

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23.04.2025 № 55

О присуждении Дудорову Максиму Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Развитие теории роста продуктов химических реакций в растворах на основе вариационных принципов термодинамики» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 25 декабря 2024 г., протокол №55 П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Дудоров Максим Владимирович, 27 апреля 1971 года рождения, в 1993 г. с отличием окончил Курганский машиностроительный институт по специальности «Автоматизация технологических процессов и производств».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Моделирование процессов кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава» защитил в 2000 году в диссертационном совете Д 053.13.03, созданном на базе Южно-Уральского государственного университета.

В настоящее время Дудоров М.В. работает директором департамента платежных систем и расчетов в ПАО «Челябинвестбанк», а также по совместительству – в должности старшего научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории «Водородные технологии в металлургии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре пиromеталлургических и литейных технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – Дрозин Александр Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Водородные технологии в металлургии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

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», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Ремпелем Андреем Андреевичем, доктором физико-математических наук, профессором, академиком РАН, директором ИМЕТ УрО РАН, Котенковым Павлом Валерьевичем, кандидатом химических наук, ученым секретарем ИМЕТ УрО РАН и Ткачевым Николаем Константиновичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории Высокоэнтропийных сплавов и утвержденном Ремпелем Андреем Андреевичем, профессором, доктором физико-математических наук, академиком РАН, директором ИМЕТ УрО РАН, указала, что диссертационная работа Дудорова М.В. является законченной научной работой, содержит новые научные результаты и решения, имеющие важное значение фундаментального и прикладного характера. Содержание и оформление работы соответствует требованиям, предъявляемым Министерством науки и образования Российской Федерации к докторским

диссертациям. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а также требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Дудоров Максим Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 40 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 40 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 18 работ.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах. Содержание диссертации изложено в следующих основных публикациях, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных:

1. Дудоров, М.В. Рост кристаллов в переохлажденных эвтектических расплавах на базе системы Fe-B / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин // Металлы. – 2024. – № 6. – С. 101-106. (2 с./6 с.) (Scopus, Q4, K2)
2. 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. – Pp. 2447-2452. (3 с./6с.) (Scopus, Q4, K2)
3. Dudorov, M.V. Variation theory of interconnected chemical reactions / M.V. Dudorov // The european physical journal special topics. – 2024. – Vol. 233. – Pp. 3573–3580 (Scopus, Q2, K1)
4. 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. Zherebtsov // Crystals. – 2024. – Vol. 14. – P. 48. (4 с./12 с.) (Scopus, Q2, K1)
5. 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. (6 с./11 с.) (Scopus, Q2, K1)
6. 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. (3 с./7 с.) (Scopus, Q2, K1)

7. 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. – Pp. 49-54. (2 c./6 c.) (BAK, Scopus, Q2, K1)

8. Dudorov, M.V. Thermodynamic Regularities of Nuclei Growth during Crystallization of Metastable Alloys / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.P. Chernobrovin // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – Pp. 436-441. (3 c./6 c.) (Scopus, Q4, K3)

9. 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. Pp. 622-627. (2 c./6 c.) (Scopus, Q4, K3)

10. Дудоров, М.В. Моделирование роста кристаллов в многокомпонентных метастабильных сплавах. / М.В. Дудоров, В.Е. Рощин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62. – №12. – С. 943-949. (5 c./7 c.) (BAK)

11. Dudorov, M.V. Decomposition of crystal-growth equations in multicomponent melts / M.V. Dudorov // Journal of Crystal Growth. – 2014. – Vol. 396. – Pp. 45-49. (Scopus, Q2, K1)

Патенты и 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.

