

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bergles A. E. Recent developments in convective heat-transfer augmentation.— «Appl. Mech. Rev.», 1973, vol. 26, N 6, p. 675—682.
2. Mochizuki Sadanari, Hatta Keizo. Теплообмен при пульсирующем течении жидкости в горизонтально расположенной трубе. Ч. 1. Теоретический анализ. «Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. JSME», 1973, vol. 39, N 318, p. 682—691.
3. Harke J. Wärmeübergang bei pulsierender laminarer Strömung.— «Brennst-Wärme-Kraft», 1974, Bd 26, N 2, S. 55—63.
4. Edwards M. F., Nellist D. A., Wilkinson W. L. Heat-transfer to viscous fluids in pulsating flow in pipes.— «Chem. Engng», 1973, N 279, p. 532—537.
5. Мишаков Ю. Г. Критические тепловые потоки при пульсирующем течении воды в трубах.— «Изв. высш. учеб. заведений. Авиационная техника», 1968, № 2, с. 120—125.
6. Лыков А. В., Перельман Т. Л. О нестационарном теплообмене между телом и обтекающим его потоком жидкости.— В кн.: Тепло- и массообмен тел с окружающей газовой средой. Минск, «Наука и техника», 1965.
7. Кондрашов В. И., Томплов В. Е. Нестационарный теплообмен при ламинарном течении жидкости в каналах.— В кн.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 7, № 6. Новосибирск, изд. ВЦ СО АН СССР, 1976.
8. Ким Л. В., Кондрашов В. И. Нестационарный теплообмен в термическом начальном участке плоского канала.— В кн.: Материалы научно-практической конференции «Молодые ученые Томской области в 9-й пятилетке». Томск, изд. Томск. ун-та, 1975.
9. Гринберг Г. А. Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948.
10. Годунов С. К., Рябенский В. С. Разностные схемы. М., «Наука», 1973.
11. Papoulis A. A new method of inversion of the Laplas transform.— «Quarterly of applied mathematics», 1957, vol. 14, N 4, p. 405—414.

УДК 536.421

### КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИНАРНЫЙ РАСПЛАВ — КРИСТАЛЛ

Т. А. Черепанова  
(Рига)

В последнее время проведен ряд исследований механизма роста бинарных кристаллов металлического типа методом статистического моделирования на ЭВМ [1, 2].

Цель данной работы — аналитическое описание кинетики кристаллизации многокомпонентных сплавов.

Рассмотрим решеточную модель двухфазной бинарной системы расплав — кристалл. Симметрия решетки предполагается кубической. В узлах ее расположены атомы сортов  $\alpha$  или  $\beta$ , которые могут быть жидкими или твердыми. Ограничимся рассмотрением взаимодействий ближайших соседей, так что взаимодействие частиц в системе характеризуется энергиями связей твердых частиц  $\varphi_{11}^{\alpha\alpha}$ ,  $\varphi_{11}^{\alpha\beta}$ ,  $\varphi_{11}^{\beta\beta}$  твердых частиц с жидкими  $\varphi_{10}^{\alpha\alpha}$ ,  $\varphi_{10}^{\alpha\beta}$ ,  $\varphi_{10}^{\beta\alpha}$ ,  $\varphi_{10}^{\beta\beta}$  и жидких частиц  $\varphi_{00}^{\alpha\alpha}$ ,  $\varphi_{00}^{\alpha\beta}$ ,  $\varphi_{00}^{\beta\alpha}$ ,  $\varphi_{00}^{\beta\beta}$  (индекс 0 означает принадлежность к жидкой фазе, 1 — к твердой). Конфигурацию распределения атомов в системе будем описывать набором параметров  $g = \begin{Bmatrix} \eta_j \\ \xi_j \end{Bmatrix}$ .

При этом  $\eta_j = 1$ , если в  $j$ -м узле решетки находится твердая частица, и  $\eta_j = 0$ , если — жидкая;  $\xi_j$  определяет сорт частицы в этом узле ( $\xi_j =$

$= \alpha, \beta)$ . Гамильтониан, усредненный по степеням свободы, не связанным с параметрами порядка, характеризующими фазовый переход, представим в виде  $H = U + K$ ,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j \in i} \left\{ \eta_i \eta_j \left[ \delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \alpha} \varphi_{11}^{\alpha\alpha} + (\delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \beta} + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \alpha}) \varphi_{11}^{\alpha\beta} + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \beta} \varphi_{11}^{\beta\beta} \right] + \right. \\ \left. + [(1 - \eta_i) \eta_j + \eta_i (1 - \eta_j)] (\delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \alpha} \varphi_{10}^{\alpha\alpha} + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \beta} \varphi_{10}^{\beta\beta}) + [(1 - \eta_i) \eta_j \delta_{\xi_i \alpha} \times \right. \\ \left. \times \delta_{\xi_j \beta} + \eta_i (1 - \eta_j) \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \alpha}] \varphi_{10}^{\beta\alpha} + [\eta_i (1 - \eta_j) \delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \beta} + \right. \\ \left. + (1 - \eta_i) \eta_j \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \alpha}] \varphi_{10}^{\alpha\beta} + (1 - \eta_i) (1 - \eta_j) [\delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \alpha} \varphi_{00}^{\alpha\alpha} + \right. \\ \left. + (\delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \beta} + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \alpha}) \varphi_{00}^{\alpha\beta} + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \beta} \varphi_{00}^{\beta\beta}] \right\}, \\ K = \sum_{i,j \in i} \left[ \eta_i (\delta_{\xi_i \alpha} \theta_1^\alpha + \delta_{\xi_i \beta} \theta_1^\beta) + (1 - \eta_i) (\delta_{\xi_i \alpha} \theta_0^\alpha + \delta_{\xi_i \beta} \theta_0^\beta) \right] kT.$$

