

05.16.02
Δ 754

Государственный комитет СССР по народному образованию
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

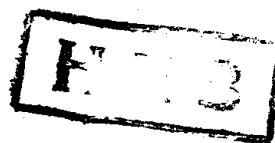
ЗРОЗИН Александр Дмитриевич

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
СЛОЖНОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ

Специальности 05.16.02 - металлургия черных металлов,
02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Челябинск - 1991



Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете

Официальные спонсоры: доктор технических наук, профессор ДЕРЯБИН А.А.,
доктор химических наук, профессор СОТНИКОВ А.И.,
доктор технических наук, профессор УТОЧКИН Ю.И.

Ведущая организация - Институт металлургии Уральского отделения АН СССР (г. Свердловск).

Запись диссертации состоится 3 апреля 1991 г. в 14 часов на совместном заседании специализированных советов Д 053.13.04 и Д 053.13.03 в Челябинском государственном техническом университете.

Адрес университета: 454030, г. Челябинск, пр. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "21" 02 1991 г.

Ученый секретарь специализированного совета Д 053.13.04

доктор физико-математических наук

профессор

Дильфур

(Мирзаев Д.А.)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Зарождение новой фазы играет существенную роль во многих областях человеческой деятельности. Однако в классической теории зародышеобразования исследован в основном лишь процесс зарождения новой фазы в однокомпонентных средах и сводимые к нему случаи. Имеется небольшое число исследований образования двухкомпонентных зародышей новой фазы и зарождения однокомпонентных продуктов химической реакции. Однако зарождение продуктов (гетерофазных) химических реакций сложного состава осталось вне внимания большинства исследователей.

Между тем этот вопрос в теоретическом отношении является наиболее общим; выше упомянутые процессы (зарождение в однокомпонентных средах, зарождение двухкомпонентных фаз, зарождение однокомпонентных продуктов химической реакции и пр.) можно считать частными случаями зарождения продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава.

Исследование данного вопроса имеет важное практическое значение для металлургии (образование эндогенных неметаллических включений), аналитической химии (выпадение осадков) и ряда других областей.

Цель работы. Разработка теории образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах.

1. Теоретическое исследование процесса образования зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах.

2. Теоретическое исследование процесса роста отдельной частицы продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах.

3. Исследование (на основе этого) совокупного процесса образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах, включающего подвод реагентов в реакционную зону, образование зародышей новой фазы, их дальнейший рост и возникающие при этом коллективные эффекты.

4. Применение разработанной теории к процессу образования неметаллических включений в металлических расплавах.

Научная новизна. Новыми являются объект исследования (образование продуктов химических реакций сложного состава), основная

часть результатов и методов исследования. Впервые разработана теория образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидкых растворах. Как частный случай теория позволяет описать процессы образования неметаллических включений в металлических расплавах.

Научная и практическая значимость работы.

Разработано новое направление теории зарождения новой фазы - образования продуктов химических реакций сложного состава и предложена теория образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах.

Предложенные методы и программы расчетов позволяют теоретически исследовать недоступные в настоящее время непосредственным экспериментальным методам процессы образования эндогенных неметаллических включений в металлургических системах. Они позволяют прогнозировать количество, размеры, состав и распределение включений в готовом металле в зависимости от внешних факторов и, тем самым, позволяют разрабатывать более оптимальные технологии металлургических процессов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертации доложены на 10 Всесоюзных научных конференциях и семинарах.

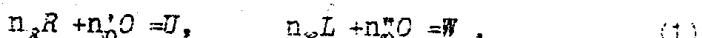
Публикации. По теме диссертации опубликованы 33 работы.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов (30 подразделов), заключения и приложений. Она изложена на 292 машинописных страницах, содержит 18 рисунков, таблицу, список литературы из 355 наименований и 5 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Рост частицы продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе

1.1. Постановка задачи. Пусть в жидкости L с растворенными в ней реагентами R и O находится жидкая частица продуктов химических реакций



где n_x , n_y , n_z , n_w - стехиометрические коэффициенты; $U=R_{n_x} O_{n_y}$, $W=L_{n_z} O_{n_w}$ - продукты реакций, нерастворимые в L , но неограниченно растворимые друг в друге. Частица растет вследствие протекания реакций (1) на ее поверхности.

Рассматривается термодинамическая система, состоящая из частицы продуктов реакций (фаза Φ) и раствора компонентов R и O в L (фаза Ψ). Система находится при постоянном внешнем давлении и не обменивается с внешней средой ни веществом ни энергией. Из всех явлений, происходящих на границе раздела фаз, учитываются только механические эффекты. Считается, что между фазами находится пленка нулевой толщины, обладающая поверхностным напряжением с коэффициентом γ . Пленка непроницаема для компонентов фаз и химические реакции (1) протекают на ее поверхности.

Вводится сферическая система координат с началом в центре растущей частицы. вся система также обладает сферической симметрией.

1.2. Термодинамическое описание системы растущая частица - раствор реагентов. В соответствии с принципами термодинамики необратимых процессов получены уравнения движения системы и составлены локальные и глобальные уравнения балансов масс компонентов, внутренней энергии и антропии. В соответствии с выражениями производства энтропии составлены феноменологические уравнения, связывающие термодинамические силы и термодинамические потоки. В результате получена следующая система уравнений:

1. Основные уравнения фазы Φ :

$$1) \text{ локальное уравнение баланса внутренней энергии} - \\ \rho^{\Phi} c_P^{\Phi} \frac{\partial T}{\partial t} = T \alpha_P^{\Phi} \frac{\partial P^{\Phi}}{\partial t} - c_P^{\Phi} \rho^{\Phi} \mathbf{w} \cdot \nabla T + T \alpha_P^{\Phi} \mathbf{w} \cdot \nabla P - \operatorname{div} J_q^{\Phi} - \\ - \left[[c_{pu} - c_{pv}] \nabla T + \left[v_u - v_v - T(v_u \alpha_{pu} - v_v \alpha_{pv}) \right] \nabla P + \right. \\ \left. + (h_{uu} - h_{vv}) \nabla c_u \right] \cdot \mathbf{J}_u; \quad (2)$$

2) локальное уравнение баланса компонента U -

$$\rho^{\Phi} \frac{\partial c_u}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_u - \rho^{\Phi} \mathbf{w} \cdot \nabla c_u; \quad (3)$$

3) уравнение неразрывности фазы Φ -

$$\frac{\partial \rho^{\Phi}}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}^{\Phi}; \quad (4)$$

4) уравнение движения фазы Φ -

$$\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} + \mathbf{w} \cdot \operatorname{Grad} \mathbf{w} = - \frac{1}{\rho^{\Phi}} \operatorname{grad} P^{\Phi}; \quad (5)$$

5) феноменологические уравнения -

$$J_q^\Phi = L_{qq}^\Phi \cdot X_q^\Phi + L_{q\mathcal{R}}^\Phi \cdot X_{\mathcal{R}} + L_{qO}^\Phi \cdot X_O , \quad (6)$$

$$J_{\mathcal{R}} = L_{\mathcal{R}q} \cdot X_q^\Phi + L_{\mathcal{R}\mathcal{R}} \cdot X_{\mathcal{R}} + L_{\mathcal{R}O} \cdot X_O .$$

2. Основные уравнения фазы Φ :

1) локальное уравнение баланса внутренней энергии -

$$\rho^\Psi c_P \frac{\partial T}{\partial t} = Ta_p^\Psi \frac{\partial P^\Psi}{\partial t} - c_P^\Psi \rho^\Psi w \cdot \text{grad } T + Ta_p^\Psi w \cdot \text{grad } P - \text{div } J_q^\Psi -$$

$$- \left[(c_{p\mathcal{R}} - c_{p\mathcal{R}}) \text{grad } T + \left(v_{\mathcal{R}} - v_{\mathcal{R}} - T(v_{\mathcal{R}} c_{p\mathcal{R}} - v_{\mathcal{R}} a_{p\mathcal{R}}) \right) \text{grad } P^\Psi + \right. \\ \left. + (h_{\mathcal{R}\mathcal{R}} - h_{\mathcal{R}\mathcal{R}}) \text{grad } c_{\mathcal{R}} + (h_{\mathcal{R}O} - h_{\mathcal{R}O}) \text{grad } c_O \right] \cdot J_{\mathcal{R}} -$$

$$- \left[(c_{pO} - c_{p\mathcal{R}}) \text{grad } T + \left(v_O - v_{\mathcal{R}} - T(v_O a_{pO} - v_{\mathcal{R}} a_{p\mathcal{R}}) \right) \cdot \text{grad } P^\Psi + \right. \\ \left. + (h_{O\mathcal{R}} - h_{O\mathcal{R}}) \text{grad } c_{\mathcal{R}} + (h_{OO} - h_{O\mathcal{R}}) \text{grad } c_O \right] \cdot J_O ; \quad (7)$$

