

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ РОСТА ЧАСТИЦ НОВОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

© 2024 г. М. В. Дудоров^{а, *}, А. Д. Дрозин^{а, **}, В. Е. Рощин^{а, ***}, Г. П. Вяткин^{а, ****}

^аЮжно-уральский государственный университет, 454080, Челябинск, Россия

*e-mail: dudorovmv@susu.ru

**e-mail: drozinad@susu.ru

***e-mail: roshchinve@susu.ru

****e-mail: viatkingp@susu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Разработана новая вариационная теория роста частиц новой фазы в переохлажденных многокомпонентных расплавах. Процессу кристаллизации переохлажденных металлических расплавов свойственны проявления различных нелинейных эффектов на поверхности растущего кристалла. Для учета таких эффектов нами разработан новый вариационный метод неравновесной термодинамики, основанный на принципе минимума производства энтропии. Использование метода позволило описать рост зародыша новой фазы с учетом взаимосвязанного влияния тепловых и диффузионных процессов, а также влияния нестационарных эффектов, связанных с отклонением от локального равновесия у поверхности растущего зародыша. При этом процессы перехода компонентов через фазовую границу описывались в виде химических реакций. Преимущество разработанной теории заключается в возможности обобщенного теоретического описания нелинейных эффектов у поверхности кристалла. Для демонстрации возможного применения разработанного подхода приведены выражения роста кристалла для различных типов многокомпонентных металлических систем.

Ключевые слова: рост кристаллов, неравновесная термодинамика, химические реакции, нелинейные процессы

DOI: 10.31857/S0044453724110048, **EDN:** FAAPTT

ВВЕДЕНИЕ

Классическое описание процесса роста зародыша новой фазы из многокомпонентного раствора требует учета взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих в обеих фазах, а также процессов на границе раздела фаз. При описании процессов на границе раздела фаз обычно применяется аналогия с химическими реакциями [1, 2], в результате которых компоненты исходного расплава переходят в фазу зародыша. При этом для широкого круга задач процессы на границе раздела фаз лимитируются диффузионным подводом химических компонентов, а не собственно химическими реакциями. В таких случаях применяется принцип локального равновесия, предполагающий равенство нулю сродства рассматриваемых химических реакций [1, 2].

Исключением из указанного правила процессы роста кристаллов при быстром охлаждении

металлических расплавов. При определенных условиях движение межфазных границ растущих кристаллов и переохлажденного расплава происходит со столь высокой скоростью, что примесные, по отношению к растущим зародышам новой фазы, компоненты не удаляются от поверхности кристалла в расплав за счет диффузии, а встраиваются в структуру кристаллов [1, 3, 4]. У поверхности раздела фаз наблюдается отклонение от локального равновесия концентраций компонентов, и традиционное допущение неравновесной термодинамики о линейной зависимости термодинамических сил и потоков не выполняется. Задача описания процессов роста переходит в область нелинейной неравновесной термодинамики, и для описания поверхностных процессов требуются новые подходы.

Локально-неравновесные процессы в металлических расплавах являются предметом активного экспериментального и теоретического исследования [4–8]. Изменение скорости роста частицы новой

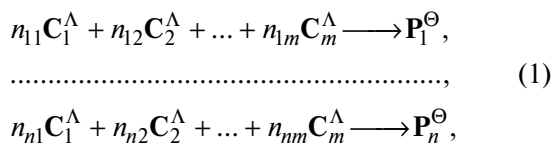
фазы при условии отклонения от локального равновесия позволяет прогнозировать теория захвата примеси [4–11]. Использование методов теории фазового поля [10–14] дает возможность рассчитывать морфологию растущей поверхности. Но, несмотря на успехи этих теорий и проведенные различные практические исследования, сопоставление результатов расчета с экспериментальными исследования, остается нерешенной задача общего теоретического описания процессов в системе растущий кристалл – переохлажденный расплав с учетом влияния тепловых и диффузионных процессов, а также локально-неравновесных эффектов на границе раздела фаз. Примеры такого описания приведены в предыдущих работах авторов данной статьи [15, 16].