Здесь суммирование идет по соседям, ближайшим к узлу  $i$  ( $j \in i$ ), и по всем узлам решетки  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ,  $N$  — число частиц в системе). Член  $K$  описывает вклады в гамильтониан внутренних степеней свободы, по которым произведено усреднение. Жидкая фаза предполагается однородной, так что среди ближайших к узлу  $i$  жидких соседей часть их сорта  $\alpha$  ( $c_f^\alpha$ ) и часть сорта  $\beta$  ( $c_f^\beta$ ):

$$(1) \quad \sum_{j \in i} (1 - \eta_j) \delta_{\xi_j \alpha} = \sum_{j \in i} (1 - \eta_j) c_f^\alpha (\delta_{\xi_j \alpha} + \delta_{\xi_j \beta}), \\ \sum_{j \in i} (1 - \eta_j) \delta_{\xi_j \beta} = \sum_{j \in i} (1 - \eta_j) c_f^\beta (\delta_{\xi_j \alpha} + \delta_{\xi_j \beta}),$$

при этом  $c_f^\alpha + c_f^\beta = 1$ . В результате простых преобразований с учетом (1) выражение для гамильтониана с точностью до константы можно представить в виде

$$(2) \quad H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \in i} \left\{ \eta_i \eta_j \left[ \delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \alpha} \Phi_{\alpha\alpha} + \delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \beta} \Phi_{\alpha\beta} + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \beta} \Phi_{\beta\beta} \right] + \right. \\ \left. + \eta_i \delta_{\xi_i \alpha} (\varepsilon_\alpha - \frac{1}{3} kT \theta_\alpha) + \eta_i \delta_{\xi_i \beta} (\varepsilon_\beta - \frac{1}{3} kT \theta_\beta) + \eta_j \left[ \delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \alpha} (c_f^\alpha \varphi_{00}^{\alpha\alpha} + \right. \right. \\ \left. \left. + c_f^\beta \varphi_{00}^{\alpha\beta} - \varphi_{10}^{\alpha\alpha}) + \delta_{\xi_i \alpha} \delta_{\xi_j \beta} (c_f^\alpha \varphi_{00}^{\alpha\alpha} + c_f^\beta \varphi_{00}^{\alpha\beta} - \varphi_{10}^{\alpha\alpha}) + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \beta} (c_f^\beta \varphi_{00}^{\beta\beta} + \right. \right. \\ \left. \left. + c_f^\alpha \varphi_{00}^{\alpha\beta} - \varphi_{10}^{\beta\beta}) + \delta_{\xi_i \beta} \delta_{\xi_j \alpha} (c_f^\beta \varphi_{00}^{\beta\beta} + c_f^\alpha \varphi_{00}^{\alpha\beta} - \varphi_{10}^{\alpha\beta}) \right] \right\},$$

где [1, 2]

$$\Phi_{v\xi} = \varphi_{01}^{v\xi} - \varphi_{11}^{v\xi} - \varepsilon_v; \\ \varepsilon_v = \sum_{\xi} (\varphi_{00}^{v\xi} - \varphi_{10}^{v\xi}) c_f^\xi; \\ \theta_v = \theta_0^v - \theta_1^v \quad (v, \xi = \alpha, \beta).$$

В дальнейшем значение  $\theta_v$  предполагается не зависящим от температуры и сорта соседей частицы  $v$ .

Химические потенциалы компонент твердой и жидкой фаз определим через гамильтониан системы

$$(3) \quad \begin{aligned} \mu_v^s &= \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial N_v^s} \right)_{N_{\xi}^f, N_{\xi}^s, N_v^f, T} \right\rangle, \\ \mu_v^f &= \left\langle \left( \frac{\partial H}{\partial N_v^f} \right)_{N_{\xi}^f, N_{\xi}^s, N_v^s, T} \right\rangle. \end{aligned}$$

С учетом (3) разность химических потенциалов выразим через среднее изменение энергии в процессе перехода  $v$ -частицы в одном из узлов решетки из одного агрегатного состояния в другое

$$(4) \quad \Delta\mu_v = \mu_v^f - \mu_v^s = \langle H(N_{\xi}^f, N_{\xi}^s, N_v^f + 1, N_v^s - 1, T) - H(N_{\xi}^f, N_{\xi}^s, N_v^f, N_v^s, T) \rangle.$$

