

*Альмяшев В.И., Бешта С.В., Грановский В.С., Гусаров В.В.*

**Применение метода конечных автоматов для кинетического анализа  
химического взаимодействия материалов с расплавами**

Сборник трудов научно-практического совещания «Компьютерное моделирование при  
оптимизации технологических процессов электротермических производств»  
(«Электротермия-2000»), СПб., 6-7 июня 2000 г. СПб. 2000. С.39-56

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ АВТОМАТОВ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛОВ С РАСПЛАВАМИ

В.И.Альмяшев (ИХС РАН), С.В.Бешта (НИТИ), В.С.Грановский (НИТИ),

В.В.Гусаров (ИХС РАН)

*Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН,*

*199155, г.Санкт-Петербург, ул.Одоевского, д.24. корп.2*

*Научно-исследовательский технологический институт им.А.П.Александрова,*

*г.Сосновый Бор*

*e-mail: [gusarov@isc.nw.ru](mailto:gusarov@isc.nw.ru)*

## **Введение**

Компьютерное моделирование реальных процессов несовершенно и ограничено, так как наиболее распространенные персональные компьютеры дискретны и не имеют возможности параллельного вычисления. Однако существует эффективный способ моделирования реальных процессов эмулирующий параллельность вычислений и позволяющий получать весьма точные оценки поведения моделируемых систем – метод конечных автоматов.

Конечный автомат – это обработка данных, содержащихся в ячейках некоторой матрицы. Каждую ячейку характеризует ее состояние или набор состояний. Изменение состояния (состояний) происходит во всех ячейках параллельно по определенным однородным и локальным правилам.

Конечные автоматы целесообразно использовать:

- когда ориентируются на искусственное моделирование, запуск процесса и активное наблюдение за ним в надежде увидеть неожиданный результат, уникальное поведение модели;
- когда акценты смещены с теории и доказательства на эксперимент и наблюдение, то есть когда основной задачей является не максимально точное модельное описание процессов, а поиск принципиально различных режимов поведения в зависимости от различных начальных и граничных условий, свойств элементов системы;
- когда необходимо использовать генетические алгоритмы для эффективного поиска правил описания больших фазовых пространств [1,2].

Тепловые и химические процессы в системе, содержащей материалы, растворяющиеся в расплавах и/или химически реагирующие с ними, можно описать множеством состояний системы исходя из начального состояния ее элементов и предполагая некоторые правила перехода из одного состояния в другое, то есть применить для моделирования системы метод конечных автоматов.

Автомат, принимающий на себя в дискретные моменты времени заданные определенными законами воздействия и эволюционно реагирующий на последние для нашей задачи есть процесс взаимодействия расплава с материалом.

Воздействие задается системой дифференциальных уравнений, описывающих сопряженные в рассматриваемом объекте процессы химического взаимодействия, диффузии, кристаллизации (плавления) и других фазовых превращений, теплопереноса и т.п. Данная система в некотором приближении может быть представлена в виде конечно-разностной схемы. Таким образом, при наличии информации о начальном состоянии объекта можно проследить его развитие, которое есть с точки зрения метода конечных автоматов не что иное, как итерационный процесс – воздействие вызывает изменения в ячейках, которые в свою очередь влияют на результат следующего воздействия.

Актуальность задачи связана с вероятностью обнаружения методом виртуального эксперимента необычных режимов протекания тех или иных процессов в системе (например, автоускорения или автозамедления, автоколебаний и т.п.) [3]. С этой точки зрения представляет интерес изучение взаимодействий в системе твердое тело – жидкость, особенно в тех случаях, когда  $T_{\text{пл.тв.т.}} < T_{\text{крист.ж.}}$ , так как при этом наиболее вероятно обнаружение вышеперечисленных необычных режимов протекания процессов.

Практическая необходимость реализации виртуального процесса связана со сложностями постановки некоторых реальных экспериментов. Например, при тяжелых авариях ядерных реакторов расплав поступает в систему удержания и захлаживания (ловушку). Функциональное назначение системы – возможность воздействия на характеристики расплава с целью оптимизации условий его удержания. Одним из таких средств воздействия является размещение в пределах ловушки специальных жертвенных материалов, при взаимодействии с которыми структура и свойства расплава претерпят требуемые изменения. Перебор вариантов жертвенных материалов, конфигураций пространственного расположения их в ловушке, неопределенность состава расплава, поступающего из аварийного реактора, и другие факторы делают эксперименты

трудоемкими, дорогими и долгосрочными, а результаты этих экспериментов весьма условными. Вычислительный эксперимент в этом случае позволит более четко определить направление проведения реальных экспериментов и значительно ускорить получение результатов.

Визуализация решения позволяет оптимально расходовать время на поиск интересующих исследователя режимов поведения системы.

## **Модель**

Рассматривая сколько-нибудь сложную систему можно придти к заключению, что для упрощения работы удобнее разбить ее на определенные уровни восприятия, а затем разрешать эту систему, поднимаясь по иерархии уровней.

Итак, проанализируем процессы в иерархически организованной структуре конструкция-изделие-материал-вещество. У каждого из этих уровней своя специфика поведения и свои правила развития.

