

На правах рукописи



Дудоров Максим Владимирович

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РОСТА ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ВАРИАЦИОННЫХ  
ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Челябинск – 2025

Работа выполнена на кафедре пиromеталлургических и литейных технологий ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»

Научный консультант:

**Дрозин Александр Дмитриевич**

доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ «Водородные технологии в металлургии» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»

Официальные оппоненты:

**Александров Дмитрий Валерьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и математической физики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Бурмистров Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

**Кривилев Михаил Дмитриевич**, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией физики конденсированных сред ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет».

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита состоится 23 апреля 2025 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 в ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», а также по адресу:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/dudorov-maksim-vladimirovich>



Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(904)810-35-71, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «\_\_» января 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Теория роста новой фазы в растворах в последние десятилетия подвергается серьёзному пересмотру. Современные физико-химические исследования выявили ряд новых особенностей этого процесса. Закономерности роста зародышей новой фазы в таких системах часто определяются неравновесными эффектами, которые сложно описать классическими методами. Используемые в таких случаях эмпирические модели роста позволяют решать лишь частные практические задачи, отдаляя исследователей от общего понимания закономерностей протекающих процессов.

Недостаточная разработанность общих теоретических проблем приводит к усложнению исследований некоторых конкретных задач. К примеру, в настоящее время в связи с разработкой и освоением промышленного производства аморфных сплавов вызывает возрастающий интерес изучение процессов в сильно переохлаждённых многокомпонентных металлических расплавах. Между тем теоретическое исследование задач роста кристаллических зародышей в переохлажденных расплавах сложно провести с использованием традиционных методов. При кристаллизации переохлажденных расплавов рост новой фазы происходит со столь высокой скоростью, что фронт кристаллизации захватывает элементы примеси, поэтому скорости диффузионных потоков полностью определяют закономерности перемещения фазовой границы. Принцип локального равновесия у поверхности растущего зародыша в таких случаях не выполняется. Использование традиционных методов для описания таких задач становится недостаточно точным.

В этой связи актуальным направлением исследования является разработка новых методов, позволяющих учитывать влияние локально-неравновесных эффектов при росте кристаллов. В последнее время развиваются различные подходы, включая теорию захвата примеси и теорию

фазового поля. Новые методы позволяют моделировать рост частиц новой фазы с учетом неравновесных эффектов на границе раздела фаз.

Важной и новой задачей является общее описание процессов роста кристаллов методами неравновесной термодинамики. Такой подход позволяет наиболее полно описывать взаимосвязанные тепловые и диффузионные процессы в исходной многокомпонентной фазе и фазе раствора, учитывая возможное отклонение от равновесия у поверхности зародыша. В рамках такого описания процессы на границе раздела фаз можно представить в виде химических реакций образования продуктов реакций из исходных компонентов раствора. Однако в случае отклонения от локального равновесия к такой системе невозможно применить традиционное допущение о линейности взаимосвязи термодинамических сил и термодинамических потоков. Нужны новые подходы к решению указанной задачи. Важно разработать новый метод общего описания роста кристалла из многокомпонентного расплава, включая случай отсутствия локального равновесия, и применить его для изучения различных видов систем.

### **Цель работы**

Целью данной работы явилось развитие на основе вариационных принципов термодинамики новой теории роста фазы продуктов химических реакций в многокомпонентных системах (растворах) с учетом взаимного влияния тепловых и диффузионных процессов при условии возможного отклонения от условий равновесия у поверхности растущей частицы новой фазы, а также применение разработанной теории к конкретным практическим задачам роста кристаллов в многокомпонентных расплавах.

### **Задачи**

1. На основе вариационных принципов термодинамики разработать комплексную теорию роста зародышей новой фазы продуктов химических реакций с учетом взаимного влияния тепловых и диффузионных процессов в фа-

зе растущей частицы и в исходной фазе многокомпонентного раствора с учетом возможного отклонения от условий равновесия на границе раздела фаз.

2. Развить теорию роста зародышей новой фазы в твердых растворах. Разработать математическую модель и комплекс программ для численного решения этой задачи. Провести практические расчеты роста кристаллов из известного сплава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  типа Finemet. Изучить закономерности роста кристаллов, провести оценку влияния неравновесных факторов на рост зародышей.

3. Разработать математическую модель затвердевания переохлажденных эвтектических расплавов, включающую уравнения зарождения и взаимного влияния роста кристаллов различных фаз. Найти численное решение полученных уравнений, разработать комплекс компьютерных программ для их решения. Провести практические расчеты процессов, протекающих при переохлаждении расплава Fe–В, изучить закономерности роста равновесных кристаллов фазы Fe и  $Fe_2B$ , а также метастабильных кристаллов фазы  $Fe_3B$  при различных переохлаждениях исходного расплава.

4. Изучить возможность применения разработанной теории для совершенствования технологии непрерывной разливки аморфной ленты. Разработать математическую модель распределения температуры по толщине аморфной ленты при непрерывной разливке на медный вращающийся барабан. Провести расчеты затвердевания ленты с учетом реальных режимов охлаждения.

5. Применить разработанную теорию для описания процессов роста кристаллов при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах. Разработать общую методику описания системы зародыш – исходный оксид методами неравновесной термодинамики, с учетом влияния диффузионных и тепловых потоков в каждой из фаз, а также влияния процессов образования и перемещения анионных вакансий. Изучить закономерности влияния перемещения вакансий на скорость роста новой фазы.

### **Научная новизна работы**

– Методами неравновесной термодинамики получено новое комплексное описание процесса роста зародышей новой фазы при отсутствии локального равновесия. При помощи разработанного нового вариационного подхода удалось получить новое общее уравнение роста зародышей новой фазы, применимое как к задачам роста кристаллов при локальном равновесии на границе раздела фаз, так и к задачам роста кристаллов при условии отклонения от локального равновесия.

– На основе разработанной теории изучено влияние локально-неравновесных эффектов на рост кристаллов на примере роста нанокристаллов  $\alpha$ -Fe(Si) при отжиге аморфного сплава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}$ .

– На основе разработанной теории получена и применена к расплаву Fe-B новая методика расчета неравновесного аналога диаграммы состояния для переохлажденного расплава с учетом роста кристаллов Fe и  $\text{Fe}_2\text{B}$  и метастабильной фазы  $\text{Fe}_3\text{B}$ .

### **Теоретическая значимость работы**

Разработанная на основе вариационных принципов термодинамики комплексная теория роста новой фазы продуктов химических реакций в растворах вносит существенный вклад в теорию процессов роста зародышей в многокомпонентных системах, включая рост зародышей при условии отклонения от локального равновесия. Методами неравновесной термодинамики удалось описать и решить задачу роста частиц новой фазы с учетом взаимного влияния тепловых, диффузионных и химических процессов в фазах растущих зародышей и в исходной фазе раствора при отсутствии локального равновесия на границе раздела фаз.

Произведено описание физико-химических процессов в многокомпонентных системах, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдается влияние перемещения вакансий. Разработана мето-

дика исследования роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа в комплексных оксидах.

### **Практическая значимость работы**

Разработанный на основе указанной выше теории комплекс программ позволил изучить закономерности роста кристаллов при отжиге аморфных лент с целью получения нанокристаллического состояния известного сплава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ . Были выявлены закономерности образования и роста возникающих при этом различных фаз.

Изучены закономерности затвердевания переохлажденного эвтектического расплава  $Fe_{83}B_{17}$ . На основе проведенных расчетов и экспериментальных исследований сформулированы рекомендации по совершенствованию технологии получения аморфной ленты сплава 1СР на установке непрерывной разливки.

**Методология и методы исследования.** При выполнении работы использовались методы неравновесной термодинамики, которые в сочетании с вариационными физическими методами позволили разработать новую теорию роста зародышей из многокомпонентных растворов.

Уравнения разработанных математических моделей решались с использованием различных численных методов. Для их реализации был разработан комплекс компьютерных программ на языке программирования C++.

Результаты проведенных расчетов проверялись экспериментальными исследованиями. Проводился рентгеноструктурный и калориметрический анализ образцов лент сплава 1СР, полученных на Ашинском металлургическом заводе.

### **На защиту выносятся**

1. Разработанная на основе вариационных принципов и апробированная комплексная теория роста зародышей новой фазы, учитывающая взаимное влияние тепловых, диффузионных и вакансионных процессов в фа-

зах растущего зародыша и окружающего его раствора с учетом возможного отклонения от условий равновесия на границе раздела фаз.

2. Разработанная на основе вышеуказанной теории новая математическая модель роста зародышей продуктов гетерофазных химических реакций в многокомпонентных растворах.

3. Новая математическая модель затвердевания переохлажденных эвтектических расплавов, включающая уравнения зарождения и роста кристаллов различных фаз и взаимного влияния растущих кристаллов друг на друга, а также результаты расчета скорости роста кристаллов при отжиге аморфного сплава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ .

4. Математическая модель затвердевания переохлажденного эвтектического расплава на медном вращающемся барабане при производстве аморфной ленты.

5. Комплекс компьютерных программ для численного решения представленных математических моделей.