2) локальные уравнения балансов компонентов R и O -

$$\rho^\Psi \frac{\partial c_{\mathcal{R}}}{\partial t} = -\text{div } J_{\mathcal{R}} - \rho^\Psi w \cdot \text{grad } c_{\mathcal{R}} , \quad (8)$$

$$\rho^\Psi \frac{\partial c_O}{\partial t} = -\text{div } J_O - \rho^\Psi w \cdot \text{grad } c_O ;$$

3) уравнение неразрывности фазы Φ -

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } J^{\Psi} ; \quad (9)$$

4) уравнение движения фазы Φ -

$$\frac{\partial w}{\partial t} + w \cdot \text{Grad } w = -\frac{1}{\rho^\Psi} \text{grad } P^\Psi ; \quad (10)$$

5) феноменологические уравнения -

$$J_q^\Psi = L_{qq}^\Psi \cdot X_q^\Psi + L_{q\mathcal{R}}^\Psi \cdot X_{\mathcal{R}} + L_{qO}^\Psi \cdot X_O ,$$

$$J_{\mathcal{R}} = L_{\mathcal{R}q} \cdot X_q^\Psi + L_{\mathcal{R}\mathcal{R}} \cdot X_{\mathcal{R}} + L_{\mathcal{R}O} \cdot X_O ,$$

$$J_O = L_{Oq} \cdot X_q^\Psi + L_{O\mathcal{R}} \cdot X_{\mathcal{R}} + L_{OO} \cdot X_O .$$

3. Основные уравнения поверхности раздела фаз:

1) уравнение переноса внутренней энергии -

$$J_q^* - J_q^* + I_u \Delta H_u + I_w \Delta H_w = 0; \quad (12)$$

2) уравнения массопереносов компонентов U , R и O -

$$\begin{aligned} J_{U'} &= (c_U - 1)v_u I_u + c_u v_w I_w, \\ J_R &= (v_R + c_R v_u) I_u + c_R v_w I_w, \\ J_O &= (v_O' + c_O v_u) I_u + (v_O'' + c_O v_w) I_w; \end{aligned} \quad (13)$$

3) уравнение плотности массопотока фазы Φ -

$$J^{0\Phi} = \rho_\Phi \frac{dR}{dt} - v_u I_u - v_w I_w; \quad (14)$$

4) уравнение плотности массопотока фазы Ψ -

$$J^{0\Psi} = \rho_\Psi \frac{dR}{dt} - v_u I_u - v_w I_w; \quad (15)$$

5) уравнение механического равновесия -

$$P_\Phi^* - P_\Psi^* = \frac{2\gamma}{R}; \quad (16)$$

6) феноменологические уравнения -

$$\begin{aligned} I_u^* &= L_{UU}^* A_u^* + L_{UW}^* A_w^*, \\ I_w^* &= L_{WW}^* A_u^* + L_{WW}^* A_w^*. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь t - время; T - температура; P - давление; w - вектор скорости; ρ - плотность; R - радиус частицы; c_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении; a_p - термодинамический коэффициент расширяемости; J_q - вектор плотности теплового потока; γ - коэффициент поверхностного натяжения; c_i , M_i , μ_i ($i=U, W, R, O, L$) - соответственно массовая концентрация, молекулярная масса и химический потенциал i -го компонента; v_i, h_i, c_{pi}, a_{pi} - парциальные объем, энтальпия, теплоемкость при постоянном давлении и термодинамический коэффициент расширяемости i -го компонента; L_i , ($i, j = q, U, R, O$) - феноменологические (кинетические) коэффициенты; J^0 - вектор полного потока среды; J_i - вектор плотности диффузионного потока i -го компонента; J^0, J_i - модули векторов J^0, J_i ; I_u, I_w - мольные скорости образования продуктов U и W на единице площади поверхности раздела фаз; $h_{ij} = \left(\partial h_i / \partial c_j \right)_{T, P}$; $X_q^*, X_u, X_q^*, X_w, X_R, X_O$ - модули соответствующих векторов термодинамических сил:

$$X_q^* = \text{grad} \frac{1}{T}, \quad X_u = - \frac{1}{T} [\text{grad} (u_u + v_w)]_T.$$

$$X_R^* = \text{grad} \frac{1}{T}, X_R = -\frac{1}{T} [\text{grad}(\mu_R - \mu_x)]_T, X_O = -\frac{1}{T} [\text{grad}(\mu_O - \mu_x)]_T;$$

$$A_U^* = -[v_R \mu_R + v_O \mu_O + v_x \mu_x] / T, A_V^* = -[v_x \mu_x + v_O \mu_O + v_V \mu_V] / T;$$

$$v_R = -M_R n_R, v_O = -M_O n_O, v_x = M_x, v_x = -M_x n_x, v_O = -M_O n_O, v_V = M_V; \quad (18)$$

$$\Delta H_U = h_u v_u + h_R v_R + h_O v_O, \quad \Delta H_V = h_V v_V + h_x v_x + h_O v_O. \quad (19)$$

Полученная система уравнений (2-17) дает описание физической системы раствор – растущая частица с максимально широких (в неравновесной термодинамике) позиций. Однако в уравнения входит ряд величин, которые, как правило, бывают неизвестными. Для того, чтобы избавиться от этих трудностей, а также упростить решение, приходится вводить соответствующие допущения и проводить упрощение системы уравнений. Сделать это можно по-разному, в зависимости от специфики изучаемого процесса, известности описывающих его величин. Таким образом, приведенная система уравнений является базой для построения различных математических моделей, пригодных для численного решения. Ниже приводится одна из таких моделей, ориентированная на металлургические системы.

1.3. Математическая модель роста частицы продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидком растворе. Проведены следующие упрощения:

1) В уравнениях (6, 11) пренебрегли перекрестными эффектами и воспользовались уравнениями теплопроводности и диффузии;

2) ввиду неизвестности феноменологических коэффициентов в уравнениях (17) и с учетом высоких температур металлургических процессов приняли, что протекание химических реакций (1) лимитируется не скоростями собственно химических реакций, а диффузионным подводом реагентов;

3) так как в сталеплавильных процессах концентрации растворенных элементов c_R и c_O обычно значительно ниже концентрации железа c_x , считали плотность раствора ρ^* постоянной величиной. По этой же причине считали, что коэффициент поверхностного натяжения зависит только от состава частицы;

4) так как фазы Φ и Ψ конденсированные, то, пренебрегая весом фаз, считали давление во всех точках каждой фазы одинаковым;

5) считали парциальные объемы компонентов фаз постоянными величинами, а парциальные энталпии не зависящими от состава со-

ответствующей фазы;

6) считали, что изменение плотности фазы частицы происходит достаточно медленно по сравнению с другими процессами, что позволяет принять $\partial \rho^* / \partial t = 0$;

7) конкретизировали зависимости констант равновесия химических реакций, мольных энталпий, коэффициента поверхностного натяжения и других величин, входящих в уравнения (2-17), от соответствующих параметров состояния системы.

В результате получена следующая система уравнений.

1. Основные уравнения фазы Φ :

1) уравнение теплопроводности -

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^*}{\rho^* c_p^*} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right]; \quad (20)$$

2) уравнение диффузии компонента U -

$$\frac{\partial c_U}{\partial t} = D_U \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_U}{\partial r} \right]. \quad (21)$$

2. Основные уравнения фазы Ψ :

1) уравнение теплопроводности -

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^*}{\rho^\Psi c_P^\Psi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \left[\rho_x^* / \rho^\Psi - 1 \right] \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (22)$$

2) уравнения диффузии компонентов R и O -

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_R}{\partial t} &= D_R \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_R}{\partial r} \right] + \left[\rho_x^* / \rho^\Psi - 1 \right] \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial c_R}{\partial r}, \\ \frac{\partial c_O}{\partial t} &= D_O \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_O}{\partial r} \right] + \left[\rho_x^* / \rho^\Psi - 1 \right] \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \frac{\partial c_O}{\partial r}. \end{aligned} \quad (23)$$

3. Основные уравнения поверхности раздела фаз:

1) уравнение теплопередачи -

$$\begin{aligned} \lambda^* \frac{\partial}{\partial r} I[t, R(t) - 0] - \lambda^\Psi \frac{\partial}{\partial r} T[t, R(t) + 0] + [\Delta H_U^0 + \Delta c_{PU}(T - T^*) + \\ + 2\tilde{v}_U/R] I_U + [\Delta H_\Psi^0 + \Delta c_{PV}(T - T^*) + 2\tilde{v}_\Psi/R] I_\Psi = 0; \end{aligned} \quad (24)$$