Вещество характеризуется различной степенью дефектности, что связано с различным количеством дислокаций, точечных дефектов, и определяется различной степенью химической активности, эффективным коэффициентом диффузии и т.п. Изменения, происходящие в веществе, описываются как изменения химического и фазового состава и соответствующие им изменения свойств.

Материал можно охарактеризовать различной степенью контакта фаз в зависимости от таких особенностей структуры материала как пористость, размер и форма пор и зерен различных фаз, взаимное расположение зерен различных фаз и т.п. Взаимодействие материала со средой описывается системой дифференциальных уравнений: уравнения теплопроводности, массопереноса, кинетики химического взаимодействия и т.п. Соответствующие этим уравнениям коэффициенты усредняются по совокупности веществ.

Изделие как элемент конструкции может претерпеть разрушение под воздействием происходящих вовне и внутри процессов на уровнях материала и вещества. Описать целостность изделия можно усреднением по набору составляющих его материалов.

Конструкция же теряет свою функциональную способность по достижению определенного уровня дефектности составляющих ее изделий.

Рассмотрим в качестве иерархического автомата наиболее существенные (т.е. легко определяющие все высшие и инкапсулирующие в себе все низшие) уровни – уровень изделия, уровень материала и уровень вещества.

Представим всю систему как автомат верхнего уровня (макроуровня), элементы которого могут находиться, например, в двух состояниях: изделие разрушено/существует. В свою очередь, каждый элемент макроавтомата представляет собой вложенный автомат (средний уровень – уровень материала), определяющий совокупностью своих состояний и взаимодействий с близлежащими автоматами того же уровня состояние ячейки макроавтомата. На среднем уровне состояния элементов автоматов определяются текущими свойствами материала, которые являются усреднением свойств вещества, из которого состоит материал, а переход в следующее состояние подчиняется решению соответствующей системы дифференциальных уравнений. Уровень вещества – это микроуровень, где определены в качестве состояний его ячеек химический состав, фазовый состав и свойства, которые либо передаются программе по запросу из соответствующего массива данных, либо, если это возможно, непосредственно вычисляются.

В связи с малостью радиуса кривизны поверхности рассматриваемой области можно свести трехмерную задачу в цилиндрических координатах к рассмотрению прямоугольной области в декартовой системе координат.

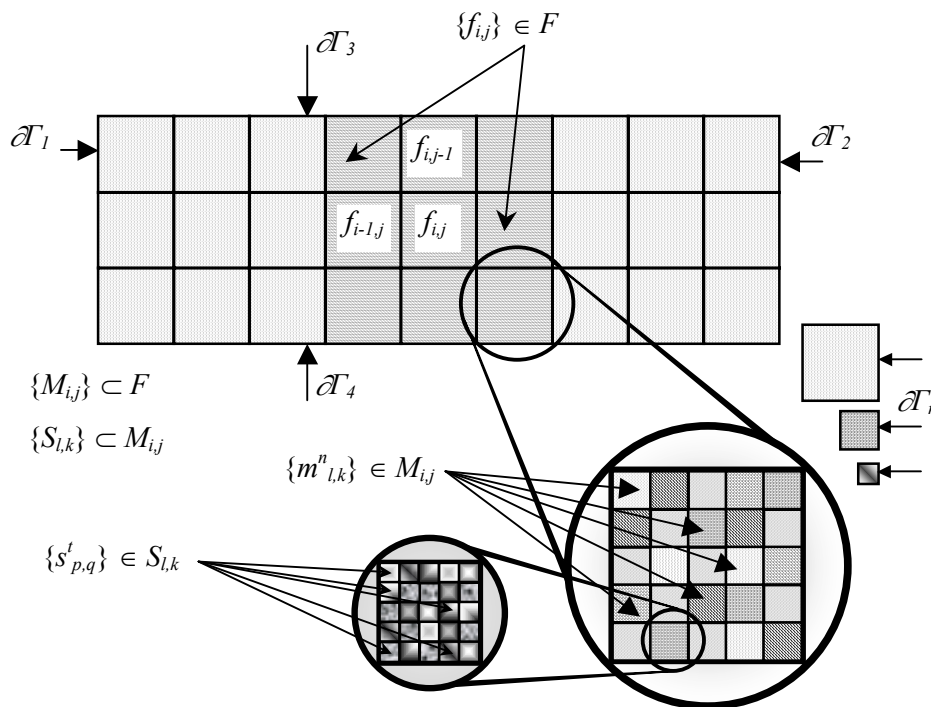


Рис. 1. Иерархическая модель конечных автоматов, моделирующая взаимодействие расплава с материалом

Итак, введем множество состояний для макроавтомата  $\{f_{i,j}\} \in F$ , где  $f_{i,j}$  – состояние изделия (разрушено/существует). Таким образом, макроячейки системы характеризуются состоянием  $f_{i,j}$ , множество  $F$  которых будет описывать текущее состояние системы

в целом (уровень конструкции).