Из (4), (2) получаем

$$(5) \quad \Delta\mu_v = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{j \in i} [\eta_j (\delta_{\xi, \alpha} \Phi_{v\alpha} + \delta_{\xi, \beta} \Phi_{v\beta}) + \varepsilon_v - kT\theta_v] \rho(\mathbf{g}),$$

где  $\rho(\mathbf{g})$  — вероятность найти систему в состоянии  $\mathbf{g}$  и суммирование идет по всем возможным наборам параметров  $\begin{pmatrix} n_i \\ \xi_i \end{pmatrix}$ . Уравнение (5) устанавливает связь между разностями химических потенциалов компонент жидкой и твердой фаз и микроскопическими характеристиками системы. В случае роста устойчивых кристаллических граней в стационарном режиме  $\Delta\mu_v$  имеет смысл разности химических потенциалов объемных фаз. Действительно, представим потенциальную энергию  $U$  в виде суммы объемной  $U_{\text{vol}}$  и поверхностной  $U_{\text{surf}}$  частей, так что

$$\begin{aligned} U &= U_{\text{vol}} + U_{\text{surf}}, \\ U_{\text{vol}} &= \frac{1}{2} \sum_{v, \xi} (N_{11}^{v\xi} \varphi_{11}^{v\xi} + N_{00}^{v\xi} \varphi_{00}^{v\xi}) \quad (v, \xi = \alpha, \beta), \end{aligned}$$

где  $N_{11}^{v\xi}, N_{00}^{v\xi}$  — число твердо-твердых и жидко-жидких связей частиц сортов  $v$  и  $\xi$  в объемных фазах. В стационарном режиме роста средние изменения объемных и поверхностных частей энергий в процессе элементарного акта перехода частицы из одного агрегатного состояния в другое удовлетворяют соотношениям

$$\langle \Delta U_{\text{surf}} \rangle = 0, \quad \langle \Delta U \rangle = \langle \Delta U_{\text{vol}} \rangle.$$

В результате вместо (5) имеем

$$\begin{aligned} \Delta\mu_v &= 3(c_f^{\alpha} \varphi_{00}^{v\alpha} + c_f^{\beta} \varphi_{00}^{v\beta} - \varphi_{11}^{vv}) - \frac{1}{2} (2\varphi_{11}^{\alpha\beta} - \varphi_{11}^{\alpha\alpha} - \varphi_{11}^{\beta\beta}) \gamma_v - kT\theta_v, \\ \gamma_v &= \left\langle \left( \frac{\partial N_{11}^{\alpha\beta}}{\partial N_v^s} \right)_{N_{\xi}^f, N_{\xi}^s, N_v^f, T} \right\rangle \quad (\xi \neq v). \end{aligned}$$

В частности, для однокомпонентных систем

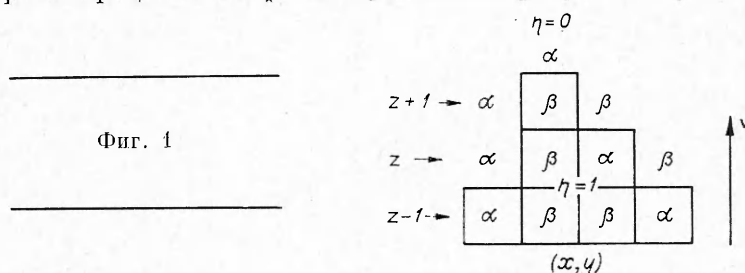
$$(6) \quad \Delta\mu_v = 3(\varphi_{00}^{vv} - \varphi_{11}^{vv}) - kT\theta_v = \frac{3(\varphi_{00}^{vv} - \varphi_{11}^{vv})}{T_{eq}^v} (T_{eq}^v - T).$$

Уравнение (6) позволяет найти энтропийный фактор

$$\theta_v = \frac{3(\Phi_{00}^{\lambda v} - \Phi_{11}^{\lambda v})}{kT_{eq}^{\lambda}},$$

где  $T_{eq}^{\lambda}$  — равновесная температура перехода чистой  $v$ -компоненты.

Процесс кристаллизации представим как совокупность последовательного совершения элементарных событий переходов в отдельных узлах решетки на поверхности растущей грани при фиксированной конфигурации распределения частиц в узлах, не участвующих в данный момент в элементарном процессе. На фиг. 1 представлен разрез бинарной системы



в направлении роста в окрестности границы раздела кристалл — расплав. Для простоты модели ограничимся рассмотрением состояний системы, соответствующих конфигурациям межфазной границы без нависаний. Это означает, что в атомном столбце по направлению скорости роста  $v$  лишь один твердый атом имеет над собой соседа, принадлежащего жидкости. Такой твердый атом и прилежащий к нему сверху жидкий атом назовем поверхностными.