2) уравнения массопереноса компонентов U , R , O -

$$\begin{aligned}
 \rho_{\Phi}^{\Psi} D_U \frac{\partial}{\partial r} c_U(t, R(t) + 0) + [c_U(t, R(t)) - 1] v_U I_U + \\
 + c_U(t, R(t)) v_{\Psi} I_{\Psi} = 0; \\
 \rho_{\Psi}^{\Psi} D_{\Psi} \frac{\partial}{\partial r} c_{\Psi}(t, R(t) + 0) + [v_{\Psi} + c_{\Psi}(t, R(t)) v_U] I_{\Psi} + \\
 + c_{\Psi}(t, R(t)) v_U I_U = 0; \\
 \end{aligned} \tag{25}$$

$$\begin{aligned}
 \rho_{\Phi}^{\Psi} D_O \frac{\partial}{\partial r} c_O(t, R(t) + 0) + [v_O' + c_O(t, R(t)) v_U] I_U + \\
 + [v_O'' + c_O(t, R(t)) v_{\Psi}] I_{\Psi} = 0;
 \end{aligned}$$

3) "химические" уравнения -

$$\begin{aligned}
 [a_R]^n_R [a_O]^n_O' - a_U \exp \left[\frac{27 \tilde{v}_U}{R \cdot R_T T} + E_U / T + B_U \right], \\
 [a_Z]^n_Z [a_O]^n_O'' - a_{\Psi} \exp \left[\frac{27 \tilde{v}_{\Psi}}{R \cdot R_T T} + E_{\Psi} / T + B_{\Psi} \right];
 \end{aligned} \tag{26}$$

4) уравнение роста частицы -

$$\frac{dR}{dt} = (v_U I_U + v_{\Psi} I_{\Psi}) / \rho_{\Phi}^{\Psi}. \tag{27}$$

4. Границные и начальные условия.

В уравнениях (20-31) r - расстояние до центра частицы; λ - коэффициент теплопроводности; D_i - коэффициент диффузии i -го компонента фазы; ρ_{Φ}^{Ψ} - плотность фазы Φ у границы раздела фаз; v_i - парциальный мольный объем i -го компонента; ΔH_i^0 - величина ΔH_i при температуре T^* , для которой удобно определять подобные величины;

$\Delta c_{PU} = v_U c_{PU} + v_{\Psi} c_{P\Psi} + v_O' c_{PO}$; $\Delta c_{P\Psi} = v_{\Psi} c_{P\Psi} + v_Z c_{PZ} + v_O'' c_{PO}$; a_i - активность i -го компонента; R_T - универсальная газовая постоянная; E_i и B_i - величины, определяющие константы равновесия K_i химических реакций (1):

$$\ln K_i = E_i / T + B_i, \quad i = U, \Psi.$$

В соответствии с математической моделью (20-27) составлена Фортран-программа расчета на ЭВМ. Проведены расчеты процесса роста неметаллических включений в жидком металле.

2. Зараждение продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидкых растворах

Пусть, как и ранее, в жидкости L с растворенными в ней реагентами R и S возможны химические реакции (1). При соответствующих концентрационных условиях в растворе образуются зародыши новой фазы продуктов реакций, состоящие из нескольких единиц, десятков или сотен молекул U и W . Термин "молекулы" употреблен лишь для указания размера новой фазы, не подразумевая за этим молекулярного, ионного или какого-либо иного ее строения.

2.1. *Применение термодинамики к малым объектам.* Всякая термодинамическая – макроскопическая – система состоит из большого числа микрочастиц (молекул, атомов, ионов и т.п.), ведущих себя случайным образом. Однако в соответствии с общими принципами статистической физики средние значения (математические ожидания) случайных величин, характеризующих эти микрочастицы, являются уже не случайными, а детерминированными величинами. Ими фактически и занимается термодинамика. Истинные значения характеризующих систему величин отличаются от соответствующих средних значений вследствие флуктуаций. Для макроскопических систем флуктуации характеризующих ее величин ничтожно малы по сравнению с определяемыми термодинамикой средними значениями, которые, таким образом, практически точно описывают состояние системы. Наоборот, для малых тел флуктуации сравнимы с соответствующими математическими ожиданиями и могут даже превосходить их. Определяемые термодинамикой величины (фактически математические ожидания соответствующих случайных величин) в этом случае недостаточно адекватно описывают состояние системы.

Таким образом, применение термодинамики к какому-то конкретному малому объекту позволяет спределять лишь математические ожидания характеризующих его величин (размера, состава и т.п.), а не сами эти величины. Но применительно к зародышеобразованию представляет интерес не поведение некоторого конкретного зародыша, а поведение зародышей вообще, усредненные характеристики нуклеации. Поэтому применение термодинамики к зародышеобразованию в нашем случае правомерно.

Сообщностью применения термодинамики к малым объектам является также необходимость учета поверхностных эффектов. Если для большого тела доля молекул, находящихся у его поверхности ничтож-

но мала по сравнению с общим числом молекул, то для малого тела эта доля сравнительно велика, что обуславливает значимость поверхностных эффектов.

2.2. Химические потенциалы компонентов зародышей. определение химических потенциалов компонентов зародышей связано с необходимостью учета поверхностных эффектов. При выводе соответствующей формулы химический потенциал μ_i i -го компонента частицы (зародыша) рассматривался как математическая функция температуры T , давления P , площади поверхности частицы A и масс компонентов (количество их молекул) q_1, \dots, q_n . Дифференциал μ_i можно представить в виде

$$d\mu_i = v_i dP + \frac{3\tilde{\gamma}}{8q_i} dA + \left[d\mu_i \right]_{P,A},$$

где v_i – парциальный молекулярный объем i -го компонента, $\tilde{\gamma}$ – коэффициент поверхностного натяжения частицы, $\left[d\mu_i \right]_{P,A}$ – сумма остальных частных дифференциалов, входящих в $d\mu_i$.

Исходя из этого выражения, посредством криволинейного интегрирования определяли величину изменения μ_i при изменении аргументов P и A от значений $P=P^0$, $A=A^0$, соответствующих некоторому фиксированному состоянию частицы, до значений $P=P^*$, $A=0$, где P^* – давление в окружающем частицу растворе. Остальные параметры считались фиксированными. Используя тот факт, что интенсивные термодинамические величины $\tilde{\gamma}$ и μ_i являются однородными функциями нулевого измерения своих экстенсивных параметров, получили

$$\mu_i^* = \mu_i^0(T, P^*) + v_i(P^* - P^0) + \frac{A^0}{q} \sum_{j=1}^{n-1} \gamma_j [\delta_{ij} - c_j] + kT \ln a_i. \quad (28)$$

Здесь μ_i^0 – химический потенциал i -го компонента в макротеле в некотором стандартном состоянии (μ_i^0 относится к внешнему давлению P^0 и не зависит от размера зародыша); c_j – молекулярная доля j -го компонента; $\gamma_j = \theta \gamma / c_j$; γ – коэффициент поверхностного натяжения при плоской поверхности раздела; q – суммарное число молекул в частице; δ_{ij} – символ Кронекера.

2.3. Термодинамика образования зародышей. Изменение свободной энергии Гиббса раствора при образовании в нем зародыша продуктов реакций (1), состоящего из q молекул, долю с которых составляют молекулы U , можно представить в виде

$$\Delta G = RT \left[\alpha q^{2/3} - q \left(c \ln \varepsilon_u + (1-c) \ln \varepsilon_v \right) \right] \quad (0 < c < 1). \quad (29)$$

Здесь α – такая величина, что выражение $RT \alpha q^{2/3}$ равно поверхностной энергии частицы. Для сферической частицы

$$\alpha = (36\pi)^{1/3} v^{2/3} \gamma / RT \quad (30)$$

(v – средний молекулярный объем частицы); ε_u , ε_v – пересыщения раствора по компонентам U и V :

$$\varepsilon_u = \varepsilon_u^0 / a_u, \quad \varepsilon_v = \varepsilon_v^0 / a_v;$$

ε_u^0 , ε_v^0 – абсолютные пересыщения раствора по этим компонентам:

$$\varepsilon_u^0 = [a_R]^{-x} [a_o]^{n_o} / K_u, \quad \varepsilon_v^0 = [a_x]^{-y} [a_o]^{n_o} / K_v;$$

K_u , K_v – константы равновесий химических реакций (1).

Для дальнейшего удобно воспользоваться геометрическими представлениями. Функция $\Delta G(q, c)$ задает некоторую поверхность в пространстве координат q , c , ΔG . Для определенности будем считать, что координата ΔG направлена вверх. Всякая точка $[q, c, \Delta G(q, c)]$ на этой поверхности взаимно-однозначно соответствует состоянию системы, когда в ней находится зародыш $[q, c]$, состоящий из q молекул, долю с которых составляют молекулы U . Можно также считать, что каждой точке этой поверхности взаимно-однозначно соответствует некоторый зародыш $[q, c]$. Естественно, процессу растворения или роста зародыша взаимно-однозначно соответствует некоторая линия на поверхности ΔG . Если при этом точка, соответствующая конечному состоянию, лежит выше начальной, то такой процесс сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса системы. Для конкретного зародыша это означает, что вероятность прямого перехода меньше вероятности обратного перехода.