Тонкую структуру макроячеек определим как вложенный набор ячеек –  $\{M_{ij}\} \subset F$ , где  $\{M_{ij}\}$  – множество автоматов уровня материала, принадлежащих макроавтомату. Далее определим состояние автоматов:  $\{m^n_{l,k}\} \in M_{ij}$ , где  $m^n_{l,k}$  –  $n$  состояний материала, таких как: температура, давление, пористость, пластичность, усредненные по совокупности составляющих веществ, коэффициент диффузии, плотность, теплоемкость, коэффициент теплопроводности, вязкость и т.п. Таким образом, ячейки, описывающие уровень материала, характеризуются набором состояний  $m^n_{l,k}$ . Множество  $M_{ij}$  этих ячеек будет определять текущее состояние  $f_{i,j}$  макроячейки.

Уровень вещества – микроуровень, описывается вложением в уровень материала –  $\{S_{l,k}\} \subset M_{ij}$ , где  $\{S_{l,k}\}$  – множество автоматов уровня вещества, принадлежащих автомату уровня материала. Далее определим состояние автоматов:  $\{s^t_{p,q}\} \in S_{l,k}$ , где  $s^t_{p,q}$  –  $t$  состояний вещества, таких как: химический состав, количество дефектов разного типа, степень химической активности, агрегатное состояние, эффективный коэффициент диффузии, плотность, теплоемкость, коэффициент теплопроводности и т.п. Т.е. ячейки, описывающие уровень вещества, характеризуются набором состояний  $s^t_{p,q}$ . Множество  $S_{l,k}$  этих ячеек определяет набор состояний  $m^n_{l,k}$  ячейки уровня материала (рис. 1).

Дискретизация по времени осуществляется так же иерархически. Минимальный дискрет времени определяется наиболее быстрым процессом в системе, более медленные процессы пересчитываются через определенное число минимальных дискретов. Соотношение времен либо рассчитывается, либо задается.

## Алгоритм

При разработке конечного автомата было обращено внимание на необходимость оценки переменных состояния для предохранения от аварийного завершения или от необоснованно больших значений. Так, была учтена необходимость выбора диапазона значений [MIN, MAX], которым ограничиваются переменные. Этот метод решения позволяет сохранить правдоподобность данных в системе, когда вычисления по каким-либо причинам выходят за рамки реального диапазона значений. Устойчивость решения обеспечивается, если используется либо знакомое дифференциально-разностное уравнение, разрешаемое оцененным методом, либо простейшая схема, усреднения значений, содержащихся в окружающих ячейках. Сходимость можно обеспечить выбором известной схемы и соблюдением рекомендаций к ней (например, в случае явной схемы,

сходимость обеспечивается при соблюдении ограничений, налагаемых на шаг пространственно-временной сетки), либо исследованием сходимости и оценкой самостоятельно разработанной схемы. Также очень важно минимизировать число затрачиваемых действий для перехода из текущего состояния автомата в следующее, что приоритетнее устойчивости и даже в некотором смысле сходимости, так как скорость разрешения системы существенным образом может сказаться на качестве (да и вообще возможности) визуализации процесса [4–6].

При описании конечных автоматов в работе приняты следующие обозначения и аппроксимации:  $u_{i,j}$  – текущее значение  $i,j$ -той ячейки;  $\tilde{u}_{i,j}$  – предыдущее значение  $i,j$ -той ячейки;  $\hat{u}_{i,j}$  – следующее значение  $i,j$ -той ячейки.

При описании двумерного конечного автомата можно рассматривать множество вариантов взаимовлияния ячеек. Наиболее простые из них показаны на рис. 2.

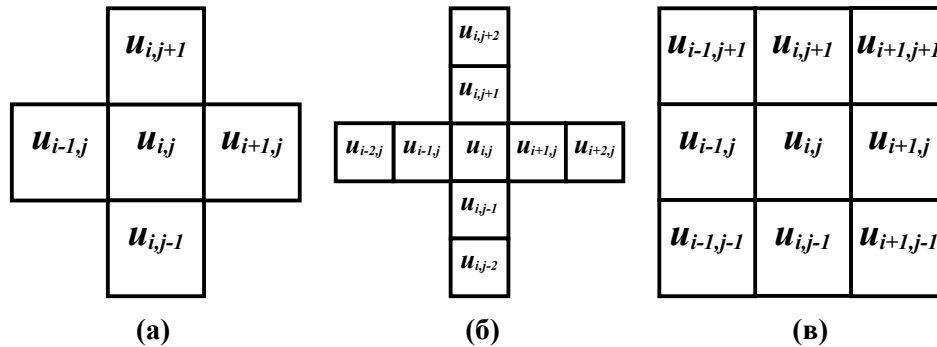


Рис. 2. Схемы различного порядка локальности для двумерных конечных автоматов

Для наиболее часто применяемой схемы "крест" (рис.2, а) производные аппроксимируются следующим образом:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \sim \frac{u_{i,j}^{k+1} - u_{i,j}^k}{\tau}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \sim \frac{u_{i+1,j}^k - u_{i-1,j}^k}{2 \cdot h}; \quad \frac{\partial u}{\partial y} \sim \frac{u_{i,j+1}^k - u_{i,j-1}^k}{2 \cdot h}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \sim \frac{u_{i+1,j}^k + u_{i-1,j}^k - 2 \cdot u_{i,j}^k}{h^2}; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \sim \frac{u_{i,j+1}^k + u_{i,j-1}^k - 2 \cdot u_{i,j}^k}{h^2}, \quad (3)$$

где  $\tau$  – временной шаг, а  $h$  – пространственный шаг (в случае равновеликости шагов по  $x$  и  $y$ ).