Поверхностный атом жидкости сорта  $\xi$  с частотой  $W_{\xi 0}^{\xi}$  может стать твердым, поверхностный твердый атом с частотой  $W_{0 \xi}^{\xi}$  может перейти в расплав. Разобьем физическое время на интервалы длительностью  $\tau$ . Вероятности переходов за время  $\tau$  в  $j$ -узле из фазового состояния  $\eta_j$  в  $\eta_j$

$$(7) \quad \widetilde{W}_{\eta_j \eta_j}^{\xi_j} = \tau W_{\eta_j \eta_j}^{\xi_j}, \quad \sum_{\eta_j} \widetilde{W}_{\eta_j \eta_j}^{\xi_j} = 1.$$

Кинетическое уравнение для функции распределения  $\rho(\mathbf{g}, t)$  в пространстве  $\mathbf{g}$  можно представить в виде

$$(8) \quad \frac{\partial \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N; t)}{\partial t} = \\ = \sum_j \left[ W_{\eta_j 0}^{\xi_j} \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N; t) \Big|_{\eta_j=0} + \right. \\ \left. + W_{0 \eta_j}^{\xi_j} \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N; t) \Big|_{\eta_j=1} - \right. \\ \left. - (W_{0 \eta_j}^{\xi_j} + W_{\eta_j 0}^{\xi_j}) \rho(\xi_1, \eta_1; \dots; \xi_j, \eta_j; \dots; \xi_N, \eta_N; t) \right].$$

Два первых члена в квадратных скобках означают вероятности переходов частицы, находящейся в узле  $j$  в состоянии  $\eta_j$ , соответственно из жидкой и твердой фаз. Два последних члена — вероятности обратных переходов из состояния  $\eta_j$  в жидкое и твердое соответственно. Частоты переходов  $W_{\eta_j \eta_j}^{\xi_j}$  определены так, что они отличны от нуля лишь для узлов решетки,



где  $l_{v_2}$  — число ближайших твердых соседей сорта  $\xi$  с  $v$ -частицей. Второе собственное значение (11) с учетом (12) дает соотношение

$$(14) \quad A^{\xi_j} = \widetilde{W}_{10}^{\xi_j} [f(\xi_j, \eta_j) |_{\eta_j=1}]^{-1}.$$

Исходя из физического смысла величины  $A^{\xi_j}$ , представим ее в виде

$$(15) \quad A^{\xi_j} = \tau (\tau_{\text{рел}}^{\xi_j})^{-1},$$

где  $\tau_{\text{рел}}^{\xi_j}$  — характерное время релаксации системы в  $j$ -м узле, если конфигурация в остальных узлах фиксирована. Из (14), (15) находим

$$\tau_{\text{рел}}^{\xi_j} = \tau f(\xi_j, \eta_j) |_{\eta_j=1} (\widetilde{W}_{10}^{\xi_j})^{-1} = f(\xi_j, \eta_j) |_{\eta_j=1} (W_{10}^{\xi_j})^{-1}.$$

С учетом (13) для характерного времени релаксации получаем

$$(16) \quad \tau_{\text{рел}}^{\xi_j} = \sum_v \delta_{\xi_j v} (W_{10}^{\xi_j})^{-1} \left[ 1 + \exp \left( - \frac{l_{v\alpha} \Phi_{v\alpha} + l_{v\beta} \Phi_{v\beta} + 6\varepsilon_v}{kT} + \theta_v \right) \right]^{-1} \\ (v = \alpha, \beta).$$

В качестве интервала времени  $\tau$  процесса выберем минимальное из характерных времен релаксации в модели

$$(17) \quad \tau = \min \tau_{\text{рел}}^{\xi_j} \quad (1 \leq j \leq N).$$

Для определения  $\tau$  необходимо знать  $W_{10}^{\xi_j}$ . В кинетических моделях Изинга обычно принимается [3], что зависимость  $W_{10}^{\xi_j}$  от конфигурации ближайших соседей частицы  $\xi_j$  имеет вид

$$W_{10}^{\xi_j} \sim \sum_v \delta_{\xi_j v} \left[ 1 + \exp \left( - \frac{l_{v\alpha} \Phi_{v\alpha} + l_{v\beta} \Phi_{v\beta} + 6\varepsilon_v}{kT} + \theta_v \right) \right]^{-1}.$$

Тогда  $\tau_{\text{рел}}^{\xi_j} = \text{const}$  для всех узлов решетки не зависит от сорта их соседей.

Предполагаем, что частота присоединения частиц в поверхностном узле к кристаллу, если сорт частицы в узле фиксирован, есть

$$W_{10}^v = \frac{D_v}{a^2},$$

где  $D_v$  — коэффициент диффузии частиц сорта  $v$  в расплаве;  $a$  — параметр решетки. Уравнение (12) определяет вероятности перехода твердых частиц сорта  $v$  в жидкую фазу, а (16), (17) — характерное время процесса.