6. Неравновесный аналог равновесной диаграммы состояния для переохлажденного расплава Fe-B, учитывающий рост кристаллов не только при условии локального равновесия, но и при отклонении от равновесия; результаты моделирования процесса затвердевания переохлажденного эвтектического расплава  $Fe_{83}B_{17}$ , отражающие закономерности зарождения и роста кристаллов Fe и  $Fe_2B$ , а также метастабильных кристаллов  $Fe_3B$ .

7. Результаты расчета процесса затвердевания ленты на установке непрерывной разливки типа «Сириус», позволяющие оценить степень кристаллизации получаемой ленты на различном расстоянии от поверхности барабана в зависимости от выбора технологических параметров, что позволяет выявить оптимальные режимы работы установки разливки.

### **Степень достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов доказывается:

1) применением базовых положений равновесной и неравновесной термодинамики и физики;

2) проверяемой цепочкой логических и математических выводов, сделанных из этих положений;

3) применением современных численных алгоритмов, обеспечивающих устойчивость и сходимость решений;

4) открытым кодом компьютерных программ, реализующих разработанные алгоритмы;

5) согласованностью результатов проведенных расчетов с многочисленными экспериментальными и расчетными результатами, опубликованными другими авторами;

5) согласованностью результатов проведенных расчетов с результатами лабораторных и промышленных экспериментов, выполненных при участии автора.

**Апробация работы.** Материалы диссертации представлены, в том числе, на:

1. XIX Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Аша, 2024).

2. IV Международной школе-конференции «Перспективные высокоэнтропийные материалы» (Черноголовка, 2022).

3. IX Международной конференции «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, 2022).

4. Семинаре «Phase Transition in External Fields» (Лондон, 2022).

5. III Международной школе-конференции «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов» (Екатеринбург, 2021).

6. Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых (Екатеринбург, 2020).

7. XV международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». (Челябинск, 2013).

8. Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Астрахань, 2012).

9. Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011).

10. Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново 2010).

11. X международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 1998).

12. IX Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Челябинск, 1998).

#### **Личный вклад автора**

Основной объем работы выполнен автором самостоятельно. Автор самостоятельно развил теорию роста зародышей новой фазы в многокомпонентных растворах, применив вариационные принципы термодинамики и создав в этой области новое научное направление, позволяющее описывать процессы роста зародышей новой фазы при отсутствии локального равновесия. Полученный метод применен автором для изучения процессов кристаллизации в многокомпонентных твердых растворах и переохлажденных расплавах, а также к процессу роста кристаллов при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах. Автором самостоятельно разработан комплекс программ и проведены практические расчеты роста кристаллов в различных системах. Результаты расчета сопоставлены автором с экспериментальными данными. Выявлены закономерности протекания процессов роста кристаллов в многокомпонентных расплавах с учетом влияния локально-неравновесных эффектов у поверхности раздела фаз. Обсуждение результатов проведено совместно с научным консультантом и соавторами публикаций.

**Публикация результатов работы.** Основное содержание диссертации изложено в 40 публикациях, из них 18 в изданиях, входящих в перечень ВАК или индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Разработанные комплексы программ имеют 2 свидетельства об официальной регистрации.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 214 наименований, 4 приложений и содержит 190 страниц текста, 30 рисунков и 11 таблиц.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** отражена актуальность развития общей теории роста зародышей новой фазы в растворах с учетом взаимного влияния тепловых, диффузионных и химических процессов при возможном отсутствии локального равновесия у поверхности растущего зародыша. Определены цели и задачи, научная и практическая новизна проводимых исследований.

**В первой главе** проведен анализ литературы о последних исследованиях в данной области. В последнее время теория роста зародышей новой фазы в растворах подвергается существенному пересмотру. Физико-химические исследования получения новых материалов выявили закономерности роста, не укладывающиеся в рамки традиционного описания таких систем. Закономерности роста зародышей часто определяются неравновесными эффектами, часть которых не может быть описана классическими методами неравновесной термодинамики.

Общие теоретические проблемы усложняют практические исследования различных процессов. Одним из таких примеров является изучение кристаллизации сильно переохлаждённых многокомпонентных металлических расплавов, вызывающее активный интерес в связи с разработкой и освоением получения аморфных и нанокристаллических металлов. В переохлажденных расплавах рост новой фазы происходит со столь высокой скоростью, что фронт кристаллизации захватывает элементы примеси, поэтому

скорости диффузионных потоков лишь частично определяют закономерности перемещения фазовой границы. Базовый принцип локального равновесия у поверхности растущего зародыша не выполняется и, следовательно, невозможно использовать классические методы линейной неравновесной термодинамики для описания таких задач.

В настоящее время вырабатываются новые подходы к исследованию роста кристаллов в таких системах. В частности, разработана теория захвата примеси, позволяющая описывать процессы на границе растущего кристалла при отклонении от локального равновесия; развивается теория фазового поля, предлагающая новый подход к описанию выделенного переходного слоя на границе раздела фаз. Однако проблема общего описания таких систем все еще далека от завершения.

Последовательное описание системы растущий зародыш – исходный раствор может быть построено на общем описании системы методами неравновесной термодинамики. Такой подход позволяет учесть взаимосвязанное протекание тепловых и диффузионных процессов в фазе зародыша и раствора, а также учесть влияние неравновесных эффектов на границе

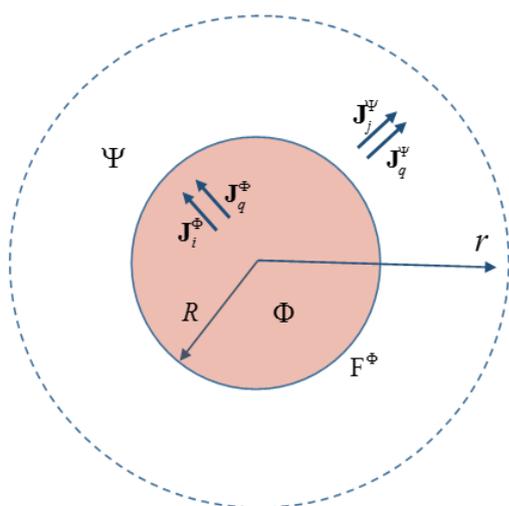


Рисунок 1. Схематическое изображение системы зародыш – исходный раствор

раздела фаз. Для учета таких эффектов должен быть разработан новый метод, позволяющий найти общее решение задачи.

**Во второй главе** разработан новый подход описания роста зародышей с учетом возможного отклонения от локального равновесия у их поверхности. В рамках проведенного исследования изучен процесс роста отдельного зародыша (Рисунок 1) в многокомпонентном



ва температуры. Принимая допущение о линейности связи этих величин, можно преобразовать эти выражения в обычные уравнения диффузии и теплопроводности.

С описанием процессов на границе раздела фаз дело обстоит существенно сложнее. Показано, что интенсивность производства энтропии здесь может быть записана в виде

$$\sigma^F = \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T}, \quad (5)$$

где величина  $I_i$  является мольной скоростью образования продукта  $\aleph_i^\Phi$  на единице площади поверхности раздела фаз,  $A_i$  – сродство  $i$ -ой химической реакции на границе зародыш – раствор. Однако при условии отклонения от локального равновесия зависимость сил и потоков нельзя считать линейной. Методы линейной неравновесной термодинамики становятся неприменимыми. Задача не имеет адекватного решения в рамках описываемого подхода. Поэтому для общего решения задачи был применен новый вариационный подход.

Одним из известных вариационных принципов неравновесной термодинамики является принцип минимального производства энтропии. Однако непосредственное применение этого принципа к рассматриваемой нами системе приводит к весьма неудобным для использования уравнениям. Поэтому мы сконструировали на основе этого "локального" (по времени) принципа "глобальный" принцип минимального производства энтропии. Мы считаем, что минимальным должно быть не производство энтропии в данный момент времени, а суммарное производство энтропии за фиксированный промежуток времени, т.е. минимальным должен быть функционал

$$\Pi_{[t_1, t_2]} = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt, \text{ где } P(t) \text{ – производство энтропии в момент времени } t.$$

Функция  $P(t)$  зависит от многих величин, в том числе от интересующей

нас функции  $R(t)$  – радиуса растущей частицы новой фазы. Рассматривая функционал  $\Pi_{[t_1, t_2]}(R) = \int_{t_1}^{t_2} P(t, R, \dot{R}) dt$ , где  $\dot{R} = \frac{dR}{dt}$ , можно определить, при какой функции  $R(t)$  он будет минимальным. Функционал  $\Pi_{[t_1, t_2]}(R)$  будет достигать минимума, если подынтегральная функция  $P(t, R, \dot{R})$  будет решением уравнения Эйлера–Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (6)$$

Учитывая сферическую симметрию рассматриваемой системы и последовательно преобразуя уравнения (5) и (6), мы получили следующее выражение для границы раздела фаз

$$R^2 \left[ -\frac{1}{T^{\Phi 2}} J_q^\Phi \frac{\partial T^\Phi}{\partial r} + \frac{1}{T^{\Psi 2}} J_q^\Psi \frac{\partial T^\Psi}{\partial r} - \frac{1}{T(R)} \left( \sum_{j=1}^n J_i^\Phi \left[ \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} \right]_T - \sum_{j=1}^m J_j^\Psi \left[ \frac{\partial \mu_j^\Psi}{\partial r} \right]_T \right) \right]_{r=R} + \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right)_{r=R} = \frac{d}{dt} \left( R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T(R)} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right), \quad (7)$$

где  $r$  – расстояние от текущей точки до центра системы. Полученное выражение учитывает нелинейные эффекты связи мольной скорости образования продуктов  $I_i$  на поверхности зародыша со скоростью его роста  $\dot{R}$ . Влияние нелинейных эффектов усиливается при отклонении концентраций компонентов у поверхности зародыша от локально равновесных.