Система дифференциальных уравнений, описывающих уровень материала, может быть описана следующим образом.

### **Уравнение теплопроводности**

Процесс распространения тепла описывается в общем случае нелинейным дифференциальным уравнением:

$$c(x, y, t, u) \cdot \rho(x, y, t, u) \cdot \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} = \nabla \{ \lambda(x, y, t, u) \nabla u(x, y, t) \} + q_V(x, y, t, u), \quad (4)$$

где  $u(x, y, t)$  – пространственно-временное распределение температуры – искомая функция для уравнения теплопроводности;  $c(x, y, t, u)$  – удельная теплоемкость;  $\rho(x, y, t, u)$  – плотность;  $\lambda(x, y, t, u)$  – коэффициент теплопроводности;  $q_V(x, y, t, u)$  – количество теплоты, выделяемое внутренними источниками теплоты в единице объема за единицу времени. В дальнейшем примем следующие обозначения  $f(x, y, t, u) = f$  и  $u(x, y, t) = u$ .

Представив  $\nabla \{ \lambda \nabla u \}$  как  $\nabla \lambda \nabla u + \lambda \nabla^2 u$ , и расписав это выражение по координатам  $x$  и  $y$ , для двумерного случая распространения тепла получим:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{c \cdot \rho} \cdot \left( \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \lambda}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y} + \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{q_V}{c \cdot \rho}. \quad (5)$$

Тогда конечно-разностную формулу для двумерного случая нелинейного нестационарного уравнения теплопроводности с переменными коэффициентами с учетом выражений (1)-(3) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{u}_{i,j} = u_{i,j} + \frac{\tau}{c_{i,j}(u_{i,j}) \cdot \rho_{i,j}(u_{i,j}) \cdot h^2} \cdot \\ \cdot \left( \lambda_{i,j}(u_{i,j})(u_{i+1,j} - 2 \cdot u_{i,j} + u_{i-1,j}) + \frac{(\lambda_{i+1,j}(u_{i,j}) - \lambda_{i-1,j}(u_{i,j})) \cdot (u_{i+1,j} - u_{i-1,j})}{4} + \right. \\ \left. + \frac{(\lambda_{i,j+1}(u_{i,j}) - \lambda_{i,j-1}(u_{i,j})) \cdot (u_{i,j+1} - u_{i,j-1})}{4} + \lambda_{i,j}(u_{i,j})(u_{i,j+1} - 2 \cdot u_{i,j} + u_{i,j-1}) \right) + \frac{\tau \cdot q_{V_{i,j}}(u_{i,j})}{c_{i,j}(u_{i,j}) \cdot \rho_{i,j}(u_{i,j})} \end{aligned} \quad (6)$$

Для практического разрешения уравнения теплопроводности необходимо и достаточно знать начальные условия  $u_0 = u(x, y, 0)$  и условия теплообмена на границе рассматриваемой области. Физическая неоднородность области отражается в неоднородности коэффициентов, входящих в схему (6).

Схема (6) минимизирована по числу действий, но для ее устойчивости необходимо соблюсти условие  $\tau \leq \frac{1}{4\lambda_{\text{мач}}} h^2$  [4].

Следует отметить, что существует ряд нетрадиционных подходов к решению уравнений математической физики в контексте метода конечных автоматов. При интуитивном введении дополнительных параметров в стандартные уравнения, формировании разнообразных феноменологических моделей, удается получить результаты более четко соответствующие реальному ходу вещей, но плата за это – отсутствие доказательства достоверности модели. Яркий пример такой модели – схема



замедления-ускорения Мэйнхарда, в рамках которой становится возможным описание борьбы противонаправленных процессов [7]. Такой подход позволяет моделировать возникновение процессов автоколебаний в системе.

### **Уравнение диффузии**

Уравнение диффузии для двумерного случая записывается как:

$$\frac{\partial w(x, y, t)}{\partial t} = \nabla \{D(x, y, t, w) \nabla w(x, y, t)\}, \quad (7)$$

где  $w(x, y, t)$  – в данном случае пространственно-временное распределение концентрации в пластинке – искомая функция для уравнения диффузии;  $D(x, y, t, w)$  – распределение коэффициента диффузии, в котором учитывается неоднородность рассматриваемой области. Примем обозначение  $D(x, y, t, w) = D$  и  $w(x, y, t) = w$ .

Преобразуя (7) к виду:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial y} + D \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}, \quad (8)$$

конечно-разностную формулу для двумерного случая нелинейного нестационарного уравнения диффузии с переменным коэффициентом диффузии с учетом выражений (1)-(3) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{w}_{i,j} = w_{i,j} + \frac{\tau}{h^2} \cdot \\ \cdot \left( D_{i,j}(w_{i,j})(w_{i+1,j} - 2 \cdot w_{i,j} + w_{i-1,j}) + \frac{(D_{i+1,j}(w_{i,j}) - D_{i-1,j}(w_{i,j})) \cdot (w_{i+1,j} - w_{i-1,j})}{4} + \right. \\ \left. + \frac{(D_{i,j+1}(w_{i,j}) - D_{i,j-1}(w_{i,j})) \cdot (w_{i,j+1} - w_{i,j-1})}{4} + D_{i,j}(w_{i,j})(w_{i,j+1} - 2 \cdot w_{i,j} + w_{i,j-1}) \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Для практического разрешения уравнения диффузии необходимо и достаточно знать начальные условия  $w_0 = w(x, y, 0)$  и предполагая отсутствие диффузионного потока на границе рассматриваемой области.