Определим двухчастичную функцию распределения в виде

$$\rho^{(2)}(\xi_j, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t) = \sum_{\dots \xi_j, \eta_j \dots} \rho(\mathbf{g}, t); \begin{pmatrix} 1 \leq j \leq N \\ j \neq i, k \end{pmatrix},$$

где суммирование ведется по всем возможным значениям  $\xi_j, \eta_j$  во всех узлах решетки, за исключением узлов  $i, k$ . Одночастичная функция распределения

$$\rho^{(1)}(\xi_i, \eta_i; t) = \sum_{\xi_k, \eta_k} \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t).$$

Введем в рассмотрение концентрацию  $c_{ik}^{\nu\gamma}$  твердо-твердых связей ближайших соседей сортов  $\nu$  и  $\gamma$

$$c_{ik}^{\nu\gamma} = \sum_{\xi_i, \eta_i, \xi_k, \eta_k} \delta_{\xi_i, \nu} \delta_{\xi_k, \gamma} \eta_i \eta_k \rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_k, \eta_k; t) = \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\xi_i, \nu} \delta_{\xi_k, \gamma} \eta_i \eta_k \rho(\mathbf{g}, t).$$

Умножим левую и правую части уравнения (8) на  $\delta_{\xi_i, \nu} \delta_{\xi_k, \gamma} \eta_i \eta_k$  и просуммируем по всем возможным состояниям  $\mathbf{g}$ . При этом при суммировании выражения в квадратных скобках правой части (8) по  $\eta_j$  в узле  $j$  при  $j \neq i, k$  с учетом (7) получим

$$\rho(\xi_j, \eta_j) \Big|_{\eta_j=0} + \rho(\xi_j, \eta_j) \Big|_{\eta_j=1} - \sum_{\eta_j} \rho(\xi_j, \eta_j) = 0.$$

Таким образом, уравнение для двухчастичной функции распределения  $c_{ik}^{\nu\gamma}$  определяется частотами переходов лишь в  $i, k$ -узлах решетки

$$(18) \quad \frac{dc_{ik}^{\nu\gamma}}{dt} = \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\xi_i, \nu} \delta_{\xi_k, \gamma} \eta_i \eta_k \left[ W_{\eta_i=0}^{\xi_i} \rho(\xi_i, \eta_i) \Big|_{\eta_i=0} + W_{\eta_i=1}^{\xi_i} \rho(\xi_i, \eta_i) \Big|_{\eta_i=1} + \right. \\ \left. + W_{\eta_k=0}^{\xi_k} \rho(\xi_k, \eta_k) \Big|_{\eta_k=0} + W_{\eta_k=1}^{\xi_k} \rho(\xi_k, \eta_k) \Big|_{\eta_k=1} - (W_{0\eta_i}^{\xi_i} + W_{1\eta_i}^{\xi_i}) \rho(\xi_i, \eta_i) - \right. \\ \left. - (W_{0\eta_k}^{\xi_k} + W_{1\eta_k}^{\xi_k}) \rho(\xi_k, \eta_k) \right].$$

Имеют место тождества

$$(19) \quad \sum_{\eta_i} \eta_i W_{\eta_i=0}^{\xi_i} \rho(\xi_i, \eta_i) \Big|_{\eta_i=0} = \sum_{\eta_i} (1 - \eta_i) W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} \rho(\xi_i, \eta_i), \\ \sum_{\eta_i} \eta_i W_{\eta_i=1}^{\xi_i} \rho(\xi_i, \eta_i) \Big|_{\eta_i=1} = \sum_{\eta_i} \eta_i W_{\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} \rho(\xi_i, \eta_i).$$

Подставляя (19) в (18), получаем

$$(20) \quad \frac{dc_{ik}^{\nu\gamma}}{dt} \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\xi_i, \nu} \delta_{\xi_k, \gamma} \left\{ [(1 - \eta_i) W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} - \eta_i W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i}] \eta_k \rho(\xi_i, \eta_i) + \right. \\ \left. + [(1 - \eta_k) W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k} - \eta_k W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k}] \eta_i \rho(\xi_k, \eta_k) \right\} = \\ = \sum_{j \in i} \sum_{\xi_j, \eta_j} \delta_{\xi_i, \nu} \delta_{\xi_k, \gamma} \left\{ [(1 - \eta_i) W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i} - \eta_i W_{1-\eta_i, \eta_i}^{\xi_i}] \eta_k \rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t) + \right. \\ \left. + [(1 - \eta_k) W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k} - \eta_k W_{1-\eta_k, \eta_k}^{\xi_k}] \eta_i \rho^{(7)}(\xi_k, \eta_k; t) \right\},$$

где  $\rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t)$  — семичастичная функция распределения с центральным узлом  $i$  и шестью ближайшими к нему соседями  $j \in i$ .