В диссертации показано, что при выполнении условия локального равновесия выражение (7) принимает упрощенный вид

$$R^2 \left[ -\frac{1}{T^{\Phi 2}} J_q^\Phi \frac{\partial T^\Phi}{\partial r} + \frac{1}{T^{\Psi 2}} J_q^\Psi \frac{\partial T^\Psi}{\partial r} - \frac{1}{T(R)} \left( \sum_{j=1}^n J_i^\Phi \left[ \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} \right]_T - \sum_{j=1}^m J_j^\Psi \left[ \frac{\partial \mu_j^\Psi}{\partial r} \right]_T \right) \right]_{r=R} + \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right)_{r=R} = 0. \quad (8)$$

Формулы (7) и (8) отличаются нестационарными членами, характеризующими отклонение от локального равновесия у поверхности раздела фаз.

Полученные результаты сопоставлены с выражениями, полученными другими исследователями. Выражения, полученные в рамках теории локального неравновесия, отличаются от уравнений (7) и (8). Между тем они также включают нестационарные члены, которые характеризуют локально-неравновесные эффекты.

Таким образом, на основе вариационного подхода сформулированы общие положения новой теории роста частиц новой фазы в растворах. Разработанный подход позволил применить метод неравновесной термодинамики для системы растущий зародыш – многокомпонентный раствор в нелинейном случае. Разработанный подход является обобщением, включающим в качестве частного случая линейную задачу роста зародыша при локальном равновесии на его поверхности.

**В третьей главе** рассмотрены практические приложения разработанной теории для двух наиболее характерных типов задач: рост кристаллов из твердого раствора и из эвтектического расплава. Рассмотренные задачи представляют собой два ключевых механизма роста зародышей с точки зрения процессов, протекающих на границе раздела фаз. В обоих случаях рассматривалось влияние локально-неравновесных эффектов на рост кристаллов.

*Рост кристаллов из твердого многокомпонентного раствора* характеризуется переходом атомов из исходного твердого раствора в кристалл через фазовую границу. При этом кристалл может иметь нестехиометрический состав. Переход атомов через фазовую границу можно представить в виде частного случая системы уравнений (1):

$$\mathfrak{R}_i^\Psi \longrightarrow \mathfrak{N}_i^\Phi, \quad i = 1, \dots, n. \quad (9)$$

Преобразуя выражение (7) применительно к этому частному случаю, получили выражения мольной скорости образования продукта  $\mathfrak{N}_i^\Phi$  на едини-

це площади поверхности раздела фаз для случая роста кристалла при условии локального равновесия и при отклонении от локального равновесия:

Условие локального равновесия выполняется ( $A_i = 0$ )      Условие локального равновесия на границе раздела фаз не выполняется ( $A_i \neq 0$ )

$$I_i = \left( \frac{J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}}{\frac{\partial A_i}{\partial r}} \right)_{r=R}, \quad I_i = \left( \frac{\left( J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{dA_i}{dt}}{\frac{\partial A_i}{\partial r}} \right)_{r=R}, \quad (10)$$

где  $c_i^\Phi$  – концентрация  $i$ -ого компонента в зародыше,  $\rho^\Phi$  – плотность зародыша,  $M$  – молекулярная масса соответствующего компонента.

Из полученных выражений (10) видно, что член  $c_i^\Phi \frac{\rho^\Phi}{M_{\aleph_i^\Phi}} \frac{dA_i}{dt}$  характеризует влияние локально-неравновесных эффектов (в нашем случае, эффектов «захвата примеси») на скорость образования продукта  $\aleph_i^\Phi$ . При соблюдении условий локального равновесия ( $A_i = 0$ ) этот член обращается в ноль, а приведенные выше выражения приобретают форму обычных балансовых уравнений, которые могут быть получены методами стандартной линейной неравновесной термодинамики.

Полученные уравнения (10) применены к описанию роста кристаллов при отжиге аморфных лент сплавов типа Finemet. Изучался сплав состава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ . При нагреве аморфной ленты происходит зарождение кристаллов  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ . При росте зародышей кристаллов в указанном сплаве концентрации компонентов на его поверхности отклоняются от условий равновесия.

Учитывая выражение для скорости роста кристалла  $\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho^\Phi} \sum_{i=1}^n M_{\aleph_i^\Phi} I_i$ ,

а также используя ряд обоснованных упрощений, приведенных в диссертации, получили

$$\frac{dR}{dt} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{2\rho^\Psi D_i^\Psi}{\rho^\Phi} \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{R - R^V} \right] + \sum_{i=1}^n \left[ c_i^\Phi D_i^\Psi \left( \frac{1}{R} + \frac{c_{iF}^\Psi - c_{iM}^\Psi}{R - R^V} \right) \right], \quad (11)$$

где  $D_i^\Psi$  – коэффициент диффузии  $i$ -ого компонента,  $c_{iF}^\Psi$  – концентрация  $i$ -ого компонента у поверхности зародыша,  $c_{iM}^\Psi$  – средняя концентрация компонента в растворе на значительном расстоянии  $R^V$  от центра зародыша.

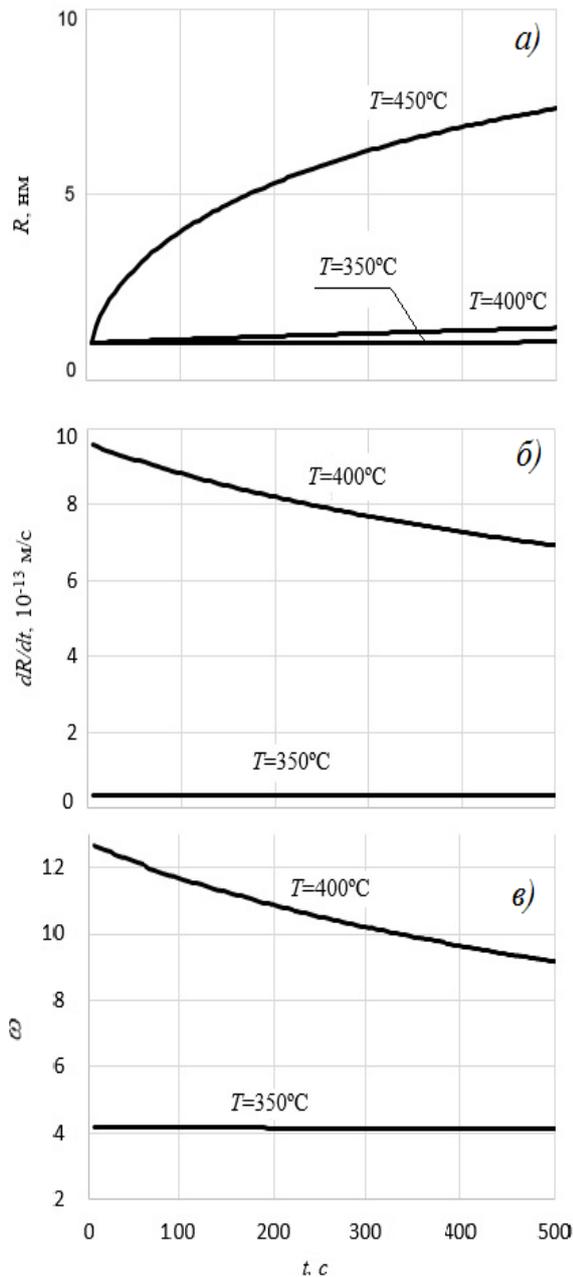


Рисунок 2. Изменение радиуса  $R$  (а), скорости роста  $dR/dt$  (б) и коэффициента  $\omega$  (в) в зависимости от времени  $t$  при различных значениях температуры  $T$

понтента в растворе на значительном расстоянии  $R^V$  от центра зародыша.

На рисунке 2 отображены результаты расчетов отжига аморфного сплава при различных температурах. Как видно из графика, при температуре  $350^\circ\text{C}$  рост кристаллов новой фазы практически не происходит. При температурах  $400^\circ\text{C}$ – $450^\circ\text{C}$  начинается активный рост кристаллов. При температуре  $450^\circ\text{C}$  наблюдается резкое изменение скорости роста зародыша.

Для оценки закономерностей роста ввели дополнительный коэффициент  $\omega$ , равный отношению выражения (11) к этому же выражению с нулевым вторым членом, отражающим локально-неравновесные эффекты. Коэффициент  $\omega$  показывает, во сколько раз реальная скорость роста превышает скорость роста, рассчитанную по обычной «равновесной» формуле. Как видно

из графика, при температуре 350°C диффузионный рост и эффекты, связанные с захватом примеси, примерно одинаково влияют на скорость роста. При увеличении температуры отжига ситуация резко меняется. На первом этапе роста ключевое влияние оказывают эффекты захвата примеси, но со временем их влияние уменьшается.

Таким образом, применение полученной теории к практической системе позволило изучить закономерности роста кристаллов при отжиге аморфных лент, а также оценить влияние эффектов захвата примеси на рост кристаллов.