Схема (9) так же как и схема (6) минимизирована по числу действий, а для ее устойчивости необходимо соблюдение условия  $\tau \leq \frac{l}{4D_{\text{max}}} h^2$  [4].

### **Фазовое превращение и химическое взаимодействие**

В соответствии с выводами работ [8-10] можно заключить, что химические реакции в твердых фазах активируются при достижении определенных критических значений температур, которые коррелируют с появлением в системе жидких фаз. В качестве последних могут выступать либо двумерные неавтономные (поверхностные, межзеренные), либо объемные фазы. В связи с этим кинетические модели процессов

должны быть записаны по-разному для определенных интервалов температур.

Возможно два основных варианта протекания процесса взаимодействия расплава с материалом:

1. скорость перехода твердого материала в жидкое состояние высока, но скорость диффузии в жидкость небольшая. В этом случае на поверхности контакта твердое – жидкость образуется насыщенный раствор и ограничивается дальнейший переход материала, то есть разрушение материала определяет кинетика диффузии в расплаве;

2. скорость диффузии в расплав велика, однако скорость перехода материала в месте контакта с расплавом мала. Таким образом, скорость разрушения материала определяется скоростью его перехода из твердого состояния в жидкое, то есть разрушение материала определяет кинетика реакции взаимодействия.

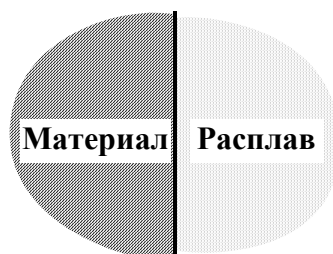


Рис. 3. Контакт материал-расплав

Кинетику перечисленных процессов можно описать, используя закон Аррениуса:

$$1: \quad v = v_D = A_1 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (10)$$

$$2: \quad v = v_R = A_2 \cdot e^{-\frac{E_R}{RT}}, \quad (11)$$

где  $v$  – скорость процесса;  $v_D$  – скорость диффузии;  $v_R$  – скорость реакции;  $E_D$  – энергия активации диффузии;  $E_R$  – энергия активации реакции;  $A_1$  и  $A_2$  – некоторые коэффициенты.

Обычно растворение оксидных материалов в расплавах металлов определяется кинетикой химической реакции, а растворение материала в оксидном расплаве диффузионной кинетикой [11].

Скорость диффузии в расплаве продуктов взаимодействия материала с расплавом и компонентов расплава в продуктах взаимодействия может лимитироваться как скоростью диффузии катионов, так и скоростью диффузии анионов. При этом энергии активации процессов и константы скорости будут различаться. Обычно считают, что при высокой вязкости расплавов и высоком градиенте концентрации продуктов взаимодействия

материала с расплавом в расплаве растворение лимитируется скоростью диффузии анионов. Такая ситуация характерна для взаимодействия с высоковязкими силикатными расплавами [11].

В кинетической теории взаимодействия твердой и жидкой фаз принято считать, что на границе контакта взаимодействующих твердой и жидкой фаз существуют реакционный и диффузионный слои, а компоненты твердой фазы, проходя через диффузионный слой, диффундируют в жидкой фазе и ускоряют оплавление.

По Нойес–Нернсту, скорость плавления на единицу поверхности вычисляют по формуле

$$\frac{a}{A} = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{n_s}{n}, \quad (12)$$

где  $a$  – количество растворенного материала;  $A$  – величина поверхности;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $n_s$  – степень насыщения;  $n$  – концентрация материала в расплаве.

В тех случаях, когда концентрация продуктов взаимодействия материала с расплавом в расплаве критически мала, формула Нойес–Нернста приобретает вид:

$$\frac{a}{A} = \frac{D}{\delta} \cdot S_T, \quad (13)$$

где  $S_T$  – степень превращения.

Таким образом, скорость растворения материала в расплаве прямо пропорциональна степени оплавления  $S_T$  и коэффициенту его диффузии  $D$  и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя  $\delta$ .

С увеличением температуры вязкость расплава уменьшается и при увеличении скорости диффузии уменьшается толщина диффузионного слоя. Это приводит к значительному увеличению скорости растворения материала.

Для кинетического анализа экспериментов по взаимодействию твердых фаз и расплавов Филлинг вывел следующее выражение для определения скорости растворения для случая, когда взаимодействующий расплав стекает по наклонной поверхности материала:

$$u = c \cdot \frac{S_T}{\eta^{\frac{8}{9}}} \cdot \left(\frac{T}{r}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\rho\alpha}{\ell}\right)^{\frac{2}{9}} \cdot V^{\frac{1}{9}}, \quad (14)$$

где  $u$  – скорость разъедания материала в направлении, перпендикулярном поверхности материала, см/с;  $c$  – постоянная;  $S_T$  – степень оплавления материала при температуре  $T$

(масса материала на массу расплава);  $\eta$  – коэффициент вязкости расплава;  $T$  – температура, К;  $r$  – радиус частиц материала;  $\rho$  – плотность расплава;  $\alpha$  – угол наклона стенки;  $\ell$  – высота стенки;  $V_q$  – объем расплава, поглощаемого материалом на единицу площади в единицу времени.