Изучение рельефа поверхности ΔG дает важную информацию о процессе зародышебразования. Анализ выражения (29) показывает, что та часть поверхности ΔG , для состава точек которой полное пересыщение

$$\varepsilon^e = (\varepsilon_u)^c (\varepsilon_v)^{1-c}$$

не больше единицы, монотонно и бесконечно поднимается вверх с ростом q . Та же ее часть, для которой $\varepsilon^e > 1$, представляет собой, пользуясь геодезической терминологией, горный хребет с линией водораздела удовлетворяющей условию $d\Delta G/dq=0$. Уравнение линии водораздела имеет вид

$$q_M(c) = \left[\frac{2}{3} \frac{c}{c \ln \epsilon_u + (1-c) \ln \epsilon_s} \right]^3. \quad (31)$$

Имея представление о характере поверхности ΔG , можно получить некоторую информацию о процессе роста зародышей. Если первоначально возникший зародыш имеет состав, для которого $\varepsilon^a \leq 1$, то его рост связан с постоянным увеличением свободной энергии Гиббса системы. Какие бы благоприятные для роста флюктуации он не испытывал, в конце концов, зародыш будет вынужден "скатиться" с поверхности ΔG , раствориться или изменить свой состав, чтобы уйти из зоны с $\varepsilon^a \leq 1$.

Если же первоначально возникший зародыш имеет состав, для которого $\varepsilon^a > 1$, то для развития в макрофазу он должен за счет флюктуаций "перевалить" через хребет поверхности ΔG , а сделать это тем труднее, чем выше линия водораздела в месте перехода. При некотором $c=c_{\text{пп}}$ высота линии водораздела является наименьшей. Соответствующая точка, с координатами $c=c_{\text{пп}}, q=q_{\text{пп}}=q_M(c_{\text{пп}})$, $\Delta G=\Delta G_{\text{пп}}=\Delta G(q_{\text{пп}}, c_{\text{пп}})$, называется перевалом через хребет. Среди всех возможных способов перехода через хребет путь через перевал является самым легким, самым выгодным в энергетическом отношении.

Из общей теории флюктуаций следует, что вероятность флюктуации (в нашем случае, вероятность образования зародыша данного размера и состава) обратно экспоненциально зависит от необходимой для ее реализации работы (от высоты соответствующей точки поверхности ΔG). Так как точка перевала является наиболее низкой из всех точек линии водораздела поверхности ΔG , то основная часть зародышей, которым удается преодолеть хребет и вырасти в макрофазу, проходит линию водораздела именно в точке перевала. Переход через перевал является, следовательно, лимитирующей стадией процесса образования жизнеспособных зародышей. В этом особое значение точки перевала.

Исследование сечения поверхности ΔG плоскостью $q=\text{const}$ показывает, что для каждого q существует такое значение состава $c_{\text{пп}}$, для которого ΔG минимально. $c_{\text{пп}}$ удовлетворяет условию $\partial \Delta G / \partial c = 0$. Совокупность таких точек образует линию "водослива" поверхности ΔG . Вдоль этой линии потекла бы вода, если бы на поверхность ΔG выпал дождь.

Как уже отмечалось, число зародышей, соответствующих каждой точке поверхности ΔG , обратно экспоненциально зависит от высоты

этой точки. Поэтому основная часть всех зародышей из q молекул должна иметь состав, близкий к $c_m(q)$. В процессе роста зародышей (то есть с увеличением q) средний состав их, таким образом, должен изменяться в соответствии с $c_m(q)$.

2.5. Равновесные концентрации зародышей. В уравнение зародышобразования, которое будет приведено ниже, входят "равновесные" концентрации зародышей новой фазы — концентрации зародышей в случае, когда пересыщение среди недостаточно для образования новой макрофазы. Зародыши при этом находятся в статистическом равновесии со средой и друг с другом.

Рассматривая образование зародышей (q_u, q_v) из q_u молекул U и q_v молекул V , как квазихимическую реакцию, из условия ее равновесия получили выражение равновесного числа зародышей (q_u, q_v):

$$N^e_{(q_u, q_v)} = B \exp\left(-\Delta G(q_u, q_v)/kT\right), \quad (32)$$

где $\Delta G(q_u, q_v)$ — изменение свободной энергии Гиббса раствора при образовании в нем зародыша (q_u, q_v), B — предэкспоненциальный множитель, который можно считать постоянным.

Для определения B всю систему, имеющую объем V^e , мысленно разбили на равные малые части объема V^B , которые выбирались так, чтобы выполнялись следующие два условия. С одной стороны, этот объем должен быть достаточно мал, чтобы в любой момент времени в нем могло находиться не более одного зародыша. С другой стороны, этот объем должен быть достаточно велик, чтобы образование зародыша в одной из частей системы не влияло на зародышобразование в других частях.

Пусть $P(q_u, q_v)$ — вероятность того, что в произвольный момент времени в подсистеме находится один зародыш (q_u, q_v). Выразив через нее математическое ожидание числа зародышей (q_u, q_v) во всей системе и приравняв правой части (32), получили

$$P(q_u, q_v) = B \frac{V^B}{V^e} \exp\left(-\Delta G(q_u, q_v)/kT\right).$$

Исходя из того, что сумма величин $P(q_u, q_v)$ для всех возможных типов зародышей (q_u, q_v) равна единице, получили

$$B = V^e/V^B.$$

Для фактического определения B нужно задать величину V^B . Условия, наложенные на V^B , являются, в некотором смысле, противоречивыми. Подобрав соответствующее компромиссное значение, нашли

$$B = \begin{cases} \min(N_R/m_x, N_O/m_O'), & \text{если } \Delta G(C, 1) \leq \Delta G(1, 0), \\ \min(N_R/m_R, N_O/m_O'), & \text{если } \Delta G(O, 1) > \Delta G(1, 0), \end{cases} \quad (33)$$

где N_R , N_O , N_x – количества молекул R , O и L в системе.

2.6. Рост зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе. Пренебрегая тепловыми процессами, считая состав частицы одинаковым по ее сечению и используя стационарные решения уравнений диффузии, упростили математическую модель (20-27) и получили упрощенную модель роста частиц продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе:

$$(c_{Rx})^{n_R} (c_{Ox})^{n_O'} = K_u a_u \exp\left(\frac{2\alpha + 3\alpha'(1-c)}{3q^{1/3}}\right); \quad (34)$$

$$(c_{Rx})^{n_R} (c_{Ox})^{n_O''} = K_v a_v \exp\left(\frac{2\alpha - 3\alpha' c}{3q^{1/3}}\right); \quad (35)$$

$$c_{Rx} = 1 - c_{Rx} - c_{Ox}; \quad (36)$$

$$[v_R + c_{Rx} v_u] I_u + c_{Rx} v_w I_w = [c_{Rx} - c_R] \rho D_R / R; \quad (37)$$

$$[v_O' + c_{Ox} v_u] I_u + [v_O'' + c_{Ox} v_w] I_w = [c_{Ox} - c_O] \rho D_O / R; \quad (38)$$

$$\frac{dc}{dt} = [I_u - c(I_u + I_w)] \frac{A}{q} N_A; \quad (39)$$

$$dq/dt = (I_u + I_w) A N_A; \quad (40)$$

$$R = \left(3qv/4\pi\right)^{1/3}; \quad A = 4\pi R^2. \quad (41)$$

Здесь c_i – концентрация (молекулярная доля) i -го реагента в объеме раствора; $c_{i,x}$ – концентрация i -го реагента у поверхности частицы; N_A – число Авогадро.

Для зародышей, "находящихся" вблизи перевала поверхности ΔG поверхностные концентрации $c_{i,x}$ близки к объемным концентрациям c_i ($i=R, O, L$). Используя разложения в ряды Тейлора, ограничиваясь членами первого порядка, удалось линеаризовать систему (34-41) и найти из нее явные выражения плотностей мольных скоростей реакций (1):

$$I_u = \theta_{11} A_u + \theta_{12} A_w, \quad I_w = \theta_{21} A_u + \theta_{22} A_w, \quad (42)$$

где A_u , A_w – химические сродства реакций (1), $\theta_{i,j}$ – элементы матрицы $\hat{\theta}$:

$$\hat{\theta} = \begin{bmatrix} \theta_{11} & \theta_{12} \\ \theta_{21} & \theta_{22} \end{bmatrix} = -\frac{\rho}{R_H kT} [\hat{\pi} \cdot \hat{\nu}]^{-1},$$

R_H - радиус зародыша, соответствующего перевалу поверхности ΔG ,

$$\hat{\pi} = \begin{bmatrix} n_R & n'_O \\ \frac{D_R c_R}{n_R} & \frac{D_O c_O}{n'_O} \\ \frac{n_Z}{D_R c_Z} & \frac{n''_O}{D_O c_O} - \frac{n_Z}{D_O c_Z} \end{bmatrix}, \quad \hat{\nu} = \begin{bmatrix} v_R + c_R v_u & c_R v_w \\ v'_C + c_O v_u & v''_O + c_O v_w \end{bmatrix}.$$

2.7. Вероятности переходных процессов. Интенсивность зародышеобразования во многом определяется вероятностями приобретений и потерь зародышами молекул новой фазы. Пусть $p_U(q_u, q_v)$ и $p_W(q_u, q_v)$ - такие величины, что для достаточно малого времени Δt произведения $p_U(q_u, q_v)\Delta t$ и $p_W(q_u, q_v)\Delta t$ равны (с точностью до бесконечно малых высшего порядка по сравнению с Δt) вероятностям приобретения зародышем за это время одной молекулы U или W соответственно.