На диссертацию и автореферат поступило 11 отзывов (все положительные):

1) Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург. Отзыв положительный. Имеются замечания и вопросы:

1. Общее обоснование принципа локального термодинамического равновесия и минимума скорости производства энтропии (СПЭ) применительно к задачам кристаллизации быстро закалённых аморфных сплавов не было рассмотрено в работе. Поскольку закалка из расплава происходит с огромными скоростями, то представления И. Пригожина о

стационарности таких процессов, далеко не очевидны, а может быть и просто не работают. Более того, в последние годы активно развивается другая точка зрения, основанная на принципе максимума скорости производства энтропии (MEPP). См, например, Л.М. Мартюшев, УФН, 2021 (doi: 10.3367/UFNr.2020.08.038819). Можно сказать, что далекая от равновесия система будет выбирать не долины многомерного профиля свободной энергии, вдоль которых каждое последующее состояние находится на меньшей высоте, а пути, по которым она может быстрее перемещаться к равновесию, хоть бы при этом она попадала в метастабильные состояния, например, аморфное, а также высокодисперсное со значительным вкладом межфазных границ в свободную энергию. Какие же основания считать, что при сверхбыстром охлаждении расплава производится минимум энтропии в единицу времени?

2. Насколько необходимо было учитывать теплоперенос в задачах о кристаллизации металлических систем? Возражение простое: теплопроводность в металлах определяется свободными электронами, а кристаллизация - перемещением атомов в пространстве. Представляется весьма вероятным, что лимитирующие процессы – это диффузия атомов железа, бора, их ассемблирование в фазу включения, формирование кубической кристаллической матрицы, а вовсе не передача энергии за счет электронов. Это обстоятельство могло бы значительно упростить систему дифференциальных уравнений и, возможно, привело бы к аналитическому решению.

3. По автореферату. Какие экспериментально наблюдаемые особенности кристаллизации аморфных сплавов стремился описать автор? В автореферате, во всяком случае, не приводится сводки экспериментальных закономерностей, которые автор старается описать теоретически.

4. Уместно задать вопрос о том, как выстраивает диссертант связь с теорией критического зародыша? Во-первых, он использует число молекул в качестве размера, а не радиус, как принято. Во-вторых, где взять коэффициенты поверхностного натяжения для границ раздела твердых фаз в этом случае?

5. Насколько полезно понятие неравновесной фазовой диаграммы, которое неизбежно приходится привязывать к кинетике фазообразования в сплавах существенно метастабильных? Здесь требуются пояснения о границах применимости к задачам, рассмотренным в диссертации.

6. Решением Учёного совета ИМЕТ УрО РАН, для диссертаций, защищаемых в Институте, установлены более жёсткие, по сравнению с ВАК РФ, нормы по количеству статей, опубликованных в журналах,

индексируемых WoS и Scopus. Этим нормам данная диссертация не соответствует.

2) Официальный оппонент Александров Дмитрий Валерьевич, доктор физико-математических наук (01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника), профессор, профессор кафедры теоретической и математической физики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Отзыв положительный, имеются следующие вопросы и замечания.

1. В литературном обзоре автор подробно описывает развитие различных методов моделирования роста кристаллов. Между тем не приведено описание методов теории фазового поля применительно к задачам изучения морфологии растущих кристаллов. Насколько теория, предложенная автором, может быть применена к изучению формы растущих кристаллов, отличающейся от сферической?

2. Разработанная автором математическая модель (2.1-2.5) не учитывает влияние вязкости среды. Оценивалось ли автором влияние этих эффектов на процессы роста частиц?

3. Представленная в Главе 1 теория роста частицы новой фазы предполагает наличие изолированного объема. Из работы до конца непонятно, насколько такая модель может быть применена к поздним этапам кристаллизации, когда проявляются эффекты коагуляции?

4. В рамках исследования переохлажденных расплавов системы Fe-B изучается образование фаз Fe, Fe₂B и Fe₃B (Стр. 77). Однако в ряде работ описано выделение других метастабильных фаз, в частности, фазы Fe₂₃B₆. Насколько выбор указанных фаз является осознанным и правильным?

5. В Приложении 3 (Стр. 175) приведено описание численного решения полученной математической модели с использованием разностных методов. Насколько применения неявных разностных схем является оправданным для рассматриваемой задачи?

3) Официальный оппонент Бурмистров Владимир Александрович, доктор физико-математических наук (1.3.8 – Физика конденсированного состояния), профессор, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет». Отзыв положительный, имеются следующие вопросы и замечания.