Проведенные на огнеупорных материалах эксперименты и их теоретический анализ показали, что на скорость растворения очень большое влияние оказывают степень оплавления и вязкость расплава.

Предполагая материал условно однородным по составу, степень оплавления его в расплаве можно рассчитать по правилу рычага, используя фазовую диаграмму.

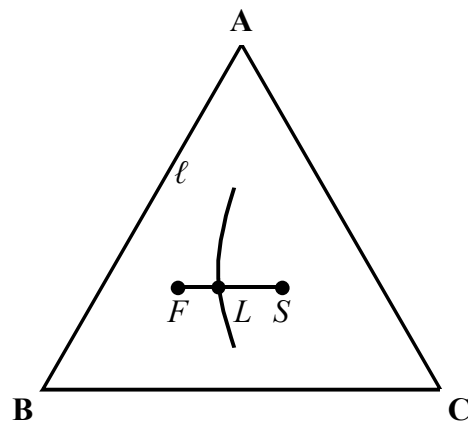


Рис. 4. Вычисление степени оплавления по фазовой диаграмме

Например, в трехкомпонентной системе A–B–C, состоящей из компонентов твердой фазы состава  $F$  и расплава состава  $S$  (см. рис. 4), соединяя точки  $F$  и  $S$  отрезком прямой, пересекающей кривую ликвидуса ( $\ell$ ) в точке  $L$ , степень оплавления можно вычислить по формуле:

$$S_T = \frac{\overline{SL}}{\overline{FL}}, \quad (15)$$

где  $\overline{SL}$  – длина отрезка  $SL$ ;  $\overline{FL}$  – длина отрезка  $FL$ .

Степенью оплавления  $S_T$  является количество расплавленного в жидкой фазе материала после достижения равновесия.

Следовательно, при определении растворения материала в расплаве компонентом материала  $F$  можно считать в определенной степени метаморфический слой на поверхности материала.

В большинстве случаев компонент  $F$  является сложным, поэтому применяют обычный способ превращения многокомпонентной системы материал – расплав в подобную ей трехкомпонентную систему, для чего при пересчете применяют правило

Рихтера.

Вязкость обычных расплавов оксидов вычисляют по формуле:

$$\eta = B \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (16)$$

где  $B$  – коэффициент;  $E$  – энергия активации текучести.

Точно определить скорость растворения материала очень сложно, так как даже при одинаковом составе, скорость растворения может сильно меняться с изменением микроструктуры материала.

Наиболее сильное влияние на скорость растворения оказывают следующие факторы:

1. пористость материала;
2. размер и форма пор;
3. расположение пор (в матрице или включениях).

Большое влияние на скорость взаимодействия расплава с материалом оказывает его смачиваемость расплавом.

Так как прочность материала определяется его пористой структурой, то для оценки стойкости материала к расплаву используют комплексные критерии, например, такие как:

$$I = \frac{3.5 \cdot P}{\gamma} + 2 \cdot L + \frac{10^4}{R}, \quad (17)$$

где  $I$  – показатель материала (чем он меньше, тем выше стойкость материала);  $P$  – открытая пористость, %;  $\gamma$  – кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>;  $L$  – процент сжатия при проведении испытаний на деформацию под нагрузкой по ASTM;  $R$  – предел прочности при сжатии кгс/см<sup>2</sup>;

или как:

$$I = \frac{2 \cdot P}{\gamma} + 2 \cdot V + \frac{3500}{R} + 200 \cdot q, \quad (18)$$

где  $V$  – остаточное линейное изменение после нагрева в течение двух часов при 1500°C, %;  $q$  – газопроницаемость.

Проведенный анализ литературных данных по кинетике взаимодействия расплавов с материалами относится к случаю, когда взаимодействуют тугоплавкий материал (огнеупор) с расплавами, имеющими температуру ликвидуса ниже температуры плавления материала. Обнаруженные в этих системах закономерности в очень малой степени отражают специфику взаимодействия расплава с материалом, имеющим относительно более низкую температуру плавления. Изучение таких процессов может базироваться только на самых общих кинетических законах и результатах специально

поставленных экспериментов.

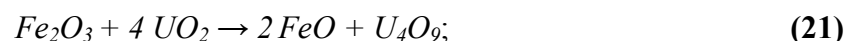
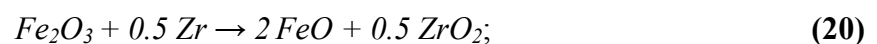
В качестве такого случая надо рассматривать и взаимодействие материалов на основе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с высокотемпературными расплавами.