Выразив через эти величины математические ожидания мольных скоростей образования продуктов U и W на единице площади поверхности зародыша, соответствующего перевалу, и приравняв их соотвествующим макроскопическим величинам Γ_U и Γ_W , определяемых (42), после упрощений получили выражение для плотности вероятности p_H того, что "подошедший" к перевалу поверхности ΔG зародыш присоединит к себе молекулу продукта (U или W , безразлично), "преодолеет" перевал и станет способным к самостоятельному росту:

$$p_H = \Gamma_{11} + \Gamma_{22},$$

где Γ_{11} , Γ_{22} - диагональные элементы матрицы

$$\hat{\Gamma} = -4\pi R_H \rho N_A [\hat{\pi} \cdot \hat{\nu}]^{-1}.$$

2.8. Интенсивность образования зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе. Пусть $N_\Sigma(q)$ - количество зародышей из q молекул (независимо от состава) в системе, $N_\Sigma^e(q)$ - соответствующее "равновесное" количество зародышей.

Будем называть классом $\{q\}$ совокупность всех зародышей из q молекул в системе. Пусть $p_\Sigma(q)$ и $\bar{p}_\Sigma(q)$ - такие величины, что для достаточно малого времени Δt произведения $p_\Sigma(q)\Delta t$ и $\bar{p}_\Sigma(q)\Delta t$ равны

(с точностью до бесконечно малых высшего порядка по сравнению с Λ^+) вероятностям того, что произвольно выбранный зародыш из q молекул (неизвестного состава) соответственно приобретет или потеряет одну молекулу продукта (U или W , безразлично) или, что то же самое, - вероятностям перехода зародыша из класса $\{q\}$ в классы $\{q+1\}$ и $\{q-1\}$ соответственно.

При статистическом равновесии зародышей с раствором взаимные переходы зародышей из класса в класс уравновешены. Из соответствующего уравнения находим

$$\dot{p}_{\Sigma}(q) = p_{\Sigma}(q-1) N_{\Sigma}^e(q-1)/N_{\Sigma}^e(q) \quad (43)$$

Интенсивность образования зародышей определяется выражением

$$J(q) = N_{\Sigma}(q-1)p_{\Sigma}(q-1) - N_{\Sigma}(q)\dot{p}_{\Sigma}(q). \quad (44)$$

При стационарном режиме

$$J(q) = J$$

($J = \text{const}$). Подставив в это уравнение выражение (44), используя (43) и перейдя от полученного разностного уравнения к дифференциальному, можно получить

$$J = 1 / \int_0^{\infty} \frac{dq}{p_{\Sigma} N_{\Sigma}^e}. \quad (45)$$

"Равновесную" концентрацию зародышей N_{Σ}^e можно представить в виде

$$N_{\Sigma}^e(q) = q \int_0^1 N^e(q, c) dc,$$

где $N^e(q, c)$ - "равновесная" концентрация зародышей из q молекул, долю с которых составляют молекулы U . Используя для $N^e(q, c)$ выражение (32), записанное для переменных q и c (вместо q_u и q_v), подставив полученное выражение в (45), разложив $\Delta G(q, c)$ в окрестности точки перевала в ряд Тейлора, ограничиваясь членами второго порядка, получили выражение

$$J = B p_{\Pi} q_{\Pi} \frac{\sqrt{G_{12}^2 - G_{11} G_{22}}}{G_{22}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\Pi}}{kT}\right), \quad (46)$$

где

$$\Delta G_{\Pi} = \Delta G(q_{\Pi}, c_{\Pi}), \quad G_{11} = \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 \Delta G(q_{\Pi}, c_{\Pi})}{\partial q^2},$$

$$G_{12} = \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 \Delta G(q_{\Pi}, c_{\Pi})}{\partial q \partial c}, \quad G_{22} = \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 \Delta G(q_{\Pi}, c_{\Pi})}{\partial c^2}.$$

2.9. Алгоритм расчета интенсивности образования двухкомпонентных зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе. Расчет по формуле (46) достаточно сложен. Приведем алгоритм расчета.

A1. Находим абсолютные пересыщения $\varepsilon_u^0, \varepsilon_v^0$ раствора относительно компонентов U и V зародыша.

$$c_x = 1 - c_R - c_0;$$

$$\varepsilon_u^0 = [c_R]^{n_R} [c_0]^{n_0} / K_u, \quad \varepsilon_v^0 = [c_x]^{n_x} [c_0]^{n_0} / K_v.$$

A2. Находим координаты (q_{Π}, c_{Π}) перевала поверхности ΔG .

A2.1. Задаемся некоторым исходным значением c ($0 < c < 1$).

A2.2. Для данного c определяем активности $a_u(c), a_v(c)$ компонентов фазы зародыша, величину $d \ln a_u(c) / dc - d \ln a_v(c) / dc$ и значения $\alpha, \alpha', \alpha''$ (α определяется по формуле (30), $\alpha' = \partial \alpha / \partial c$, $\alpha'' = \partial^2 \alpha / \partial c^2$).

A2.3. Определяем пересыщения $\varepsilon_u, \varepsilon_v$ раствора относительно компонентов зародыша:

$$\varepsilon_u = \varepsilon_u^0 / a_u, \quad \varepsilon_v = \varepsilon_v^0 / a_v.$$

A2.4. Находим значения вспомогательных функций f и f' :

$$f = 3\alpha' [c \ln \varepsilon_u + (1-c) \ln \varepsilon_v] - 2\alpha [\ln \varepsilon_u - \ln \varepsilon_v],$$

$$f' = 3\alpha'' [c \ln \varepsilon_u + (1-c) \ln \varepsilon_v] + \alpha' [\ln \varepsilon_u - \ln \varepsilon_v] + 2\alpha \left[\frac{d \ln a_u}{dc} - \frac{d \ln a_v}{dc} \right].$$

A2.5. Находим уточненное значение состава точки перевала

$$c^H = c - f/f'.$$

Если $c^H < 0$, полагаем $c^H = c/2$; если $c^H > 1$, то $c^H = (1+c)/2$.

A2.6. Если $|c^H - c| > \delta$, где δ – приемлемая точность вычислений, то продолжаем итерации, положив $c = c^H$ и переходя снова к A2.2. Если $|c^H - c| < \delta$, считаем $c_{\Pi} = c$.

A2.7. Находим число молекул a_{Π} в зародыше, соответствующем перевалу поверхности ΔG :

$$q_{\Pi} = \left[\frac{2}{3} \frac{x}{c_{\Pi} \ln \varepsilon_u + (1-c_{\Pi}) \ln \varepsilon_w} \right]^3.$$

A3. Находим "высоту" ΔG_{Π} перевала поверхности ΔG и "энергетический" множитель G_J .

$$\Delta G_{\Pi} = \frac{1}{3} \alpha q_{\Pi}^{2/3} RT;$$

$$G_{11} = -\frac{2}{9} \alpha q_{\Pi}^{-4/3}, \quad G_{12} = \frac{2}{3} \alpha q_{\Pi}^{-1/3} - \ln \varepsilon_u + \ln \varepsilon_w,$$

$$G_{22} = \alpha'' q_{\Pi}^{2/3} + q_{\Pi} \left(\frac{3 \ln \varepsilon_u}{8c} - \frac{3 \ln \varepsilon_w}{8c} \right), \quad G_J = q_{\Pi} \frac{\sqrt{G_{12}^2 - G_{11} G_{22}}}{G_{22}}.$$

Все эти величины определяем при $c=c_{\Pi}$.

A4. Находим "вероятностный" множитель P_{Π} .