1. В работе отмечается взаимное влияние тепловых и диффузионных процессов на рост фазы продуктов химических реакций. В чем проявляется их влияние, взаимосвязаны ли диффузионные и тепловые процессы между собой и как это учитывается в разработанной теории?

2. Из работы не совсем понятно, учитывает ли теория при описании роста новой фазы возможное растворение части зародышей и применима ли разработанная теория к росту большого числа зародышей, взаимодействующих между собой и имеющих различные размеры и форму?

3. В работе подробно анализируется рост кристаллов в многокомпонентных металлических расплавах на основе разработанной теории и проводится сопоставление с экспериментом. Однако для большей достоверности описания процессов желательно получить более точное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей вплоть до совпадения числовых значений.

4. Имеет ли разработанная теория универсальный характер и может ли быть применима к описанию роста кристаллов из различных сред (растворов, расплавов и газовой фазы)?

5. В конце автореферата автор ограничился описанием основных результатов работы. На мой взгляд, лучше было бы их сформулировать в виде выводов, как это сделано в диссертации.

4) Официальный оппонент Кривилев Михаил Дмитриевич, доктор физико-математических наук (05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ), доцент, заведующий лабораторией физики конденсированных сред ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет». Отзыв положительный, имеются следующие вопросы и замечания.

1. При обзоре современного состояния исследований в области термодинамики необратимых процессов недостаточно внимания уделено подходам и методам, развитым в работах Жоу, Касас-Баскеса и Лебон, которые обобщили и логически связали различные подходы термодинамики для равновесных и неравновесных систем.

2. При анализе зарождения зародышей в переохлажденном расплаве $\text{Fe}_{83}\text{V}_{17}$ на рисунке 3.6 проводится сравнительный анализ критического размера зародышей различных фаз. При таком анализ важно указывать целевую характеристику не только в относительных величинах, но и в абсолютных, поскольку это дает существенную информацию о механизме зарождения. Кроме того, на рисунках 3.9 и 3.10 не приведена размерность количества зародышей, что затрудняет оценку достоверности полученных результатов.

3. Крайне интересна разработанная модель роста кристаллов с учетом перемещения вакансий. Автором предложена новая постановка задачи, учитывающая диффузию как атомов железа, так и анионов кислорода. Для оценки коэффициента диффузии вакансий использовано уравнение (4.84)

аррениусовского типа. Важно доказать применимость данного соотношения непосредственно для вакансий.

5) Звекон Александр Андреевич, доктор физико-математических наук (1.4.4 – Физическая химия), доцент, профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет». Замечание: Структура выражения (11) на странице 18 автореферата свидетельствует, что автор оценивает градиенты как отношения разностей (то есть как среднее значение градиента). Применение данного приближения требует аккуратного выбора расстояния от центра зародыша R^V , процедура выбора которого в автореферате не рассмотрена.

6) Логунова Оксана Сергеевна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой вычислительной техники и программирования, Харченко Александр Сергеевич, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой металлургии и химических технологий и Наркевич Михаил Юрьевич, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленного и гражданского строительства ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». Замечания и вопросы: 1. Для проверки своей теории автором проведены расчеты при помощи известной LKT-модели (Lipton-Kurz-Trivedi). Между тем в настоящее время развиваются и другие теории, например, теория фазового поля. В автореферате не отражено, почему была выбрана именно LKT-модель. 2. При исследовании переохлажденного расплава Fe-B автор проводит расчеты роста кристаллов трех фаз: Fe, Fe₂B, Fe₃B. Но в ряде работ описано еще выделение других метастабильных фаз, в частности, фазы Fe₂₃B₆. Рост этой фазы не учтен в расчетах. 3. При проведении экспериментов исследовался сплав 1СР (химический состав в мольных долях: Fe – 79,88%, B – 15,40%, Si – 4,40%, C – 0,32%). Из автореферата непонятно насколько к описанию кристаллизации указанного многокомпонентного сплава применима разработанная математическая модель, учитывающая взаимный рост трех фаз Fe, Fe₂B и Fe₃B. 4. В тексте автореферата используются неопределенности – «ряд новых особенностей», «некоторых конкретных задач», «со столь высокой скоростью», «недостаточно точным» и т.п. Такие неопределенности требуют уточнения и пояснения. 5. Автор в автореферате утверждает о наличии равновесной теории кристаллизации, которая является традиционной. Однако, более 50 лет известна теория неравновесной и квазиравновесной теории Борисова В.Т., образования двухфазной зоны, которая успешно используется для моделирования роста дендритов при затвердевании непрерывнолитой