Разделим систему кристалл — расплав на атомные слои, параллельные границе раздела фаз. Каждый слой будем характеризовать концентрациями  $c_z^{\nu}$  твердых атомов сорта  $\nu$  ( $z$  — номер слоя), концентрациями твердо-твердых связей  $c_z^{\nu\gamma}$  ближайших соседей всех сортов в  $xy$ -плоскости, а в направлении роста соответственно  $c_{z, z-1}^{\nu\gamma}$ . Полностью жидкой фазе соответствует  $z \rightarrow \infty$ , полностью твердой  $z \rightarrow -\infty$ . Пусть  $xyz$  — целочисленные координаты, определяющие положение узла решетки в слое;  $\eta_{xyz} = 1$ , если в узле с координатами  $xy$  слоя  $z$  находится твердая частица, и  $\eta_{xyz} = 0$ , если — жидкая. С учетом условия отсутствия конфигураций нави-



саний межфазной границы частота присоединения частицы к кристаллу, если сорт частицы определен, есть

$$(21) \quad W_{10}^v = \frac{D_v}{a^2} \eta_{xy,z-1} (1 - \eta_{xyz}).$$

Введем двухчастичную аппроксимацию  $\rho^{(7)}(\xi_{xyz}, \eta_{xyz}; t)$

$$(22) \quad \rho^{(7)}(\xi_i, \eta_i; t) = \rho^{(1)}(\xi_i, \eta_i; t) \prod_{j=1}^6 \frac{\rho^{(2)}(\xi_i, \eta_i; \xi_j, \eta_j; t)}{\rho^{(1)}(\xi_j, \eta_j; t)},$$

где  $j$  — координаты шести ближайших к узлу  $i = (x y z)$  соседей. Подставляя (22) в (20) с учетом (12), (21) и производя суммирование по всем возможным конфигурациям системы, получаем

$$(23) \quad \frac{dc_{z,z-1}^{v\alpha}}{dt} = c_{z,z-1}^{fv} W_{10}^v c_f^v - \frac{c_{z+1,z}^{fv} c_{z,z-1}^{v\alpha}}{c_z^v} Q_v^4 W_{10}^{v\alpha} \exp\left(-\frac{\Phi_{v\alpha} + 6\varepsilon_v}{kT} + \theta_v\right)$$

$$(v = \alpha, \beta),$$

где

$$Q_v = \frac{c_z^{v\alpha}}{c_z^v} \exp\left(-\frac{\Phi_{v\alpha}}{kT}\right) + \frac{c_z^{\alpha\beta}}{2c_z^v} \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta}}{kT}\right) + \frac{c_z^{v\beta}}{2c_z^v}.$$

Кроме того, при усреднении введено условие перемешивания жидкой фазы

$$(1 - \eta_i) \delta_{\xi_i, v\alpha}(\xi_i, \eta_i) = (1 - \eta_i) c_f^v (\delta_{\xi_i, \alpha} + \delta_{\xi_i, \beta}) \rho(\xi_i, \eta_i),$$

так что  $c_{z,z-1}^{fv}$ ,  $c_z^{fv}$  — концентрации связей твердых частиц сорта  $v$  с ближайшими жидкими соседями между  $z$  и  $z-1$  слоями и в  $xy$ -плоскости соответственно. Введение индекса  $f$  означает, что рассматривается концентрация связей частиц, принадлежащих разным фазам.

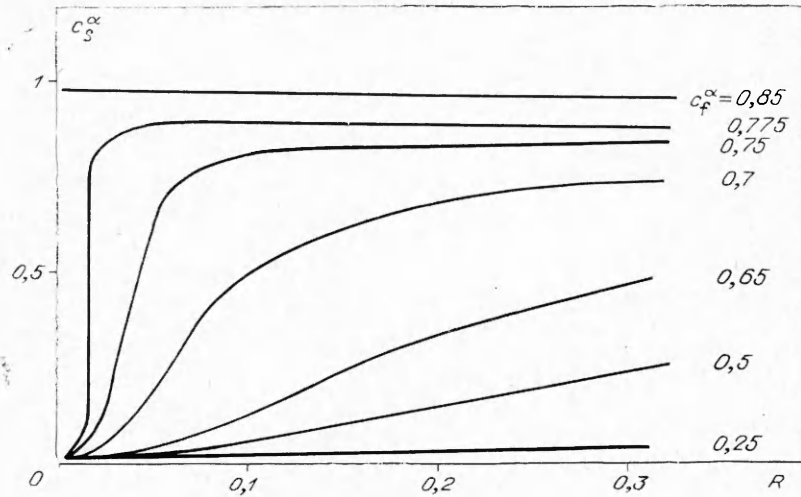
Аналогично (23) можно получить уравнения для двухчастичных функций распределения в  $xy$ -плоскости слоя  $z$