A4.1. Рассчитываем коэффициенты

$$v_R = -M_R n_R, \quad v_O = -M_O n_O, \quad v_U = M_U, \quad v_X = -M_X n_X, \quad v_O'' = -M_O n_O'', \quad v_W = M_W.$$

A4.2. Находим радиус R_{Π} зародыша, соответствующего перевалу поверхности ΔG :

$$R_{\Pi} = \left[3v(c_{\Pi}) q_{\Pi} / 4\pi \right]^{1/3}.$$

A4.3. Рассчитываем матрицу $\hat{\Gamma}$:

$$\hat{n} = \begin{pmatrix} n_R & n_O \\ \frac{D_R c_R}{n_R} & \frac{D_O c_O}{n_O} \\ \frac{n_X}{D_R c_R} & \frac{n_O''}{D_O c_O} - \frac{n_X}{D_O c_O} \end{pmatrix}, \quad \hat{v} = \begin{pmatrix} v_R + c_R v_U & c_R v_W \\ v_O' + c_O v_U & v_O'' + c_O v_W \end{pmatrix}.$$

$$\hat{\Gamma} = -4\pi R_{\Pi}^2 \rho N_A \left[\hat{n} \cdot \hat{v} \right]^{-1}.$$

A4.5. Определяем "вероятностный" множитель P_{Π} :

$$P_{\Pi} = \Gamma_{11} + \Gamma_{22},$$

где Γ_{11} и Γ_{22} - соответствующие элементы матрицы $\hat{\Gamma}$.

A5. Находим "равновесный" множитель B .

A5.1. Рассчитываем количества молекул N_R , N_O , N_X компонентов R , O и X в 1 кг раствора:

$$N_j = N_A c_j / M_j \quad (j = R, O, X).$$

A5.2. Находим вспомогательные величины G_{ε_u} и G_{ε_w} :

$$G_{\varepsilon_u} = \alpha(1) - \ln \varepsilon_u^0, \quad G_{\varepsilon_w} = \alpha(0) - \ln \varepsilon_w^0.$$

A5.3. Находим "равновесный" множитель B :

$$B = \begin{cases} \min\left(N_x/n_x, N_0/n_0^*\right), & \text{если } G_{x_0} \leq G_{y_0}, \\ \min\left(N_x/n_x^*, N_0/n_0\right), & \text{если } G_{x_0} > G_{y_0}. \end{cases}$$

А6. Определяем интенсивность зародышеобразования в 1 кг раствора:

$$J = B p_{\Pi} G_J \exp\left(-\Delta G_{\Pi}/kT\right).$$

В качестве примера использования алгоритма определили интенсивность зародышеобразования продуктов расхищения кислородсодержащего железа алюминием при 0.02% алюминия, 0.02% кислорода и температуре 1600 °С. Она оказалась равной $1.45 \cdot 10^3 \text{ кг}^{-1}\text{с}^{-1}$.

3. Образование продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе

Под образованием новой фазы в диссертации понимается совокупный процесс зарождения и роста частиц новой фазы. Стадии зарождения и роста частиц тесно связаны между собой; они определяются концентрационными условиями и сами влияют на концентрации реагентов. Большое влияние на образование частиц продуктов реакций оказывает подвод реагентов в реакционную зону. По мере подвода реагентов концентрации их в реакционной зоне повышаются и с какого-то момента начинается зарождение частиц продуктов реакций. Чем больше концентрации реагентов, тем выше интенсивность образования новых зародышей. Зародыши растут, на их рост расходуются реагенты, что приводит к снижению концентраций. Возникают две противоположные тенденции: повышение концентраций реагентов за счет их подвода в реакционную зону и снижение концентраций из-за расхода на рост частиц. Вначале процесса превалирует первая тенденция, но затем – по мере увеличения числа и размеров частиц (увеличения суммарной площади их поверхности, на которых протекают химические реакции) – вторая тенденция. При снижении концентраций реагентов до близких к равновесным величинам наиболее мелкие, не успевшие вырасти частицы становятся докритическими и растворяются, а высвободившиеся при этом реагенты расходуются на рост оставшихся крупных частиц. Происходит как бы поглощение мелких частиц крупными. Для описания этих процессов разработаны математические модели и составлена фортран-программа.

Математическая модель образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе. Рассматривается

следующий, достаточно общий случай. В раствор реагента O в жидкости L погружают шар, представляющий собой раствор элемента R в жидкости L . После этого начинается встречная диффузия реагентов R и O , образование продуктов реакций. Подобный случай реализуется при осадочном раскислении стали. Происходя же при этом процессы описываются следующими группами уравнений.

1. Уравнения реактивной диффузии реагентов R и O :

$$\frac{\partial}{\partial t} [c_R - v_R Q_U] = D_R \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^2 \frac{\partial c_R}{\partial x} \right],$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [c_O - v_O' Q_U - v_O'' Q_W] = D_O \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^2 \frac{\partial c_O}{\partial x} \right],$$

где x – расстояние до центра погруженного шара с элементом R ; Q_U и Q_W – количества молей продуктов U и W в частицах, находящихся в единице массы раствора:

$$Q_U = \frac{1}{N_A} \int_{q_T}^{\infty} q c_U N dq, \quad Q_W = \frac{1}{N_A} \int_{q_T}^{\infty} q (1-c) N dq,$$

$N(t, x, q)$ – количество частиц из q молекул, находящихся в единице массы раствора, в окрестности точки с координатой x в момент времени t .

2. Выражения, определяющие интенсивность $J(t, x)$ образования зародышей новой фазы в любой точке x раствора в любой момент времени t в зависимости от концентраций $c_R(t, x)$, $c_O(t, x)$ реагентов. $J(t, x)$ находится по алгоритму, приведенному в п. 2.9.

3. Уравнения, определяющие скорость роста $b(t, x, q)$ частицы в зависимости от концентраций реагентов $c_R(t, x)$, $c_O(t, x)$ и размера частицы (числа молекул продуктов в ней) q . b определяется увеличением числа молекул в частице в единицу времени и рассчитывается по выписанной ранее системе уравнений (34–41), в которой уравнения (39, 40) заменены на уравнения

$$I_U - c(I_U + I_W) = 0,$$

$$b = (I_U + I_W) AN_A.$$

4. Уравнение распределения частиц по размерам

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (Nb)}{\partial q} = 0 \quad (q > q_T).$$

Уравнение получено из баланса числа частиц. Оно справедливо лишь для достаточно больших частиц – больших некоторого граничного

размера $q_{\Gamma}(t,x)$. Для меньших частиц (зародышей) справедливы законы зародышеобразования. Условие сопряжения – соотношение

$$N(t,x,q_{\Gamma}) \cdot b(t,x,q_{\Gamma}) = J(t,x).$$

Величина q_{Γ} в модели определялась соотношением

$$q_{\Gamma}(t,x) = k_{\Gamma} \cdot q_{\Pi}(t,x),$$

где $q_{\Pi}(t,x)$ – число молекул в зародыше на перевале поверхности АГ для концентрационных условий в точке с координатой x в момент времени t ; k_{Γ} – постоянный коэффициент, заключенный в пределах 2–4.

Составленная в соответствии с математической моделью фортран-программа позволяет рассчитывать концентрацию, состав и размеры частиц продуктов реакций в любой точке раствора в любой момент времени. В диссертации приведены результаты расчетов процесса образования неметаллических включений – продуктов раскисления расплава железа алюминием.

4. Экспериментальная проверка теории образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе.

Каждый эксперимент состоял из трех этапов. Первый этап проводился по методике раскисления в капилляре. В печи Таммана в тигле расплавляли металл, температура которого контролировалась. В этот расплав, который играл роль термостата, опускалась алундовая пробирка диаметром 5–6 мм, на дне которой находился пруток кислородсодержащего железа. После установления нужной температуры сверху опускали цилиндрик сплава железа с раскислителем. При этом происходила взаимная диффузия реагентов, образовывались и росли включения продуктов раскисления. По окончании изотермической выдержки пробирку извлекали из горячей зоны печи; расплав в пробирке закристаллизовывался. Пробирку разбивали, извлекали полученный образец и готовили продольный микрошлиф.

Вторая часть эксперимента заключалась в определении распределения включений по длине шлифа. С помощью микроскопа подсчитывали количество и размеры включений на различных расстояниях от первоначальной плоскости контакта раскислителя и кислородсодержащего железа. Все размеры делили на группы, соответствующие делениям шкалы окуляра микроскопа.

Третий этап эксперимента – расчетный. По изложенной математической модели (но с одномерным уравнением диффузии), по состав-

ленной фортран-программе производили расчеты для тех же исходных концентраций реагентов и температуры, что и в опыте. Была разработана и реализована в программе методика пересчета объемного распределения частиц в расплаве на распределение срезов частиц плоскостью, соответствующей плоскости шлифа. Сравнивая расчетные и опытные данные делали вывод об адекватности математической модели реальному процессу образования продуктов химических реакций.