*Рост кристаллов из многокомпонентного эвтектического расплава* описан на примере модельного случая кристаллизации двухкомпонентной эвтектической системы компонентов А и В. Пусть в системе возможно выделение кристаллов чистого компонента А и химического соединения  $A_{n_A} B_{n_B}$  ( $n_A$  и  $n_B$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты), которое мы будем обозначать символом  $Z^E$ . Символ Е будет указывать на соблюдение локального равновесия при росте кристаллов. Процесс роста кристаллов А и  $Z^E$  при переохлаждении расплава можно продемонстрировать на основе диаграммы состояния рассматриваемой эвтектической системы. На рисунке 3 изображен участок эвтектической диаграммы с эвтектической точкой О. Линии  $A_L O$  и  $Z_L O$  соответствуют равновесию между расплавом и компонентами А и  $Z^E$  соответственно. При моментальном переохлаждении расплава эвтектического состава до температуры  $T_1$  в расплаве могут образовываться зародыши состава А и  $Z^E$ . При этом у поверхности зародыша устанавливается некоторая концентрация  $c_2$  компонента В, близкая к равновесной. Таким образом, линии равновесия могут быть продолжены в область низких температур.

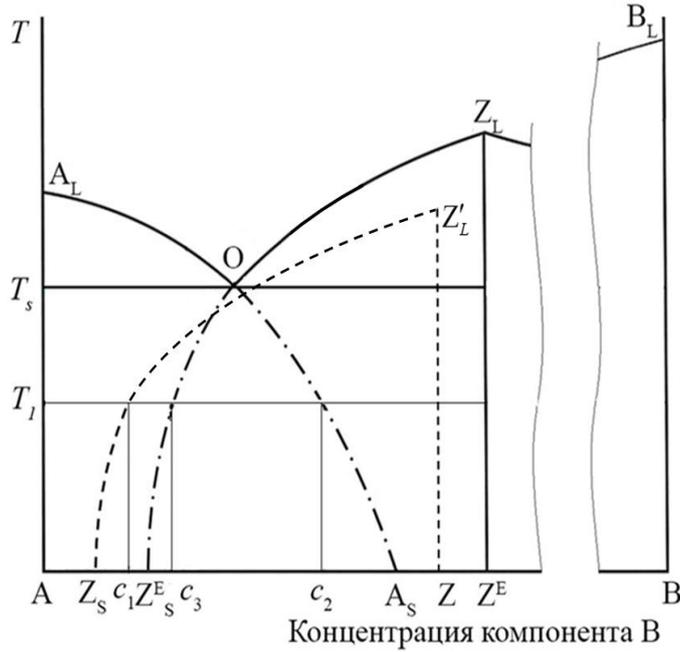


Рисунок 3. Модельная диаграмма состояния переохлажденной эвтектической системы

Отклонение концентрации компонента В в зародыше может происходить при сильном переохлаждении расплава за счет высокой скорости роста зародыша, когда фронт кристаллизации захватывает исходную фазу.

Следуя развиваемой логике, выражение (7) переписано для случая роста локально-неравновесного зародыша фазы из эвтектического расплава

$$I_Z = - \left( \frac{J_A^\Psi}{M_A x_A^\Psi} - \frac{J_B^\Psi}{M_B x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} \Big/ \left( \frac{n_A}{x_A^\Psi} - \frac{n_B}{x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_Z} \frac{dx_A^\Psi}{dt} \Big/ \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r}, \quad (12)$$

где  $x^\Psi$  – мольная доля соответствующего компонента у поверхности зародыша. Второе слагаемое отражает вклад нелинейных эффектов, связанных с отклонением от локального равновесия у поверхности растущего зародыша. В случае когда условия у поверхности зародыша приближаются к локальному равновесию, второе слагаемое, отражающее нелинейные эффекты на по поверхности зародыша, стремится к нулю. Соответственно выражение (12) для таких условий запишется в виде

$$I_Z^E = - \left( \frac{J_A^\Psi}{M_A x_A^\Psi} - \frac{J_B^\Psi}{M_B x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} \Big/ \left( \frac{n_A}{x_A^\Psi} - \frac{n_B}{x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r}. \quad (13)$$

Теперь допустим, что при сильном переохлаждении расплава начали образовываться не только зародыши  $Z^E$ , но и более богатые компонентом А локально-неравновесные зародыши Z. Концентрации компонентов у поверхности такого зародыша соответствуют некоторой линии  $Z'_L Z_s$  (Рисунок 3).

Отклонение концентрации компонента В в зародыше мо-

Приведенное описание закономерностей роста кристаллов в эвтектической системе позволило сделать расчеты аналогов линий равновесия в области низких температур. Выбрана хорошо изученная эвтектическая система Fe-B, являющаяся основой для получения ряда аморфных сплавов на основе железа. При обычном охлаждении расплава эвтектического состава в системе образуются фазы Fe и Fe<sub>2</sub>B. При скоростном охлаждении ниже температуры 1387 К наряду с этими фазами образуются и метастабильные

кристаллы Fe<sub>3</sub>B.

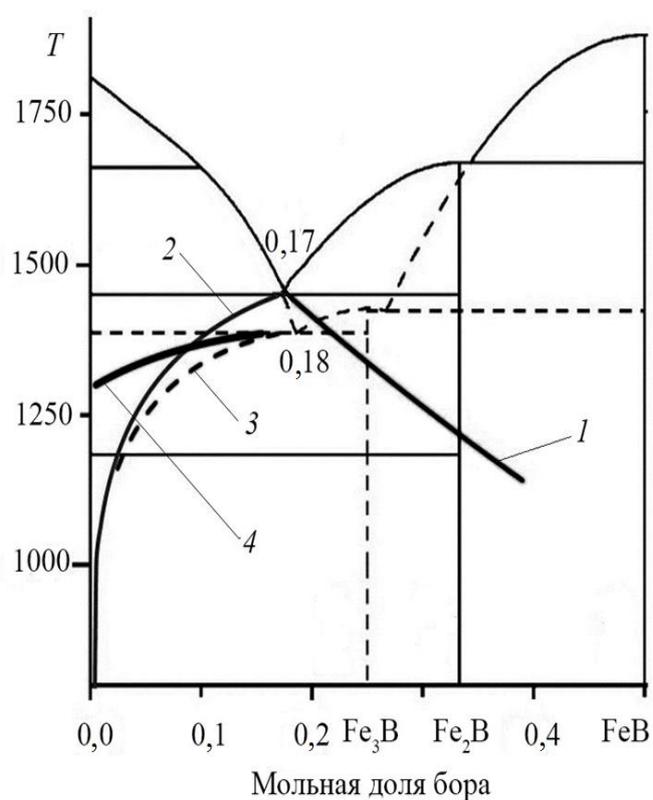


Рисунок 4. Модельная диаграмма состояния системы Fe-B

Результаты вычислений приведены на диаграмме Fe-B (Рисунок 4). Для фаз Fe и Fe<sub>2</sub>B использовалась методика, построенная на допущении о независимости от температуры стандартной удельной энтропии  $\Delta s^0$  и энтальпии  $\Delta h^0$  при образовании кристаллов. Рассчитаны линия 1 (Fe) и линия 2 (Fe<sub>2</sub>B), являющиеся продолжением соответствующих линий равновесия в область низких температур.

Для зародышей Fe<sub>3</sub>B построили соответствующую локально-неравновесную линию на диаграмме состояния, учитывающую отклонения от равновесия. Для этого разработан новый метод. Уравнения (12) и (13) позволили для компонентов Fe и B сопоставить изменения концентрации на поверхности растущего кристалла с концентрациями компонентов на линии равновесия при условии локального равновесия  $X^E$  и при отклонении от локального равновесия  $X$

$$\frac{X_B^E - X_B}{X_B^E - x_{BM}^\Psi} = 2 \frac{v^\Psi M_B}{M_N} \rho^\Phi \frac{n_{Fe} X_B - n_B X_{Fe}}{M_B X_B + M_{Fe} X_{Fe}} \frac{1}{x_{FeM}^\Psi - X_{Fe}}, \quad (14)$$

$v^\Psi$  – удельный молярный объем расплава,  $x_M^\Psi$  – средняя мольная доля компонента в расплаве.

Полученное выражение позволило рассчитать для фазы Fe<sub>3</sub>V продолжение линии равновесия в область низких температур (линия 3), а также, определив отклонение от равновесия, построить локально-неравновесную линию 4. Эффект отклонения линии Fe<sub>3</sub>V от равновесных значений определяется повышенной скоростью роста кристаллов.

Разработанная диаграмма позволила провести **моделирование кристаллизации переохлажденного расплава Fe–V**. Методика построения математической модели детально приведена в тексте диссертации. Обобщенная модель позволила, с одной стороны, рассчитать вероятности зарождения и скорости роста отдельных кристаллов Fe, Fe<sub>2</sub>V и Fe<sub>3</sub>V, а с другой стороны, рассчитать распределение кристаллов различных размеров в реальном времени протекания процессов. Тем самым была реализована макромодель протекания процесса кристаллизации расплава в объеме. Кроме того, модель позволила проследить закономерности роста каждого отдельного кристалла.