$$(24) \quad \begin{aligned} \frac{dc_z^{v\alpha}}{dt} = & \frac{c_z^{fv}}{(1 - c_z^\alpha - c_z^\beta)} (c_{z,z-1}^{f\alpha} + c_{z,z-1}^{f\beta}) W_{10}^v c_f^v - \frac{2c_{z+1,z}^{fv} c_z^{v\alpha}}{(c_z^v)^2} Q_v^3 W_{10}^{v\alpha} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{\Phi_{v\alpha} + 6\varepsilon_v}{kT} + \theta_v\right) \left[ c_{z,z-1}^{v\alpha} \exp\left(-\frac{\Phi_{v\alpha}}{kT}\right) + c_{z,z-1}^{v\beta} \exp\left(-\frac{\Phi_{v\beta}}{kT}\right) \right], \\ \frac{dc_z^{\alpha\beta}}{dt} = & \frac{(c_{z,z-1}^{f\alpha} + c_{z,z-1}^{f\beta})}{(1 - c_z^\alpha - c_z^\beta)} (c_z^{f\beta} W_{10}^{\alpha\alpha} c_f^\alpha + c_z^{f\alpha} W_{10}^{\beta\beta} c_f^\beta) - \frac{c_{z+1,z}^{f\alpha} c_z^{\alpha\beta}}{(c_z^\alpha)^2} \times \\ & \times Q_\alpha^3 W_{10}^{\alpha\alpha} \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\alpha} + 6\varepsilon_\alpha}{kT} + \theta_\alpha\right) \left[ c_{z,z-1}^{\alpha\alpha} \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\alpha}}{kT}\right) + c_{z,z-1}^{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta}}{kT}\right) \right] + \\ & - \frac{c_{z+1,z}^{f\beta} c_z^{\alpha\beta}}{(c_z^\beta)^2} Q_\beta^3 W_{10}^{\beta\beta} \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta} + 6\varepsilon_\beta}{kT} + \theta_\beta\right) \left[ c_{z,z-1}^{\beta\beta} \exp\left(-\frac{\Phi_{\beta\beta}}{kT}\right) + \right. \\ & \left. + c_{z,z-1}^{\beta\alpha} \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta}}{kT}\right) \right]. \end{aligned}$$

Остальные двухчастичные функции находятся из условий баланса

$$(25) \quad c_z^v = c_{z+1,z}^{fv} + c_{z+1,z}^{v\alpha} + c_{z+1,z}^{v\beta} = c_z^{v\alpha} + \frac{1}{2} (c_z^{v\alpha} + c_z^{v\beta}) \quad (v \neq \alpha).$$





Фиг. 2

Дополнив (23), (24), (25) уравнениями для концентраций твердых частиц на слое

$$\frac{dc_z^y}{dt} = \sum_{\gamma} \frac{dc_{z,z-1}^{y\gamma}}{dt} (\gamma = \alpha, \beta),$$

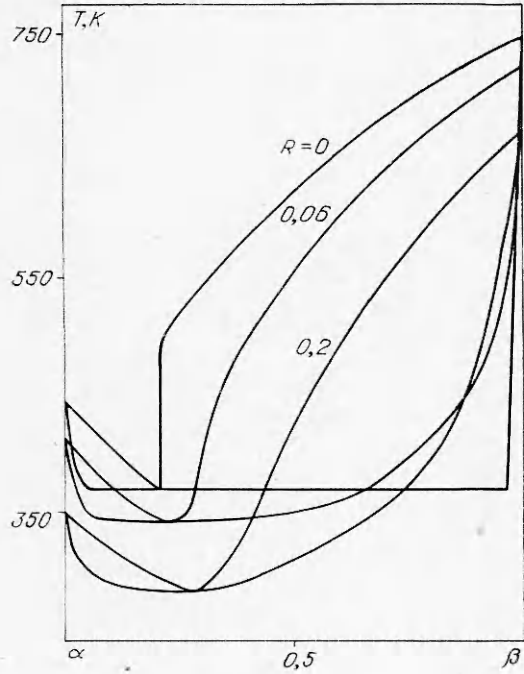
имеем замкнутую систему для нахождения  $c_{z,z-1}^{y\gamma}$ ,  $c_z^{y\gamma}$ ,  $c_z^y$ . Скорость движения межфазной границы определим в виде

$$R = \sum_z \sum_{\nu} \frac{a^2}{D_{\alpha}} \frac{dc_z^{\nu}}{dt}.$$

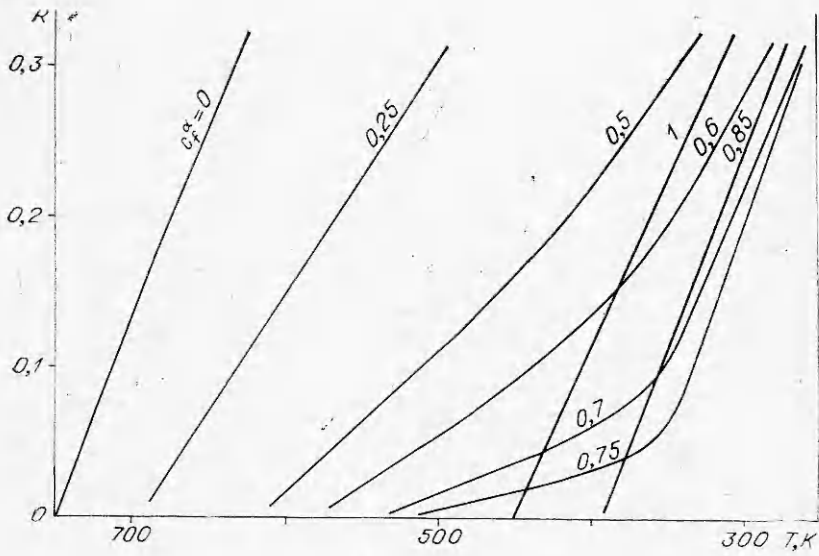
На фиг. 2 даны зависимости компонентного состава твердой фазы от безразмерной скорости  $R = va/D$  для различных значений концентраций  $c_f^{\alpha}$  расплава.