В работе [8] было показано, что в твердой фазе на основе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  химические реакции активируются только по достижении температуры плавления двумерной неавтономной фазы:

$$T_{m2n} \approx 0.7 \cdot T_m = 1270 \pm 100 \text{ K } (1000 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}). \quad (19)$$

Расчетные данные по равновесию в системе  $\text{FeO-UO}_2\text{-ZrO}_2$  свидетельствуют о том, что в этом же диапазоне температур в системе оксид железа – расплав кориума будет лежать и температура эвтектики [10]. Поэтому с большой степенью уверенности можно утверждать, что химические реакции, связанные с разложением оксида железа (III) на  $\text{FeO}$  и выделением кислорода, идущего (частично) на окисление компонентов сосуществующего с ним расплава, будут происходить в указанном диапазоне температур в области контакта твердой ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и жидкой фаз.

Прямые эксперименты по взаимодействию  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подтверждают данный вывод, показывая, что фронт восстановления  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  совпадает с фронтом перемещения жидкой фазы. Данный результат существенно упрощает описание кинетики взаимодействия расплава кориума с материалом на основе оксида железа, так как свидетельствует о том, что практически фронт химического взаимодействия в данной системе совпадает с продвижением изотермического фронта ( $T = T_{кр}$ ) в материале. При этом на границе контакта оксида железа и кориума возможно протекание следующих химических реакций:



Скорость образования зародышей новой фазы зависит от характера изменений – реконструктивных или деформационных, в первой и второй координационных сферах исходных фаз [12]. Так как для образования новых фаз в случае указанных химических реакций нужен контакт реагентов твердой и жидкой фаз, то процесс зародышеобразования в данном случае локализуется в двумерных неавтономных фазах. В работе [13] было предложено несколько схем зародышеобразования.

Соответствующие области локализации зародышей изображены на рис. 5. Как показано на данном рисунке, зародышеобразующими центрами могут быть как грани зерен оксида железа (III), так и структурированные или аморфизированные области

двумерных неавтономных фаз. Термодинамический анализ зародышеобразования в указанных областях был осуществлен в работе [14], в которой были получены соответствующие выражения для динамики процессов образования зародышей новой фазы.

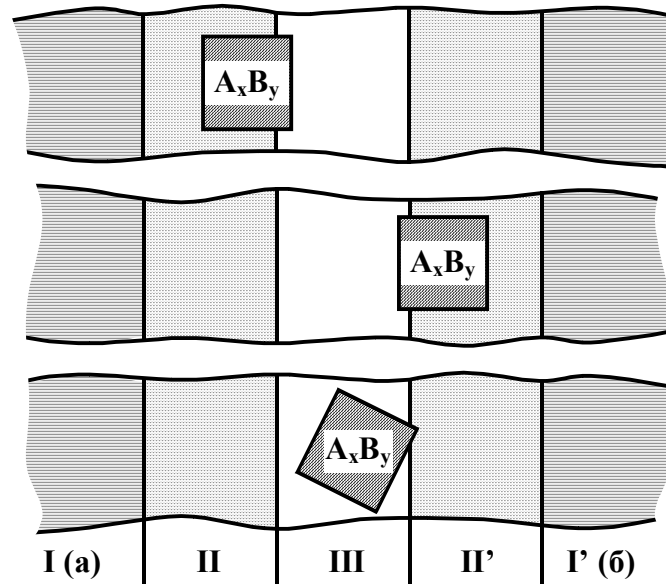


Рис. 5. Области образования зародышей новой фазы в двумерной неавтономной фазе

В несколько модифицированном виде эти выражения можно представить следующим образом:

$$v = K \cdot e^{-\frac{F}{RT}}, \quad (23)$$

где  $v$  - скорость образования зародыша новой фазы;  $K$  – некоторая слабо меняющаяся со временем величина;  $F$  – энергия активации процесса зародышеобразования. Последняя величина зависит от нескольких групп факторов:

$$F = W_a + W_e + W_n + E_g. \quad (24)$$

Здесь  $W_a$  – работа образования телесной области автономной фазы зародыша;  $W_e$  – работа, затрачиваемая на ориентацию и деформацию структурных элементов при ориентированном зародышеобразовании (варианты а и б на рис. 5);  $W_n$  – работа образования неавтономных фаз зародыша;  $E_g$  – энергия активации процесса транспорта компонентов к зародышеобразующему центру (данный параметр включается в выражение (24) в тех случаях, когда химический состав области, где образуются зародыши, отличается от состава зародыша новой фазы). При химических реакциях, как правило, параметр  $E_g$  необходимо учитывать практически во всех случаях. Исключение составляют

процессы с высокой транспортной подвижностью составляющих. Обычно, это случаи переноса компонентов через газообразную или жидкую фазы (автономные или неавтономные). Величины  $W_a$ ,  $W_e$  и  $W_n$  могут быть рассчитаны как изменения соответствующих термодинамических потенциалов [14]. При этом необходимо учесть условия протекания процессов (см. табл. 1).

Таблица 1.

Работа образования телесных областей автономных фаз зародыша в различных условиях

Постоянные параметры в процессе зародышеобразования	Работа – $W_a$
энтропия, объем, состав	$\Delta U$
энтропия, давление, состав	$\Delta H$
температура, объем, состав	$\Delta F$
температура, давление, состав	$\Delta G$
температура, объем, химические потенциалы	$\Delta \Omega$

Если термодинамические свойства реагентов и образующихся фаз неизвестны, то, как следует из результатов работ Л. А. Резницкого [15-17], величины  $W_a$  и  $W_n$  в первом приближении могут быть рассчитаны из данных по изменению координации ионов в автономных и неавтономных фазах в процессе образования зародыша с учетом сил поверхностного натяжения. Величина  $W_e$  определяется как работа упругих сил, приводящих к соответствующей деформации зародыша.