Полученная математическая модель включала следующие основные уравнения:

1. Уравнения интенсивности образования зародышей Fe, Fe<sub>2</sub>V и Fe<sub>3</sub>V:

$$J = N_0 p(q_{KP}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G(q_{KP})}{kT}\right), \quad (15)$$

где  $q_{KP}$  – число молекул в критическом зародыше (термин "молекулы" здесь применяется лишь для указания размера новой фазы, не подразумевая за этим молекулярного, ионного или какого-либо иного строения фазы),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\Delta G(q)$  – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша из  $q$  молекул,  $G_2$  – вторая производная

водная от  $\Delta G(q)$  для критического зародыша,  $p$  – вероятность присоединения частицы к поверхности критического зародыша,  $N_0$  – исходное число молекул в растворе.

2. Уравнения распределения частиц зародышей типа Fe, Fe<sub>2</sub>B и Fe<sub>3</sub>B по размерам:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (Nb)}{\partial q} = 0, \quad (16)$$

$$b_{Fe}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (17)$$

$$b_{Fe_2B}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (18)$$

$$b_{Fe_3B}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe}^E x_B^\Psi - n_B^E x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi RN_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_N}, \quad (19)$$

где  $N(t, q)$  – плотность распределения частиц данного вида по размерам,  $b$  – скорость их роста,  $v$  – удельный объем зародыша,  $D$  – коэффициент диффузии,  $N_A$  – число Авогадро.

3. Уравнения балансов компонентов системы:

$$N_{Fe}^l(t) = N_{ucx} (1 - c^0) - \int_{q_{ГFe}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - n_{Fe}^E \int_{q_{ГFe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_{Fe} \int_{q_{ГFe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (20)$$

$$N_B^l(t) = N_{ucx} c^0 - n_B^E \int_{q_{ГFe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{ГFe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (21)$$

где  $N_{ucx}$  – исходное количество молекул,  $N_{Fe}^l$  и  $N_B^l$  – оставшееся их количество.

Расчеты проводили для расплава эвтектического состава Fe<sub>83</sub>B<sub>17</sub> (Рисунок 5). Уравнения математической модели решали с использованием разностных методов по неявным разностным схемам. Для решения уравнений разработан комплекс программ на языке C++. Расчет показал, что при ох-

лаждении в интервале температур 1100–1200 К интенсивность образования зародышей фазы  $Fe_3B$  низкая (Рисунок 5а).

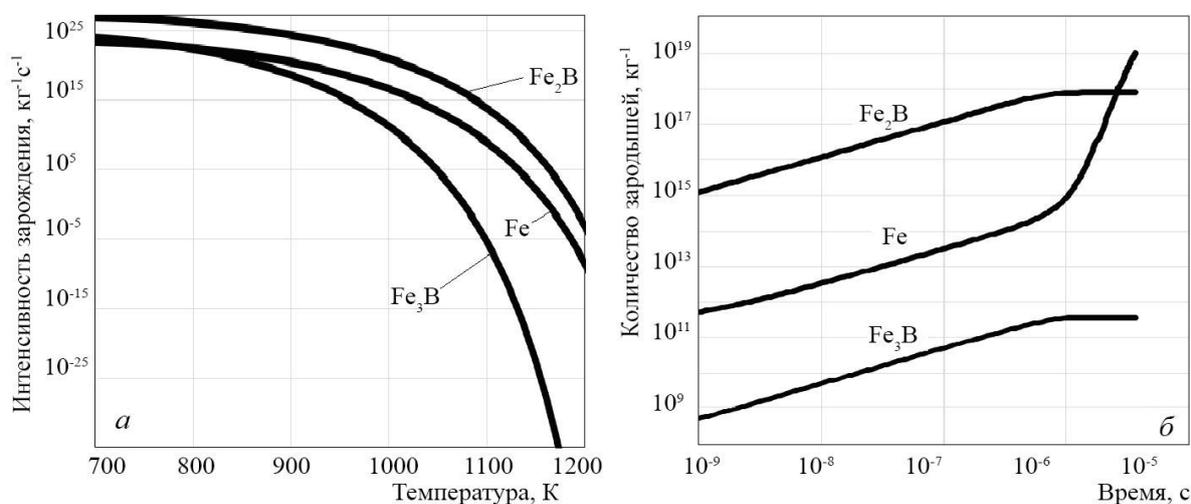


Рисунок 5. Изменение интенсивности образования зародышей в зависимости от температуры (а); изменение количества зародышей от времени протекания процесса при температуре 900К (б)

В этом температурном интервале преобладает образование и рост зародышей фаз  $Fe$  и  $Fe_2B$  (Рисунок 5б). При небольшом переохлаждении ниже эвтектической точки 1387 К для роста зародышей  $Fe_3B$  недостаточно атомов бора. При дальнейшем охлаждении расплава в интервале температуры 1000 – 1100 К интенсивность зарождения кристаллов  $Fe_3B$  быстро растет. При более глубоких переохлаждениях интенсивность зарождения фазы состава  $Fe_3B$  приближается к интенсивности зарождения фазы  $Fe$  и  $Fe_2B$ .

Дополнительно проводились расчеты (Рисунок 6) скорости роста  $\dot{R}$  кристаллов каждой из фаз  $Fe$  (1),  $Fe_2B$  (2) и  $Fe_3B$  (3) в широком интервале переохлаждений ниже температуры эвтектической точки  $T_{ЭВ1} = 1452$  К для фаз  $Fe$  и  $Fe_2B$ , а также ниже температуры метастабильной эвтектики  $T_{ЭВ2} = 1387$  К для фазы  $Fe_3B$ . При переохлаждении ниже эвтектической температуры  $T_{ЭВ1} = 1452$  К растут кристаллы железа и  $Fe_2B$ . При переохлаждении ниже температуры  $T_{ЭВ2} = 1387$  К начинается рост метастабильной фазы  $Fe_3B$ . Значительное влияние на рост фазы  $Fe_3B$  оказывают эффекты

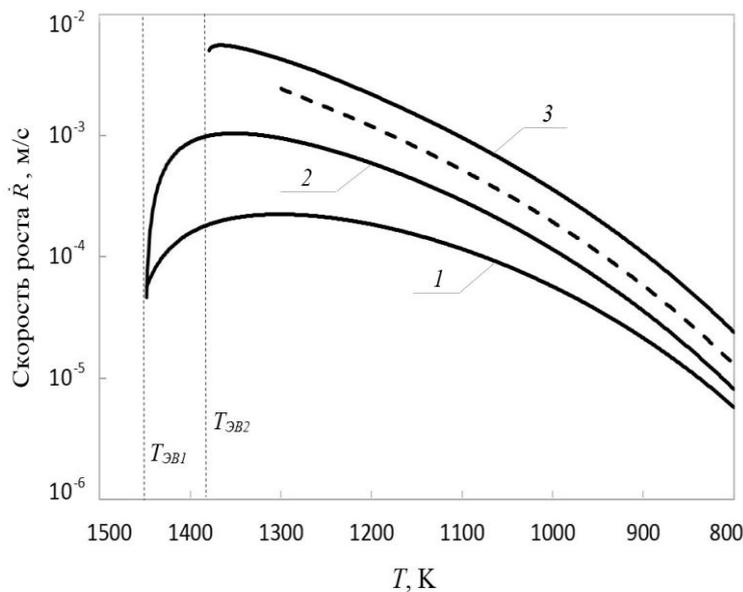


Рисунок 6. Изменение скорости роста  $\dot{R}$  кристаллов Fe (1),  $\text{Fe}_2\text{B}$  (2) и  $\text{Fe}_3\text{B}$  (3) в зависимости от температуры  $T$ . Пунктирной линией изображены результаты расчета методом ЛКТ для кристаллов  $\text{Fe}_3\text{B}$

«захвата примеси», обусловленные высокой скоростью роста кристаллов этой фазы

Для проверки полученных результатов дополнительно проведены расчеты (пунктирная линия на рисунке б) при помощи известной ЛКТ-модели (Lipton-Kurz-Trivedi). Расчеты обоими методами демонстрируют

схожие результаты. Между тем, разработанный нами метод имеет преимущества, обусловленные обобщенным описанием системы зародыш–расплав методами неравновесной термодинамики с учетом влияния локально-неравновесных эффектов на рост.

Разработанная теория позволила провести расчеты протекания процессов кристаллизации при реальном технологическом процессе получения аморфной ленты на медном вращающемся барабане. На Рисунке 7а представлена схема установки разлива. Металлический сплав нагревается в печи сопротивления 1. Полученный расплав 2 из тигля разливается на медный вращающийся барабан 4. Барабан вращается с высокой скоростью, что обеспечивает сверхскоростной режим охлаждения формирующейся ленты 3. В результате получается лента малой толщины. Для описания протекающих при этом процессов математическая модель (15–21) дополнена уравнениями, описывающими процесс охлаждения расплава на барабане. Распределение температуры в каждом микрообъеме расплава и слое барабана определяется временем и координатой  $r$  (Рисунок 7б). Точку пе-

ресечения оси  $r$  с поверхностью барабана обозначили  $l_1$ , а точку пересечения оси  $r$  с внешней поверхностью ленты –  $l_2$ .

Для описания распределения температуры в ленте и барабане использовали уравнения теплопроводности в цилиндрической системе координат.

- Уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad 0 < r < l_1, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad l_1 < r < l_2. \quad (22)$$

- Граничные условия:

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+0}, \quad -\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+l_2-0} = \sigma (T_5^4 - T_{\text{ПОВ}}^4), \quad \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (23)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – температуропроводности материалов барабана и расплава,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – их теплопроводности,  $\sigma$  – постоянная Стефана - Больцмана,  $T_5$  –

температура поверхности ленты,  $T_{\text{пов}}$  – температура некоторой удаленной поверхности цеха.

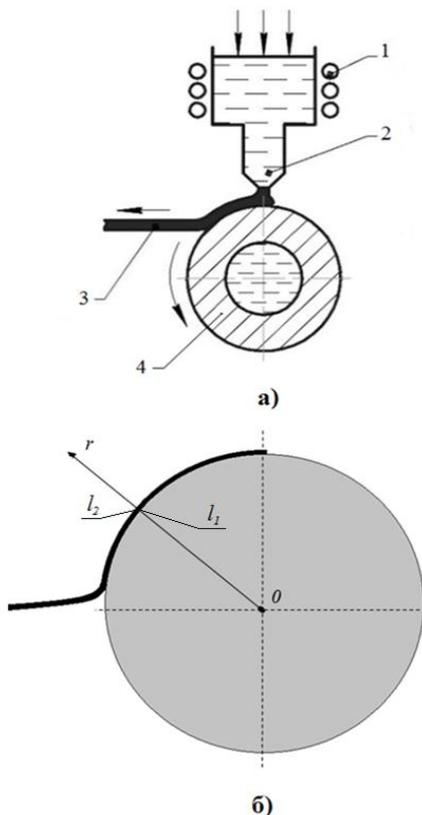


Рисунок 7. а) схема установки разливки аморфной ленты, б) схема барабана и ленты

Обобщенная математическая модель (15–23) решалась при помощи численных методов. Для решения уравнений разработан комплекс программ на языке C++. Расчеты проводились применительно к процессу получения аморфной ленты на медном вращающемся барабане. В качестве предмета исследования выбраны характеристики установки разливки ленты типа «Сириус» на Ашинском металлургическом заводе. Рассматривалась разливка сплава марки 1СР (химический состав в мольных долях: Fe – 79,88%, В – 15,40%, Si – 4,40%, С – 0.32%).

Проведенные расчеты позволили оценить условия, при которых расплав переходит в аморфное состояние. Для этого использовался критерий степени кристалличности  $P = N_{KP} / N_0$ , где  $N_{KP}$  – количество в выделенном

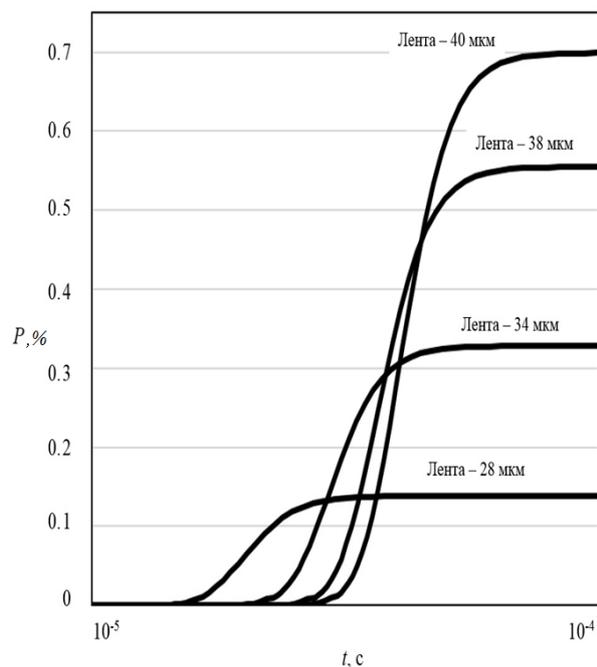


Рисунок 8. Изменение доли кристаллов  $P$ , % в ленте в зависимости от времени для лент различной толщины

микрообъеме молекул, которые после переохлаждения расплава перешли в образовавшиеся кристаллы;  $N_0$  – исходное количество молекул в выбранном микрообъеме. Таким образом, в случае, если после охлаждения расплав закристаллизовался полностью,  $P = 1$ ; а если не образовалось ни одного зародыша,  $P = 0$ ; полученная лента аморфна.

Расчеты проводились для лент толщиной 28, 34, 38 и 40 мкм (Рисунок 8). Для сравнения закономерностей протекания процессов кристаллизации изучался медленно охлаждаемый слой ленты (слой на расстоянии 90% толщины ленты, отмеренной от поверхности барабана). На Рисунке 8 представлен график изменения доли кристаллов  $P$  в ленте в зависимости от времени. Как видно из графика, доля кристаллов в ленте толщиной 28 мкм более чем в 5 раз меньше, чем ленте толщиной 40 мкм. Таким образом, изменения технологического процесса, направленные на уменьшение толщины ленты, являются важным фактором, влияющим на уменьшение доли кристаллов во внешних слоях ленты.

Результаты расчета сопоставлялись с экспериментальными результатами. В рамках эксперимента проведена разливка сплава марки 1СР. Для исследования отобраны четыре участка ленты толщиной 28, 34, 38, 40 мкм. Для оценки степени аморфности полученных образцов проводили рентге-

ноструктурный анализ лент. Исследование проводили на рентгеноструктурном дифрактометре RIGAKU Ultima IV. Экспериментальное исследование нескольких образцов показало, что на уровне ошибки прибора все образцы рентгеноаморфны. Возможно в них присутствуют кристаллы, но их размеры столь незначительны, что они не могут быть выявлены при рентгеноструктурном анализе. При этом преимуществом разработанной математической модели является возможность оценить степень кристалличности получаемого материала расчетным методом.

Для проверки полученных результатов также проводились калориметрические исследования образцов на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx. Обработка полученных результатов позволила сопоставить теплоты кристаллизации каждого из образцов. На графике 9 изображены полученные зависимости теплового эффекта от температуры для лент различной толщины. Энтальпия кристаллизации зависит от доли кристаллов в образце. Поэтому соотношение тепловых эффектов между кривыми позволяет оценить изменение теплового эффекта при увеличении толщины ленты.

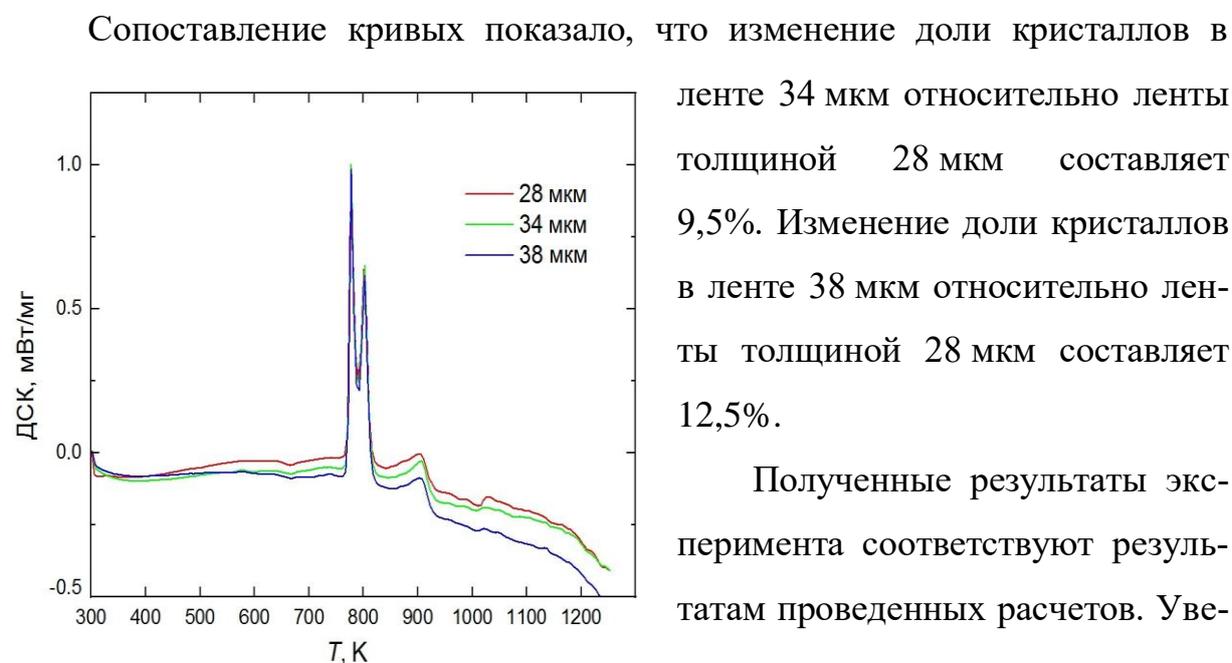


Рисунок 9. Калориметрический анализ лент различной толщины

Полученные результаты эксперимента соответствуют результатам проведенных расчетов. Увеличение доли кристаллов в ленте толщиной 34 мкм по сравнению с

лентой толщиной 28 мкм составило около 14%. Таким образом, разработанная математическая модель позволяет прогнозировать закономерности протекания процессов кристаллизации в переохлажденном расплаве.

