224 с.

Поступила в редакцию 4 марта 2012 г.

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF CRYSTALLIZATION BY THE VIRTUAL VOLUME METHOD

M.V. Dudorov¹, A.D. Drozin², V.E. Roshchin³, P.A. Gamov⁴, L.D. Menikhes⁵

Using the virtual volume method, a mathematical description of the crystallization of multi-component metallic melts is obtained. Model takes into account the effects of dynamically changing parameters such as component concentrations and temperature, on the processes of nucleation and growth of the nuclei.

Keywords: nucleation, eutectic, supercooling, growth model.

References

1. Kherlakh D., Galenko P., Kholand-Moric D. *Metastabil'nye materialy iz pereokhlazhdennykh rasplavov (Metastable Solids from Undercooled Melts)*. Moscow, Izhevsk: Izhevskijj institut komp'juternykh issledovaniij, NIC «Reguljarnaja i khaoticheskaja dinamika», 2010. 481 p. (in Russ.). [Herlach D.M, Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 448 p.]
2. 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
3. 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
4. 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
5. Kolmogorov, A.N. K statisticheskoij teorii kristallizacii metallov (Statistical theory of crystallization of metals). *Izv. AN SSSR, Serija matematicheskaja*. 1937. no. 3. pp. 355–358. (in Russ.).
6. Drozin A.D. Teoreticheskijj analiz obrazovanija nemetallicheskich vkljuchenijj 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.).
7. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshhin V.E. Teoreticheskoe issledovanie nachal'nogo perioda kristallizacii ehvtekticheskikh splavov pri sverkhglubokom pereokhlazhdenii (Theoretical study of the initial period of solidification of eutectic alloys at very deep undercooling) // *Tez. dokl. 10-ij Mezhhdunar. konf. "Sovremennye problemy ehlektrometallurgii stali"*. Cheljabinsk, JuUrGU, 1998. pp. 37–38. (in Russ.).
8. 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 mezhhdunarodnoj konf. "Ot bulata do sovremennykh materialov"*. Kurgan. Izd.-vo KGU, 1999. p. 33. (in Russ.).
9. Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshhin V.E. Komp'juternoe modelirovanie processov kristallizacii pri zatverdevanii pereokhlazhdennogo ehvtekticheskogo rasplava (Computer simulation of crystallization processes during solidification of undercooled eutectic melt). *Tezisy dokladov 5-go Rossijskogo seminara "Komp'juternoe modelirovanie fiziko-khimicheskikh svojstv rasplavov"*. Kurgan: Izd.-vo KGU, 2000. p. 51. (in Russ.).

¹ Dudorov Maksim Vladimirovich is Cand. Sc. (Engineering), Pyrometallurgical Processes Department, South Ural State University
E-mail: steel@met.susu.ac.ru

² 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

³ Roshhin 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

10. 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.).
11. Drozin A.D. Khimicheskie potentsialy komponentov malyx tel (The chemical potentials of components of small bodies). *Rasplavy*. 1990. № 4. pp. 65–69. (in Russ.).
12. Drozin A.D., Kuznecov A.V., Roshhin V.E., Povolockij D.Ya. Eksperimental'naja proverka metodiki rascheta gomogenogo obrazovaniya vkljuchenij v zhidkom metalle (Experimental verification of the calculation method of homogeneous formation of inclusions in liquid metal). *Izv. AN SSSR. Metally*. 1991. no. 1. pp. 52–56. (in Russ.).
13. 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.).
14. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshhin V.E. *Teoreticheskoe issledovanie mekhanizma obrazovaniya 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 tysjacheletij*: 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.).
15. 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 svojjstva metallicheskich i shlakovykh rasplavov*: Tez. dokl. 9-ij 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.).
16. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockij D.Ya. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcij 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.).
17. Drozin A.D. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcij v zhidkikh rastvorakh*. 2. *Ravnesnye 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.).
18. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockij D.Ya. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcij 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.).
19. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockij D.Ya. *Zarozhdenie produktov geterofaznykh khimicheskikh reakcij v zhidkikh rastvorakh*. 4. *Intensivnost' obrazovaniya 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.).
20. Drozin A.D., Povolockij D.Ya., Roshhin V.E. *Issledovanie termodinamicheskikh zakonostej 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.).
21. Roshhin V.E., Drozin A.D. *Matematicheskij analiz termodinamicheskikh funkcij gomogenogo zarozhdenija produktov khimicheskikh reakcij 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 electro-metallurgy steel”. ChPI). Cheljabinsk, 1977. no. 206. pp. 28–32. (in Russ.).
22. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockij 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.).

23. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya. *Khimicheskoe peresyshhenie rasplava zheleza kislorodom i raskislitelem v moment obrazovaniya oksidov 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 2rd All-Union scientific conference "Current problems electrometallurgy steel". ChPI). – Cheljabinsk, 1974. pp. 61–62. (in Russ.).

24. 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.).

25. Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya., Drozin A.D. *Opređenje 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.).

26. Drozin A.D., Roshhin V.E., Povolockijj D.Ya., Sorokin Ju.V., Povolockijj V.D. *Ehksperimental'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.).

27. de Groot S., Mazur P. *Neravnovesnaja termodinamika* (Non-equilibrium thermodynamics). Moscow, Mir, 1964. 456 p. (in Russ.). [de Groot S.R., Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam; Wiley, New York, 1962. 510 p.]

28. Landau L.D., Lifshiz E.M. *Teoreticheskaja fizika. T.1. Mekhanika* (Theoretical Physics. Vol. 1. mechanics). Moscow, FIZMATLIT, 2004. 224 p. (in Russ.).