заготовки. Следовало бы уточнить отличительные признаки новой теории. 6. Следовало бы акцентировать внимание в каждом приведенном примере применения новой математической модели роста зародышей продуктов гетерофазных химических реакций в многокомпонентных растворах.

7) Окишев Константин Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Замечания и вопросы: 1. Графики зависимости скорости зарождения твёрдых фаз в сплаве Fe-B от температуры (рис. 5, а) не имеют типичной С-образной формы, на них отсутствует максимум. Непонятно, как в этом случае могла быть подавлена кристаллизация при охлаждении до комнатной температуры (рис. 8)? И почему тогда на графиках температурной зависимости скорости роста (рис. 6) такой максимум имеется? 2. Автор рассчитывал не только долю кристаллической фазы, образующейся при охлаждении или отжиге в аморфизующихся сплавах, но и распределение её частиц по размерам (с. 16). Но размеры нанокристаллитов могут быть определены при помощи рентгеноструктурного анализа или электронной микроскопии. Имеются ли такие экспериментальные данные, и проводилось ли сравнение результатов расчёта размеров частиц с экспериментом? 3. В работе нигде не упоминается о тепловых эффектах происходящих реакций, хотя при кристаллизации жидкости эти эффекты должны быть значительны. Как выделение и распространение тепла может повлиять на вид полученных автором выражений и результаты расчётов по ним?

8) Щелкачев Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук». Замечания и вопросы: 1. В автореферате не приведено детальное обсуждение ограничений применимости разработанной модели? Возможно ли применение разработанного подхода для поздних этапов кристаллизации, когда наблюдаются эффекты коагуляции? 2. При описании математической модели сделано допущение о сферической форме растущей частицы. До конца непонятно, насколько применимо такое допущение.

9) Толчев Александр Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии и вычислительной химии ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет». Замечания и вопросы: 1. Разработанный теоретический подход предполагает возможность моделирования процессов кристаллизации в системах различной сложности. Между тем для демонстрации применимости теории

выбрана достаточно простая двухкомпонентная система Fe-B, что не в полной мере раскрывает преимущества разработанного метода. 2. Для моделирования диаграммы состояния используется разработанный автором метод. Из автореферата непонятно, возможно ли в данном случае применение известного метода расчёта фазовых диаграмм CALPHAD для повышения точности расчета.

10) Уманский Александр Александрович, доктор технических наук, доцент, директор Института металлургии и материаловедения, профессор кафедры металлургии черных металлов и химической технологии и Протопопов Евгений Валентинович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металлургии черных металлов и химической технологии ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет». Замечания и вопросы: 1. В автореферате указано, что при разливке сплава марки 1СР были отобраны четыре участка ленты толщиной 28, 34, 38, 40 мкм. При этом в автореферате не указано, каким образом был обеспечен сходный режим охлаждения для каждого из образцов. 2. При проведении расчетов доля кристаллов в лентах определялась сопоставлением расчетов и экспериментов только для лент указанных толщин. В качестве замечания хотелось бы отметить, что более точные результаты были бы получены путем рассмотрения большего количества образцов с различными толщинами. 3. Уравнение (23) отражает граничные условия математической модели распределения температуры в различных слоях ленты и барабана. Уравнение предполагает, что охлаждение внешней поверхности происходит за счет излучения. При этом в модели не учитывается влияние конвективных потоков на процессы охлаждения.