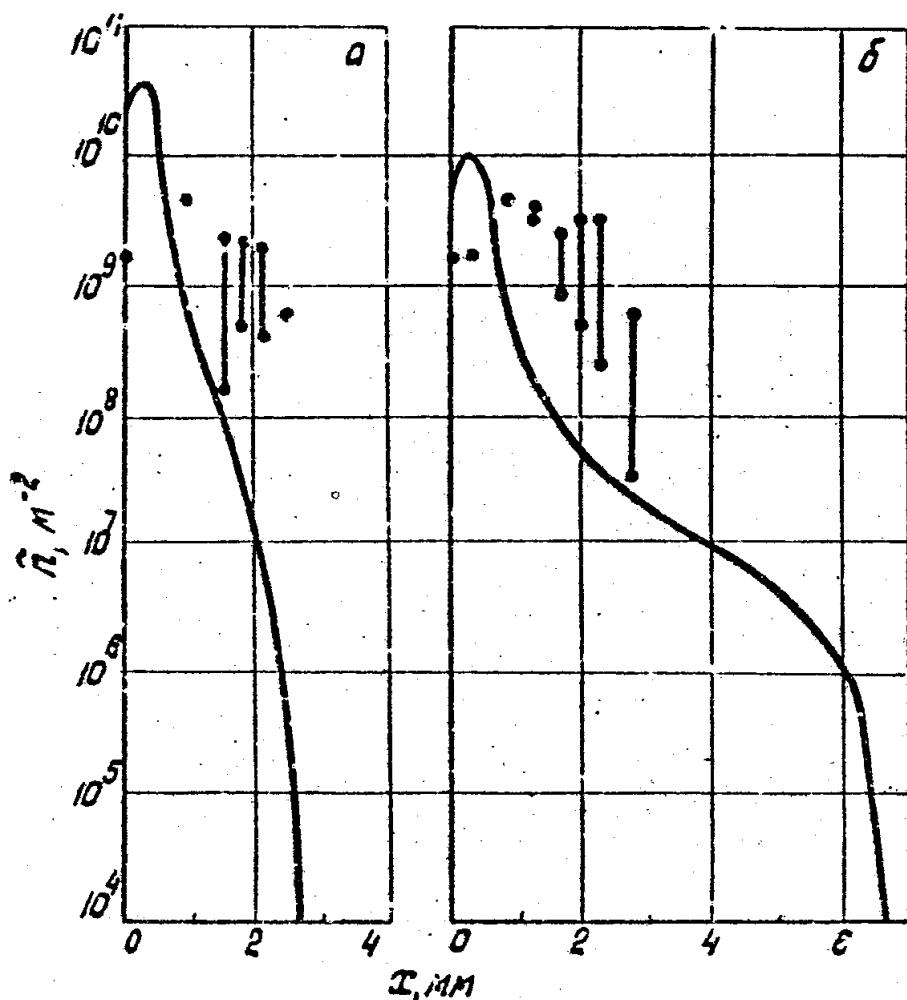
На рисунке приведены опытные данные и результаты расчетов для случая, когда кислородсодержащее железо с 0.2% кислорода контактировало при 1600 °C со сплавом железа с алюминием, содержащим 3.77% алюминия.

Часть включений имела дендритную форму, что затрудняло визуальный подсчет числа их срезов. Ввиду этого подсчитывали верхнюю и нижнюю границы числа частиц, в одном случае считая все сомнительные срезы представителями отдельных включений, а в другом – представителями одного или нескольких дендритов (в зависимости от конкретной картины, наблюдавшейся в поле зрения микроскопа).

Сравнение расчетных и опытных данных, приведенных на рисунке, показывает, что вблизи плоскости контакта расчетное количество срезов включений превышает фактическое в 10–15 раз через одну минуту после начала процесса и в 2–7 раз через десять минут, что объясняется, по-видимому, отсутствием в математической модели учета коагуляции включений. На участке образца, где находятся дендриты, картина обратная, что объясняется большей вероятностью среза каждого дендрита плоскостью шлифа по сравнению со сферической частицей той же массы.

Сравнение фактических и расчетных данных показывает, что расхождение между ними находится в пределах одного порядка. Как показывает анализ литературы, для экспериментов, связанных с определением интенсивности зародышеобразования, в настоящее время считается приемлемой точность в 2–5 порядков. Отметим также, что в математической модели нет "подгоночных" величин, так называемых, параметров теории. Ввиду этого можно считать, что соответствие теории с экспериментом в данном случае достаточно хорошее. Для проверки теории были использованы также и имеющиеся литературные данные. Из описаний результатов экспериментов различных авторов по диффузионному раскислению в капилляре кремнием и другими раскислителями можно с точностью до порядка оценить средние концентрации включений в этих экспериментах. Выполненные нами

Расчетные и фактические концентрации \bar{n}
срезов включений плоскостью микрошлифа



а - через 60 с, б - через 600 с после начала процесса;
 x - расстояние до плоскости контакта

Рисунок

расчеты на ЭВМ дают примерно те же величины.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана теория образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидким растворе.

1.1. Теоретически выяснены закономерности роста частицы продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе.

1.1.1. На основе термодинамики необратимых процессов составлены локальные и глобальные уравнения балансов масс компонентов, внутренней энергии, энтропии, уравнения движения и феноменологические уравнения системы «растущая частица продуктов реакций – питавший ее раствор реагентов».

1.1.2. На основе системы термодинамических уравнений с помощью ряда допущений и упрощений получена математическая модель роста двухкомпонентной частицы продуктов гетерофазных химических реакций в растворе, учитывающая тепловые, диффузионные и капиллярные эффекты процесса роста частицы.

1.1.3. Разработана фортран-программа, позволяющая рассчитывать процесс роста двухкомпонентной частицы продуктов гетерофазных химических реакций в жидким растворах.

1.2. Создана теория процесса образования зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидким растворах.

1.2.1. Получена формула для химических потенциалов компонентов малых тел (зародышей), учитывающая капиллярные эффекты и (в первом приближении) зависимость коэффициента поверхностного (межфазного) натяжения от размера частицы.

1.2.2. Выявлены термодинамические закономерности процесса образования зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава.

Получены критерии, определяющие возможность (или невозможность) зародышеобразования.

Рассмотрен рельеф поверхности ΔG изменения свободной энергии Гиббса системы раствор – зародыш. Введены понятия линий водораздела и водослиза и точки перевала поверхности ΔG . Линия водораздела отделяет область малых зародышей от области больших зародышей, способных к самостоятельному росту. Линия водослиза определяет средний состав зародышей в процессе их роста.

Показано, что основная масса зародышей, которые пересекают линию водораздела поверхности ΔG и становятся способными к самостоятельному росту, "проходят" через перевал поверхности ΔG . Переход через перевал является лимитирующей стадией процесса зародышеобразования. Разработан алгоритм отыскания координат перевала поверхности ΔG . Исследование проведено в общем виде, при произвольных зависимостях активностей компонентов, коэффициента поверхностного натяжения и других величин от соответствующих параметров. Получены уравнения для определения линий водораздела и водослива и координат точки перевала поверхности ΔG .

1.2.3. Определено "равновесное" число зародышей (находящихся в статистическом равновесии с раствором), входящее в выражение интенсивности зародышеобразования. Для получения соответствующей формулы разработана методика с использованием так называемых "зон зародышей".

1.2.4. На основе математической модели роста частиц продуктов реакций построена упрощенная математическая модель роста частиц. Найдено аналитическое решение полученной системы уравнений для зародышей продуктов химических реакций (в матричном виде).

1.2.5. Исходя из сопряжения микроскопических и макроскопических характеристик процесса роста зародыша в окрестности перевала поверхности ΔG определена плотность вероятности того, что "подшедший" к перевалу зародыш присоединит к себе молекулу продуктов реакций и станет способным к самостояльному росту.

1.2.6. С использованием полученных термодинамических соотношений, формулы "равновесного" числа зародышей, формулы вероятностей переходных процессов составлено и для стационарного случая решено одномерное уравнение зародышеобразования двухкомпонентных зародышей продуктов гетерофазных химических реакций.

1.2.7. Разработан алгоритм расчета интенсивности зародышеобразования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в стационарном режиме.

1.3. Разработана математическая модель образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе, учитывающая концентрационные закономерности реального процесса. Модель учитывает зарождение и рост продуктов химических реакций, а также концентрационное поглощение мелких частиц крупными.

Разработан алгоритм и фортран-программа расчета по уравне-

ниям математической модели. Программа предусматривает расчет по трем вариантам подвода реагентов: при объемной диффузии реагентов, при встречной одномерной диффузии реагентов и при равномерном распределении реагентов в растворе.

1.4. Проведены эксперименты по определению адекватности математической модели реальному процессу образования включений продуктов раскисления кислородсодержащего железа алюминием. Эксперименты показали удовлетворительное соответствие расчетных и фактических данных. Проведены расчеты по математической модели применительно к экспериментам других авторов и также получено удовлетворительное соответствие.

1.5. На основе:

- 1) корректности выводов уравнений теории,
 - 2) соответствия результатов расчетов по математической модели качественным представлениям о процессе,
 - 3) удовлетворительного соответствия результатов расчетов результатам экспериментов
- сделан вывод об адекватности разработанной теории реальному процессу образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе.