Результаты были получены для бинарной  $\alpha - \beta$ -системы со следующими значениями параметров:  $\epsilon_{\alpha} = \epsilon_{\beta} = 0$ ,  $\Phi_{\alpha\alpha} = 300$  кал/моль,  $\Phi_{\alpha\beta} = 200$  кал/моль,  $\Phi_{\beta\beta} = 1500$  кал/моль,  $\theta_{\alpha} = 1$ ,  $\theta_{\beta} = 3$ ,  $D_{\alpha} = D_{\beta}$ .

Приведенные кривые обнаруживают аномальную зависимость от  $R$  в области значений  $0 < c_f^{\alpha} < 0,8$ , а именно: с уменьшением скорости роста концентрация  $\alpha$ -компоненты в твердой фазе резко падает. Экстраполяция результатов к равновесию ( $R = 0$ ) показывает, что составам жидкой фазы  $0 < c_f^{\alpha} < 0,8$  соответствуют равновесные составы твердой фазы, близкие к чистой  $\beta$ -компоненте, а значениям  $0,8 \leq c_f^{\alpha} < 1$  — близкие к чистой  $\alpha$ -компоненте. С увеличением скорости роста скачок концентраций жидкой и твердой фаз уменьшается и кинетические диаграммы приобретают вид сигары с точкой минимума, в которой составы обеих фаз совпадают. Эта закономерность наглядно прослеживается также на фиг. 3, где даны кинетические фазовые диаграммы для значений  $R = 0,06$ ;  $0,2$  и равновесная диаграмма, полученная экстраполяцией результатов к равновесию. Равновесная диаграмма имеет эвтектический вид. Точке эвтектики соответствуют  $T = 375$  К,  $c_f^{\alpha} = 0,8$ . С увеличением скорости роста скачок концентраций жидкой и твердой фаз уменьшается, а кине-



Фиг. 3



Фиг. 4

тические диаграммы вырождаются в диаграммы типа сигары с точкой минимума.

На фиг. 4 приведены зависимости скоростей роста от температуры для различных составов жидкой фазы. Линейная зависимость скоростей кристаллизации от температуры для чистых  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент свидетельствует о нормальном механизме роста изученных сплавов. В то же время нелинейная температурная зависимость скорости для  $c_7^{\alpha} = 0,65 - 0,7$  означает специфику проявления нормального механизма для многокомпонентных систем.

Таким образом, в общем случае критерием того или иного механизма роста может служить, по-видимому, степень шероховатости растущих граней.

Расчет на ЭВМ проведен В. Ф. Киселевым.

Поступила 1 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cherepanova T. A., Shirin A. V., Borisov V. T. Computer simulation of crystal growth from solution.— In: Industrial crystallization. N. Y., 1977.
2. Черепанова Т. А., Ширин А. В., Борисов В. Т. Моделирование роста бинарного кристалла на ЭВМ.— «Кристаллография», 1977, т. 22, № 2.
3. Suzuki M., Kubo R. Dynamics of the Ising model near the critical point. I.— «J. Phys. Soc. Japan», 1968, vol. 24, N 1.

УДК 536.715

### ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ВОДЫ В ОБЛАСТИ ОДНОРОДНЫХ И ДВУХФАЗНЫХ СОСТОЯНИЙ

С. В. Бобровский, В. М. Гоголев, М. Г. Менжулин,  
Р. В. Шилова

(Ленинград)

Для решения многих задач газовой динамики необходимо единое математическое описание термодинамических свойств воды в широкой области состояний охватывающей как обычные, так и сверхвысокие давления и температуры. Существующие уравнения состояния (например, [1—4] и др.) справедливы в ограниченных диапазонах изменения термодинамических параметров. В работе [5] предложен способ построения интерполяционного уравнения состояния воды и водяного пара в широкой области однородных состояний, полученные термодинамические функции описывают с удовлетворительной точностью свойства среды в области давлений  $p > 10^8$  Па (1 Па =  $10^{-5}$  бар). В данной работе уточняются и развиваются результаты работы [5] с целью построения единого аналитического описания свойств воды в области однородных и двухфазных состояний.

Описание термодинамических свойств во всей области однородных состояний основывается на определении термодинамических функций среды для некоторых опорных состояний и достаточно гладкой интерпо-