11) Цепелев Владимир Степанович, доктор технических наук, профессор, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Замечание: В рамках проведенных исследований роста кристаллов при охлаждении расплава на основе сплава Fe-B проведено достаточное изучение протекающих процессов. Между тем автором не продемонстрировано применение теории для более сложных многокомпонентных систем, применяемых для получения аморфных сплавов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в области исследований роста частиц новой фазы из многокомпонентных растворов и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации

обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Дудорова Максима Владимировича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана теория и построены математические модели роста продуктов химических реакций в многокомпонентных растворах, учитывающие взаимное влияние тепловых, диффузионных и химических процессов в фазах растущих зародышей и в исходной фазе.

Доказано, что применение разработанного вариационного подхода к описанию методами неравновесной термодинамики системы «растущая частица – исходный раствор» позволяет комплексно исследовать закономерности роста частицы с учётом нелинейных эффектов, обусловленных отклонением от локального равновесия на границе раздела фаз.

Предложено описание процессов кристаллизации в твёрдых растворах и эвтектических расплавах, позволяющее получить общие теоретические зависимости скорости роста кристалла с учётом влияния тепловых и диффузионных процессов, а также с учётом влияния эффектов захвата примеси на протекание процессов роста кристаллов.

Установлено влияние локально-неравновесных эффектов на рост частиц новой фазы применительно к задачам роста кристаллов в переохлажденных металлических расплавах, а также при отжиге аморфных лент.

Изложена методика проведения комплексного исследования изменения температуры и степени кристаллизации получаемой при разливке на медный вращающийся барабан ленты в зависимости от времени протекания процесса на различном расстоянии от поверхности барабана.

Обосновано применение разработанной теории для описания физико-химических процессов в многокомпонентных системах, в которых наряду с тепловыми и диффузионными процессами наблюдаются процессы перемещения анионных вакансий.

Теоретическая значимость заключается разработке нового вариационного подхода, позволившего с использованием методов неравновесной термодинамики создать новую теорию роста новой фазы продуктов химических реакций в многокомпонентных растворах с учетом нелинейных эффектов на границе раздела фаз, а также в построении соответствующих математических моделей. При этом рост частиц при

условии локального равновесия у поверхности зародыша является частным случаем полученной теории.

Применительно к проблематике диссертации эффективно (то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс существующих базовых методов теоретического исследования, в том числе: базовые методы равновесной и неравновесной термодинамики и физики, а также вариационные методы, позволившие разработать новую теорию роста частиц; современные численные алгоритмы, обеспечивающих устойчивость и сходимость решения разработанных математических моделей; современные языки программирования, позволившие разработать комплекс программ для моделирования процессов кристаллизации; а также экспериментальные методы: рентгеноструктурный анализ и калориметрический анализ образцов, полученных при разливке расплава на медный вращающийся барабан.

Раскрыто влияние нелинейных эффектов, связанных с отклонением концентраций компонентов у поверхности растущего кристалла от равновесных значений, применительно к процессу роста нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ при отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

Обосновано применение новой методики расчета неравновесного аналога диаграммы состояния для переохлажденного расплава Fe-B с учетом роста кристаллов Fe и Fe_2B и метастабильной фазы Fe_3B .

Изучен процесс затвердевания эвтектического расплава на медном барабане в соответствии с процессом получения аморфных лент на установке «Сириус» Ашинского металлургического завода.

Раскрыты закономерности роста кристаллов Fe и Fe_2B , а также метастабильных кристаллов Fe_3B в различных слоях ленты. Результаты расчета проверены на основе эксперимента, проведены рентгеноструктурные и калориметрические исследования образцов ленты различной толщины.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается следующим.

Проведена апробация разработанной теории применительно к процессу роста кристаллов при отжиге известного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ и к процессу кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, а также к процессу роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа из многокомпонентных оксидов.

Определены факторы, влияющие на закономерности процессов кристаллизации в переохлажденных металлических расплавах и при отжиге аморфных лент, в том числе изучено влияние эффектов захвата примеси на протекание процессов роста кристаллов.