**В четвертой главе** рассмотрены системы, в которой наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдаются процессы, связанные с перемещением вакансий. Изучение указанных процессов является важной задачей, к примеру, при исследовании протекания процессов в многокомпонентных металлических оксидах. В таких системах важное влияние на диффузионные процессы оказывают перемещения анионных вакансий.

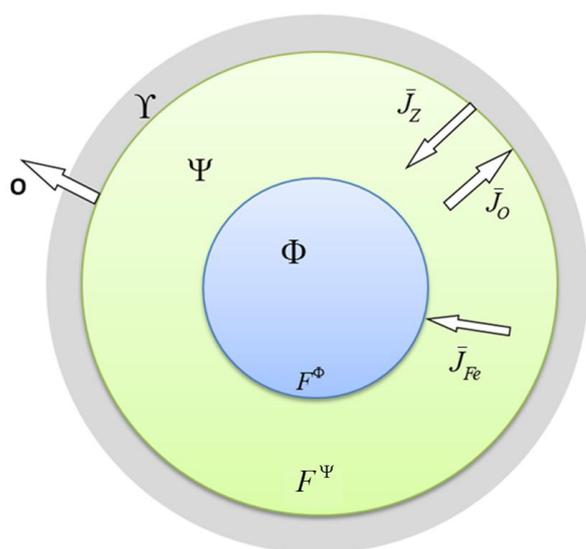


Рисунок 10. Схематическое изображение объектов модели

Термодинамическое описание таких систем требует особого подхода, поскольку энергия системы должна учитывать влияние дополнительного фактора, обусловленного наличием вакансий. С точки зрения практических исследований решение задачи имеет важное значение для изучения кристаллизации при карботермическом твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах.

На основе полученной теории разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать протекание процессов роста новой фазы (железа) в многокомпонентной системе оксидов (железа, кремния и прочих элементов), учитывающая влияние тепловых и диффузионных процессов, а также процессов перемещения вакансий.

Процесс роста частицы металла схематически представлен на Рисунке 10. Рассматриваемая система для упрощения считалась сферически симметричной. В исходной многокомпонентной оксидной фазе  $\Psi$  (кусоч

руды – дунита) растет зародыш фазы  $\Phi$  (кристалл металла – железа). Фазы  $\Psi$  и  $\Phi$  разделены фазовой границей  $F^\Phi$ . Рост фазы  $\Phi$  происходит за счет диффузионного потока металла  $J_{Fe}$ . Наличие вакансий увеличивает скорость диффузии атомов металла, что создает возможность образования кристаллов металла в даже исходной твердой фазе. Для оценки влияния восстановительной среды на рост отдельного зародыша считали, что имеется фаза  $\Upsilon$  – фаза восстановителя, отделенная от фазы  $\Psi$  сплошной неподвижной границей раздела фаз  $F^\Psi$ . Обмен массой с фазой  $\Upsilon$  определяется диффузионным потоком кислорода  $\bar{J}_O$ . Кроме того, учитывалось изменение количества вакансий  $Z$  в системе и поток вакансий  $\bar{J}_Z$ . Для общности рассматривали исходную систему, состоящую из  $k$  компонентов с массами  $m_1, \dots, m_k$ . Считали, что в исходной фазе имеется  $Z$  вакансий. Свободная энергия Гиббса системы  $G = G(T, P, m_1, \dots, m_k, Z)$  является функцией температуры  $T$ , давления  $P$ , масс компонентов  $m_1, \dots, m_k$  и количества вакансий  $Z$ . Поэтому можно записать

$$dg = -sdT + vdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dc_i + g_z dz. \quad (24)$$

где  $s$  и  $v$  – соответственно удельные энтропия и объем,  $\mu_i$  и  $c_i$  – химический потенциал и концентрация  $i$ -ого компонента,  $z$  – удельное количество вакансий,  $g_z = \partial G / \partial Z$  – парциальная свободная энергия Гиббса, обусловленная наличием вакансий в исходной системе. Полученный подход позволил провести последовательное описание рассматриваемой системы. Для фазы  $\Psi$  получены локальные уравнения баланса внутренней энергии, вакансий и энтропии. Далее на их основе записаны глобальные физико-химические уравнения системы зародыш – исходная фаза. Впервые получено общее выражение производства энтропии, комплексно учитывающее тепловые, диффузионные и вакансионные процессы для такой системы

$$\frac{dS}{dt} = \int_{V^s} \sigma dV - \int_{F^\Phi} \frac{I_{Fe}^\Phi A_{Fe}^\Phi}{T} dF - \int_{F^\Psi} \frac{1}{T} (I_O^\Psi A_O^\Psi + I_Z^\Psi A_Z^\Psi) dF. \quad (25)$$

где  $\sigma = \bar{J}_q \text{grad} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i [\text{grad} \mu_i]_T - \frac{1}{T} \bar{J}_Z [\text{grad} g_Z]_T$ ;  $I_{Fe}^\Phi$  и  $I_O^\Psi$  – мольные скорости образования железа и кислорода на единице площади поверхностей  $F^\Phi$  и  $F^\Psi$ ,  $I_Z^\Psi$  – скорость образования вакансий на единице площади поверхности  $F^\Psi$ ,  $V^s$  – объем всей системы. Величины  $A$  являются средством процессов перехода компонентов и вакансий через соответствующие границы фаз. Выражение (25) позволило применить разработанный вариационный подход для описания роста кристаллов в рассматриваемой системе. Построена математическая модель и проведены расчеты роста кристаллов железа при нагреве руды.

Расчеты позволили оценить влияние вакансионных процессов на рост кристаллов. В частности, впервые из общих принципов описания системы получено выражение для коэффициента диффузии железа в руде, учитывающее перемещение вакансий. Полученные результаты расчета коэффициента диффузии в зависимости от температуры коррелируют с известными экспериментальными данными других авторов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана новая вариационная теория роста кристаллов в многокомпонентных металлических расплавах. Теория позволяет решать задачи нелинейной неравновесной термодинамики применительно к системе зародыш – многокомпонентный расплав. Применение теории позволяет комплексно исследовать тепловые и диффузионные процессы в исследуемой системе с учетом влияния локально-неравновесных эффектов на рост зародышей. При этом рост кристаллов при условии локального равновесия у поверхности зародыша является частным случаем полученной теории.

2. Разработанная теория применена к исследованию процессов кристаллизации многокомпонентных металлических расплавов. Получено описание процессов кристаллизации в твердых растворах и эвтектических расплавах. Получены общие теоретические зависимости, позволяющие оценить влияние эффектов захвата примеси на протекание процессов роста кристаллов.

3. Построены математические модели, разработан комплекс компьютерных программ и проведены практические исследования различных металлических систем для следующих важных случаев.

3.1. Разработана математическая модель роста кристаллов при отжиге аморфных лент. Проведены расчеты скорости роста частиц новой фазы, оценено влияние нелинейных эффектов, связанных с отклонением концентраций компонентов у поверхности растущего кристалла от равновесных значений. Развиваемый подход применен к расчету роста нанокристаллов  $\alpha$ -Fe(Si) при отжиге аморфного сплава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ . Результаты расчета сопоставлены с результатами эксперимента по первичной кристаллизации сплава.

3.2. Разработана математическая модель и проведены практические расчеты кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава. Математическая модель учитывает закономерности образования и роста кристаллов с учетом влияния эффекта «захвата примеси» в произвольном эвтектическом расплаве. Проведены расчеты для расплава состава  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ . Построен аналог равновесной диаграммы состояния для переохлажденного расплава Fe-B, учитывающий как равновесный рост кристаллов, так и рост кристаллов при условии отклонения от локального равновесия у их поверхности.

3.3. Исследован процесс затвердевания эвтектического расплава на медном барабане в соответствии с процессом получения аморфных лент на установке «Сириус» Ашинского металлургического завода. Проведен ком-

плексный анализ изменения температуры и степени кристаллизации получаемой ленты на различном расстоянии от поверхности барабана в зависимости от времени протекания процесса разлива. Изучены закономерности роста кристаллов Fe и Fe<sub>2</sub>B, а также метастабильных кристаллов Fe<sub>3</sub>B в различных слоях ленты. Результаты расчета проверены на основе эксперимента, проведены рентгеноструктурные и калориметрические исследования образцов ленты различной толщины. Разработанная методика предложена Ашинскому металлургическому заводу в качестве инструмента управления режимами получения аморфных материалов.

4. Рассмотрено дополнительное направление развития теории для описания физико-химических процессов в многокомпонентных расплавах. Произведено описание физико-химических процессов в многокомпонентных системах, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдаются процессы перемещения анионных вакансий. На основе полученной математической модели разработана методика определения коэффициента диффузии с учетом влияния перемещения вакансий, а также методика исследования процесса роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор благодарит профессоров д.т.н. Дрозина А.Д. и д.т.н. Рощина В.Е., а также сотрудников кафедры пирометаллургических и литейных технологий ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» за многолетнюю поддержку и обсуждение результатов работы.

**Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также статьи, проиндексированные международными системами Web of Science и Scopus**

1. Чуманов, В.И. Получение слоистых материалов методом электрошлакового переплава / В.И. Чуманов, М.В. Дудоров, Ю.Г. Кадочников // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2001. – № 8. – С. 33.
2. Гамов, П.А. Модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Металлы. – 2012. – № 6. – С. 101–106.
3. Гойхенберг, Ю.Н. Структура аморфизирующегося сплава 5БДСР, используемого для производства нанокристаллической ленты / Ю.Н. Гойхенберг, П.А. Гамов, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Металлургия». – 2012. – Т. 298. – №39. – С. 128–133.
4. Дрозин, А.Д. Математическая модель образования кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве эвтектического сплава / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин, П.А. Гамов, Л.Д. Менихес // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11. – С. 66–77.
5. Дудоров, М.В. Математическое описание кристаллизации методом виртуальных объемов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, П.А. Гамов, Л.Д. Менихес // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11. – С. 78–88.
6. Dudorov, M.V. Decomposition of crystal-growth equations in multicomponent melts / M.V. Dudorov // Journal of Crystal Growth. – 2014. – Vol. 396. – P. 45–49.
7. Drozin, A.D. Non-equilibrium crystallization of a eutectic alloy – mathematical model / A.D. Drozin, M.V. Dudorov, N.M. Yaparova // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946 MSF. – P. 417–422.
8. Дудоров, М.В. Моделирование роста кристаллов в многокомпонентных метастабильных сплавах. / Дудоров М.В., Рошин В.Е. // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. – 2019. – Т. 62. – №12. – С. 943–949.
9. Yaparova, N.M. Method for calculation the crystal growth in a multicomponent melt / N.M. Yaparova, M.V. Dudorov // AIP Conference Proceedings. –2019. – Vol. 2164. – No.1. – P. 110015.
10. Dudorov, M.V. Features of the Use of Equilibrium State Diagrams for Description of Crystal Growth from Metastable Melts / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, B.G. Plastinin // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – P. 622–627.
11. Dudorov, M.V. Thermodynamic Regularities of Nuclei Growth during Crystallization of Metastable Alloys / Dudorov M.V., Drozin A.D, Chernobrovin V.P. // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – P. 436–441.

12. Dudorov, M.V. Variation theory of crystal growth and its application for analysis of forming processes for metastable phases in overcooled metallic melts with eutectic composition / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, A.V. Stryukov, V. E. Roshchin // CIS Iron and Steel Review. – 2021. – Vol. 22. – P. 49–55.

13. Dudorov, M.V. Mathematical Model of Solidification of Melt with High-Speed Cooling / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, A.V. Stryukov, V.E. Roshchin // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2022. – Vol. 34. – P. 444002–444008.

14. Dudorov, M.V. Variational Theory of Crystal Growth in Multicomponent Alloys / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.E. Roshchin // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1522.

15. Dudorov, M.V. The Degree of Metallic Alloys Crystallinity Formed under Various Supercooling Conditions / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, R.S. Morozov, V.E. Roshchin, D.A. Zhrebtsov // Crystals. – 2023. – Vol. 14. – P. 48.

16. Dudorov, M.V. Variation theory of interconnected chemical reactions / M.V. Dudorov // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2024. . – P. 1–8.

17. Dudorov, M.V. Nonlinear Theory of the Growth of New Phase Particles in Supercooled Metal Melts / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.E. Roshchin, G.P. Vyatkin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98. – No. 11. – P. 2447–2452.

18. Дудоров, М.В. Рост кристаллов в переохлажденных эвтектических расплавах на базе системы Fe-B / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин // Металлы. – 2024. – № 6. – С. 101–106.

### **В других изданиях**

1. Дрозин, А.Д. Гомогенное зарождение кристаллов в металлических расплавах при больших переохлаждениях / Дрозин А.Д., Дудоров М.В., Роцин В.Е. // Черная металлургия: научные проблемы и технические решения. Юбилейный сборник научных трудов. Челябинск: Изд. ЧГТУ. – 1997. – С. 57.

2. Дудоров, М.В. Теоретическое исследование начального периода кристаллизации при эвтектических сплавах при сверхглубоком переохлаждении / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин // Современные проблемы электрометаллургии стали. Тезисы докладов X международной конференции. Челябинск. Изд. ЮУрГУ. – 1998. – С. 37.

3. Дрозин, А.Д. Зарождение фаз в процессе кристаллизации растворов / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Роцин // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции. Челябинск. Изд. ЮУрГУ. – 1998. – С. 50.

4. Дудоров, М.В. Образование и рост кристаллических зародышей в процессе аморфизации сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жеребцов // От булата до современных материалов. Курган: Тезисы докладов международной конференции. Изд. КГУ. – 1999. – С. 33.
5. Жеребцов, Д.А. Исследование кристаллизации аморфного металла / Д.А. Жеребцов, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, М.В. Дудоров // От булата до современных материалов. Тезисы докладов международной конференции. Курган. Изд. КГУ. – 1999. – С. 46.
6. Дудоров, М.В. Теоретическое исследование механизма образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // Уральская металлургия на рубеже тысячелетия. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. Челябинск. Изд. ЮУрГУ. – 1999. – С.113.
7. Гамов, П.А. Математическое описание процесса кристаллизации при закалке металлических расплавов / П.А. Гамов, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании. ОАО «Издательство «Иваново» – 2010. – С. 138.
8. Гамов, П.А. Кристаллизация эвтектических металлических расплавов при сверхглубоком переохлаждении / П.А. Гамов, В.Е. Рошин, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Современные проблемы электрометаллургии стали. Часть I. Издательский центр ЮУрГУ. – 2010. – С. 148–152
9. Дудоров, М.В. Образование кристаллической фазы при глубоком переохлаждении металлического расплава / М.В. Дудоров, П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин // В сборнике: Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов Труды X Российского семинара. Под общей редакцией Б.С. Воронцова. Курган. Изд. КГУ. – 2010. – С. 86–88.
10. Гамов, П.А. Математическая модель роста нанокристаллов в твердом аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // МиШР-13. Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды 13-ой Российской конференции. – Екатеринбург: Из-во ИМЕТ УрО РАН. – 2011. – Том 4. – С. 58–61.
11. Гамов П.А. Моделирование роста нанокристалла в аморфном сплаве при термической обработке / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // Физика и химия наноразмерных систем: сборник тезисов докладов Всероссийской молодежной конференции. – Екатеринбург: УрФУ. – 2012. – С. 141–142.

12. Дудоров, М.В. Декомпозиция уравнения роста зародыша в многокомпонентном расплаве вариационными методами. / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, П.А. Гамов // В сборнике: Современные проблемы электрометаллургии стали Материалы XV международной научной конференции. Министерство образования и науки РФ, ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет". – 2013. – С. 136–139.

13. Дудоров, М.В. Термодинамические закономерности роста зародышей при кристаллизации метастабильных сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин // В сборнике: Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов Труды XIV Российского семинара. Курганский государственный университет. – 2018. – С. 10–12.

14. Дудоров, М.В. Моделирование роста кристаллов в переохлажденном металлическом расплаве эвтектического состава / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рощин // В сборнике: Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР. Труды научно-практической конференции. Екатеринбург: Изд. УрО РАН. – 2020. – С. 108–111.

15. Dudorov, M.V. Development of the theory of growth of products of chemical reactions in solutions based on variation principles of thermodynamics / M.V. Dudorov // В книге: Тезисы III Международной школы-конференции молодых ученых. Белгород. – 2021. – С. 16–17.

16. Дудоров, М.В. Термодинамика роста металлической фазы при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рощин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Химия». – 2021. – Т.13. – № 3. – С. 49–59.

17. Дудоров, М.В. Теория метастабильной кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, А.В. Стрюков, В.Е. Рощин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Химия». – 2021. – Т.13. – № 3. – С. 79–90.

18. Дудоров, М.В. Математическая модель роста кристаллов в многокомпонентном расплаве при отклонении от локального равновесия на их поверхности / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рощин // В сборнике: Перспективные высокоэнтропийные материалы. Тезисы IV Международной школы-конференции. г. Черноголовка. Белгород: ООО «Эпицентр», 2022. – С. 44.

19. Дудоров, М.В. Математическая модель затвердевания эвтектического расплава при скоростном охлаждении на медном вращающемся барабане / М.В. Дудоров, А.Д.

Дрозин, А.В. Стрюков, В.Е. Рощин // Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии: Тезисы IX Международной конференции. Ижевск: Изд-во Удм-ФИЦ УрО РАН. – 2022. – С. 34–37.

20. Дрозин, А.Д. Коэффициенты активностей компонентов зародышей продуктов химических реакций в сталеплавильных процессах / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, Ю.Д. Корягин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 13–19.

21. Дрозин, А.Д. Расчет химических потенциалов компонентов наночастиц / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, Е.Ю. Куркина, Г.П. Вяткин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 5–12.

22. Дудоров, М.В. Методика определения доли кристаллов в аморфных лентах / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, А.В. // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тезисы XIX Всероссийской научной конференции с международным участием. Аша: Изд-во ЮУрГУ. – 2024.

### **Свидетельства об официальной регистрации программы**

1. Гамов, П.А. Программа расчета совместного роста кристаллов при нанокристаллизации аморфного сплава / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. – № 2014614786, 07.05.2014 г.

2. Гамов, П.А. Программа расчета роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. – № 2014614642, 05.05.2014 г.

Дудоров Максим Владимирович

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РОСТА ПРОДУКТОВ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ  
ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 13.01.2025. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 2,09. Уч.-изд. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ 1/1.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.