Реакции (20)-(22) могут протекать одновременно, но с разной вероятностью, которая в первом приближении может считаться пропорциональной их термодинамической вероятности:

$$p = k \cdot \left( e^{-\frac{F}{RT}} \right). \quad (25)$$

Пренебрегая вкладом в величину  $F$ , составляющими, связанными с ориентацией и деформацией структурных элементов, образованием неавтономных фаз зародыша и энергией активации процесса транспорта компонентов к зародышу, что вполне правомерно, так как в данном случае на поверхности контакта твердое тело–жидкость формируются газообразная фаза или/и жидкость другого состава, и, учитывая высокую скорость (изэнтропийность) химической реакции, можно принять в качестве оценки:

$$F = \Delta H_p. \quad (26)$$

В этом случае:



$$p = k \cdot \left( e^{\frac{\Delta H_p^o}{RT}} \right). \quad (27)$$

Кроме того, реакции (20) и (21) зависят от концентрации реагентов ( $Zr$ ,  $UO_2$ ) на поверхности контакта материала с кориумом. В первом приближении предполагаем выравнивание концентраций компонентов по объему реакционной ячейки, поэтому можно считать, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации указанных компонентов в жидкой фазе. Учитывая, что химические реакции активируются только по достижении критического значения температуры ( $T_{кр}$ ) можно написать следующие кинетические уравнения для взаимодействия оксида железа с компонентами расплава кориума:

$$\frac{d n_i}{d \tau} = H(T - T_{кр}) \cdot f_i(p_i, \tau_i^p), \quad (28)$$

где  $n_i$  – количество молей оксида железа, трансформирующегося вследствие  $i$ -той реакции ( $i = (2), (3), (4)$ );  $\tau$  - время;  $H(T - T_{кр})$  – функция Хевисайда ( $H = 0$  при  $T < T_{кр}$ ,  $H = 1$  при  $T \geq T_{кр}$ );  $p_i$  – вероятность протекания  $i$ -той химической реакции, определяемая выражениями (25)-(27) с учетом концентрационного фактора;  $\tau_i^p$  - время релаксации  $i$ -того процесса.

Аналогичным образом можно описать и другие возможные процессы в системе, однако при этом следует соблюдать некоторые особенности, относящиеся к усложнению описания конечного автомата при рассмотрении совокупности протекающих в нем процессов. Так при выработке конечно-разностной схемы, соответствующей выбранной системе уравнений, необходимо сформировать определенные соглашения об их синхронизации (например, учет того, что разнородные процессы протекают в системе в различных временных масштабах). И конечно необходимо учитывать, что такому методу решения присущи все недостатки и достоинства метода конечно-разностных элементов (недостатки: возможная неустойчивость и несходимость метода, приближенность вычисления и т.п.; достоинства: простота и скорость решения, удобство визуализации).

### Список литературы

1. Daniel N. Ostrov, Rudy Rucker. Continuous-Valued Cellular Automata for Nonlinear Wave Equations. Complex Systems J. №10 (1196). P. 91-119. 1997.
2. Rudy Rucker. Continuous-Valued Cellular Automata in Two Dimension. Santa Fe Paper ("Constructive CAs" conference in the Santa Fe Institute. November, 1998).

3. Гусаров В.В., Суворов С.А. Самоускоряющиеся процессы развития твердофазных систем (синтез и функционирование). Перспективные направления химии и химической технологии Л: "Химия", 1991. С. 153-158.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. М: "Наука", 1989.
5. Романовский И.В. Дискретный анализ. СПб: Невский диалект, 1999.
6. Волков Е.А. Численные методы. М: "Наука", 1982.
7. Meinhardt H. The Algorithmic Beauty of Sea Shells. Springer Verlag, 1995.
8. Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесной поверхностной фазы в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 8. С. 1689-1694.
9. Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. P. 467-472.
10. Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67, № 12. С. 1959-1964.
11. Кунио Асан, Хирочи Оба, Хирочи Кида и др. Огнеупоры и футеровки. М.: Металлургия. 1976.
12. Buerger M.J. Polymorphism and phase transformations // Fortschr. Miner. 1961. Т. 39. P. 9-24.
13. Гусаров В.В. Термодинамика оксидных фаз переменного состава. Л., ЛТИ им. Ленсовета. 1986. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы. № 1423ХП-86. 44 с.
14. Гусаров В.В., Суворов С.А. Фазообразование и свойства материалов в системах  $\text{BeO-AlO}_{1.5}\text{-MeO}_n$  (Me – 3d-элемент, Ga). Л., ЛТИ им. Ленсовета. 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы. № 787ХП-88. 104 с.
15. Резицкий Л.А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.
16. Резицкий Л.А. Кристаллоэнергетика структурных фрагментов и термохимические свойства простых и многокомпонентных оксидов // Геохимия. 1985. № 9. С. 1328-1338.
17. Резицкий Л.А. Энергии изменения координации катионов в оксидах и сульфидах. // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67, № 12. С. 2379-2382.