Разработаны и внедрены методики комплексного исследования роста кристаллов с учетом взаимного влияния тепловых и диффузионных процессов, а также с учетом влияния локально-неравновесных эффектов и с учетом влияния перемещения вакансий; на основе полученной методики разработаны математические модели, комплекс компьютерных программ и проведены практические исследования процессов кристаллизации в различных металлических системах, которые проверены результатами экспериментов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- корректное применение базовых положений равновесной и неравновесной термодинамики и физики, проверяемое цепочкой логических и математических выводов, сделанных из этих положений, а также правильное использование современных численных алгоритмов и программ;

- предложенные теории подтверждаются современными представлениями в области неравновесной термодинамики, а также известными теориями по кинетике роста частиц новой фазы, в том числе теориями роста кристаллов из переохлажденных многокомпонентных расплавов;

- результаты проведённых расчётов согласовываются с результатами лабораторных и промышленных экспериментов, выполненных при участии автора, а также результатами исследований, опубликованными другими авторами.

Личный вклад соискателя в диссертацию заключается в выборе направления, постановке целей и задач, разработке теории и её подтверждении применительно к выбранным металлическим системам, разработке математических моделей, математических алгоритмов и комплексов программ для решения поставленных задач, выборе экспериментальных подходов, обработке, анализе, обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

- п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»;

- п. 6. «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии

пространственных и временных структур в неравновесных системах»;

п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Вы пытались применить разработанные подходы к каким-то другим системам. Насколько сильно зависят полученные результаты от того, какие химические системы были выбраны?

2. В работе представлена математическая модель распределения температуры в расплаве и вращающемся барабане при скоростной разливке? Почему в модели не учитывается конвективный теплообмен?

3. В работе рассматривается принцип минимального изменения энтропии за рассматриваемый промежуток времени. Прокомментируйте условия выбора этого промежутка времени.

4. При изучении переохлажденного расплава Fe-B наблюдается сходный порядок увеличения количества кристаллов фазы Fe_2B и Fe_3B . Почему в определенный момент времени наблюдается другой порядок изменения количества кристаллов железа?

Соискатель Дудоров М.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Разработанная теория позволяет описать реакцию любого вида. Использован классический метод неравновесной термодинамики для описания процессов на границе раздела фаз в виде химических реакций. Мы можем получить n продуктов химических реакций из m реагентов, т.е. в рамках такого подхода мы можем описать химическую реакцию любой сложности.

2. Конвективный теплообмен существенно не влияет на протекание процессов охлаждения расплава на медном вращающемся барабане, что подтверждено расчетами многих авторов. Температура ленты очень высокая, и внешняя поверхность охлаждается только за счет излучения. Поэтому здесь применение уравнения Стефана–Больцмана для внешней поверхности ленты достаточно.

3. Применимость разработанного вариационного принципа и выбор интервала времени будет правильным только в том случае, если процессы вовне изучаемой системы протекают медленнее, чем внутри зародыша. В рассматриваемом случае внутри изолированного объема процессы проходят быстрее, чем вовне, поэтому выбор минимального интервала времени не ограничен, и мы можем такой принцип использовать.

4. При взаимном росте частицы железа, Fe_2V и Fe_3V концентрация компонентов изменяется. Мы проводили расчеты при эвтектической концентрации. При переохлаждении расплава наблюдается эффект, когда за счет роста частиц разного типа и разного размера потребляется то больше железа, то больше бора. Наблюдаемые изменения состава приводят к изменению в количестве образующихся частиц рассматриваемых фаз.

На заседании 23 апреля 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку общей теории роста фазы продуктов химических реакций в многокомпонентных растворах и ее успешное применение к практическим задачам исследования закономерностей процессов кристаллизации при получении современных аморфных и нанокристаллических материалов, а также исследованию процессов роста кристаллов при твердофазном восстановлении железа из многокомпонентных оксидов, позволяющих оценивать перспективы их применения в металлургии, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии фазовых переходов и теории роста кристаллов присудить Дудорову М.В. учёную степень доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 20, против – 0.

Председатель
диссертационного
совета 24.2.437.03

Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич



Дата оформления заключения 23 апреля 2025 г.