2. Разработанная теория образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе описывает процесс гомогенного образования неметаллических включений в жидким металле. Применение теории позволило установить следующие закономерности образования включений.

2.1. Гомогенное зарождение включений, по крайней мере, во многих случаях играет определяющую роль в процессе образования включений.

2.2. Образование многокомпонентных зародышей включений всегда энергетически выгоднее образования соответствующих однокомпонентных зародышей.

2.3. Первоначально образовавшиеся зародыши включений обогащены тем компонентом, который снижает их поверхностное (межфазное) напряжение. По мере роста зародышей состав их изменяется в сторону увеличения содержания того компонента, по отношению к которому пересыщение расплава максимально.

В частности, включения продуктов раскисления кислородсодержащего железа алюминием образуются в виде жидких двухкомпонентных зародышей, состоящих из окиси алюминия и окиси железа с преобла-

данием закиси железа. По мере роста зародыша состав его изменяется в сторону увеличения содержания глинозема в нем. Взаимная растворимость компонентов при этом значительно большая, чем для макрофаз. По мере роста частицы продуктов в ней могут происходить фазовые превращения (затвердование частицы, выделение герцинита или корунда).

2.4. Рост включений при соответствующих концентрационных условиях может протекать с очень большой скоростью. Включения продуктов раскисления кислородсодержащего железа алюминием могут вырасти из зародышей до размеров сформировавшихся включений за доли секунды.

2.5. Тепловые эффекты химических реакций, участвующих в образовании включений, играют незначительную роль в их зарождении и росте.

3. Разработанная теория образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в растворе расширяет представления о процессе образования эндогенных неметаллических включений в жидком металле, позволяет прогнозировать количество, размеры и состав включений в реальных металлургических процессах и может служить инструментом для дальнейшего изучения и решения проблемы неметаллических включений.

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Химическое перенесение расплава железа кислородом и раскислителем в момент образования окислов титана и кремния //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 2 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1974. -С. 61-62.
2. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Математическая модель концентрационных условий зарождения и роста включений в железе при встречной диффузии реагентов //Вопросы производстве и обработки стали /Труды ЧПИ № 163. -Челябинск: ЧПИ, 1975. -С. 45-53.
3. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я., Сорокин Ю.В., Поволоцкий В.Д. Экспериментальное определение концентрационных условий зарождения продуктов раскисления железа титаном и

- кремнием //Вопросы производства и обработки стали /Труды ЧИИ № 163. -Челябинск: ЧИИ, 1975. -С. 54-63.
4. Дроздин А.Д., Поволоцкий Д.Я., Рошин В.Е. Исследование термодинамических закономерностей зарождения продуктов раскисления в жидким железе //Изв. вузов. Черн. металлургия. -1976. № 12. -С. 35-38.
5. Поволоцкий Д.Я., Рошин В.Е., Дроздин А.Д., Сорокин В.В. Концентрационные условия зарождения продуктов раскисления алюминием, титаном и кремнием в жидким железе //Изв. АН СССР. Металлы. -1977. -№ 2. -С. 43-48.
6. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Кинетика зарождения новой фазы в результате химического взаимодействия компонентов в растворе //Изв. АН СССР. Металлы. -1977. -№ 5. -С. 97-103.
7. Рошин В.Е., Дроздин А.Д. Зарождение продуктов раскисления сложного состава в расплавах железа //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 3 Всесоюз. науч. конф. -Челябинск: ЧИИ, 1977. -С. 4.
8. Рошин В.Е., Дроздин А.Д. Математический анализ термодинамических функций гомогенного зарождения продуктов химических реакций сложного состава в расплавах железа //Современные проблемы электрометаллургии стали: Труды 3 Всесоюз. науч. конф. /ЧИИ, № 206. -Челябинск: ЧИИ, 1977. -С. 28-32.
9. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. К термодинамике зарождения продуктов раскисления в жидким железе //Вопросы производства и обработки стали /Труды ЧИИ № 245. -Челябинск: ЧИИ, 1980. -С. 17-28.
10. Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я., Дроздин А.Д. Определение интенсивности зарождения новой фазы при раскислении расплавов железа //Вопросы производства и обработки стали /Труды ЧИИ № 245. -Челябинск: ЧИИ, 1980. -С. 28-34.
11. Дроздин А.Д. Математическая модель роста неметаллических включений в жидким металле //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 5 Всесоюз. науч. конф. -Челябинск: ЧИИ, 1984. -С. 36-37.
12. Дроздин А.Д. Интенсивность зарождения новой фазы в результате химической реакции //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 5 Всесоюз. науч. конф. -Челябинск: ЧИИ, 1984. -С. 38-39.

13. Дроздин А.Д. Кинетика межфазных взаимодействий при росте продуктов химических реакций сложного состава в металлических расплавах //Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тез. научн.сообщ. 6 Всесоюзн. конф. Ч.3. Структура и свойства шлаковых расплавов. -Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. -С. 138-140.
14. Дроздин А.Д., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Математическая модель кинетики роста окисных неметаллических включений в жидкой стали //Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тез. научн.сообщ. 6 Всесоюзн. конф. Ч.3. Структура и свойства шлаковых расплавов. -Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. -С. 141-143.
15. Дроздин А.Д., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика и кинетика образования продуктов раскисления //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 6 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1987. -С. 14-15.
16. Дроздин А.Д. Алгоритм расчета интенсивности зарождения продуктов раскисления в жидком металле //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 6 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1987. -С. 15-18.
17. Дроздин А.Д. Зарождение и рост продуктов раскисления при равномерном распределении раскислителя и кислорода в расплаве //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 6 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1987. -С. 18-20.
18. Дроздин А.Д. Образование и рост продуктов раскисления в жидком металле при отсутствии конвективных потоков //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 6 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1987. -С. 20-22.
19. Дроздин А.Д., Кузнецов А.В., Рощин В.Е. Математическая модель раскисления в капилляре //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 6 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1987. -С. 102.
20. Дроздин А.Д. Теоретический анализ роста продуктов гетерофазных химических реакций в растворе //Изв. АН СССР. Металлы. -1987. -№ 5. -С. 73-77.
21. Дроздин А.Д., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Математическая модель роста продуктов раскисления в жидком металле //Изв. АН СССР. Металлы. -1987. -№ 6. -С. 28-33.
22. Дроздин А.Д., Рощин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Гомогенное зарожде-

- ние эндогенных неметаллических включений в жидким металле //Физико-химические основы металлургических процессов /Труды ЧПИ. -Челябинск: ЧПИ, 1989. -С. 3-22.
23. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах. 1. Термодинамика зарождения //Расплавы. -1990. -№ 2. -С. 97-103.
24. Дроздин А.Д. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах. 2. Равновесные концентрации зародышей//Расплавы. -1990. -№ 3. -С. 116-120.
25. Дроздин А.Д. Химические потенциалы компонентов малых тел //Расплавы. -1990. -№ 4. -С. 65-69.
26. Дроздин А.Д. Зарождение шлаковых включений в металлических расплавах //Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научн.сообщ. 7 Всесоюзн. конф. Т.1. Микроскопические и феноменологические теории неупорядоченных систем. -Челябинск: ЧПИ, 1990. ч. 2. -С. 246-249.
27. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах. 3. Вероятности переходных процессов //Расплавы. -1990. -№ 5. -С. 8-14.
28. Кузнецов А.В.,Дроздин А.Д., Рошин В.Е. Кинетика зарождения продуктов химических реакций в металлических расплавах //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 7 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1990. -С. 13-14.
29. Кузнецов А.В.,Дроздин А.Д., Рошин В.Е. Методика расчета интенсивности образования зародышей продуктов химических реакций в металлических расплавах //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 7 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1990. -С. 14.
30. Дроздин А.Д. О роли гетерогенного зарождения при образовании продуктов раскисления в жидком металле //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 7 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1990. -С. 14-15.
31. Дроздин А.Д. Применение теории образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава к образованию продуктов раскисления кислородсодержащего железа алюминием //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. 7 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1990. -С. 15-16.

32. Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Зарождение продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах. 4. Интенсивность образования зародышей //Расплавы. -1990. -№ 6. -С. 78-83.
33. Дроздин А.Д. Теоретический анализ образования неметаллических включений в жидком металле //Изв. АН СССР. Металлы. -1990. -№ 6. -С. 19-22.

Материалы диссертации обсуждались на II, III, V, VI и VII Всесоюзных научных конференциях по современным проблемам электрометаллургии стали ("Челябинск, 1974, 1977, 1984, 1987, 1990), на заседании секции научного совета АН СССР по проблеме "Физико-химические основы рафинирования стали" (Москва, 1976), на VI и VII Всесоюзных конференциях "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Свердловск, 1986, Челябинск, 1990), на X научно-технической конференции "Совершенствование процессов разливки и кристаллизации стали" (Жданов, 1987), на Республиканской конференции "Физико-химические основы производства металлических сплавов" (Алма-Ата, 1990).

Дроздин