Разработанный авторами новый подход построен на применении вариационных методов термодинамики к решению нелинейных задач, связанных ростом новой фазы, в том числе, при условии отклонения от локального равновесия. Совмещение традиционного описания системы новая фаза — исходный многокомпонентный раствор методами неравновесной термодинамики с вариационным подходом позволило получить уравнения роста частицы новой фазы в общем нелинейном случае. В данной статье описание разработанной ранее теории впервые представлено в наиболее общем виде. Кроме того, приведен вывод выражений для практических расчетов скорости роста кристаллов для различных типов металлических систем.

ОПИСАНИЕ РОСТА ЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСПЛАВЕ МЕТОДАМИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Изложение вариационного подхода начнем с описания процесса фазового перехода первого рода методами неравновесной термодинамики в общем виде. Рассмотрим исходную фазу раствора (фаза Λ), состоящую из m компонентов C_1^Λ , C_2^Λ , ..., C_m^Λ . Пусть в расплаве растет n -компонентный кристаллический зародыш (фаза Θ).

По аналогии с химическими реакциями процесс перехода компонентов через поверхность растущего кристалла можно представить в виде [16]



где $\mathbf{P}_i^\Theta$ – продукты химических реакций, n_{ij} – стехиометрические коэффициенты ($i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m$).

Для простоты изложения будем считать зародыш сферическим и введем сферическую систему координат с началом в центре растущей частицы

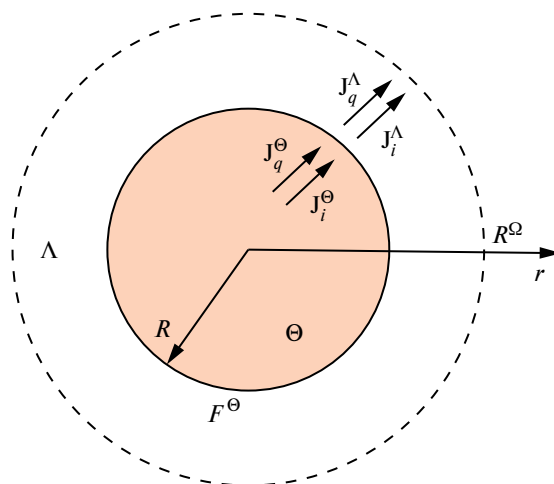


Рис. 1. Схематическое изображение растущего многокомпонентного зародыша.

(рис. 1). Радиус зародыша обозначим символом R , поверхность раздела фаз — $\mathbf{F}^0$. В дальнейшем приводимые рассуждения будут распространены и на частицы со сложной формой поверхности.

Изменение концентраций компонентов в исходном расплаве и внутри зародыша будет определяться диффузионными потоками J_i^A ($i = 1, \dots, n$) и J_j^B ($j = 1, \dots, m$), а изменение температуры T в системе будет определяться потоками теплоты J_q^A и J_q^B в соответствующих фазах. Внешние границы системы будем считать достаточно удаленными от границы зародыша. Тогда для начальных этапов кристаллизации можно считать область, занимаемую всей системой, шаром радиуса R^Ω , с началом координат в центре растущей частицы, и рассматривать систему как изолированную на небольшом интервале времени. Производство энтропии представленной системы можно записать в виде [16–18]

$$Z = \int_{\mathbf{V}^{\Theta}} \sigma^{\Theta} dV + \int_{\mathbf{V}^{\Lambda}} \sigma^{\Lambda} dV + \int_{\mathbf{F}^{\Theta}} \sigma^F dF, \quad (2)$$

где σ^Θ , σ^Λ и σ^F — интенсивности производства энтропии в соответствующих фазах и на поверхности раздела фаз; U^Θ , U^Λ — геометрические области, занимаемые соответствующими фазами.

Следуя подходам, изложенным в работах [15–16, 18], интенсивности производства энтропии в зародыше и расплаве можно записать в виде

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}^\Theta &= \mathbf{J}_q^\Theta \cdot \mathbf{X}_q^\Theta + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Theta \cdot \mathbf{X}_i^\Theta, \mathbf{X}_q^\Theta = \mathbf{grad}\left(\frac{1}{T^\Theta}\right), \\ \mathbf{X}_i^\Theta &= -\frac{1}{T^\Theta}[\mathbf{grad}\mu_i^\Theta]_T,\end{aligned}\quad (3)$$

$$\sigma^\Lambda = \mathbf{J}_q^\Lambda \cdot \mathbf{X}_q^\Lambda + \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Lambda \cdot \mathbf{X}_j^\Lambda, \quad \mathbf{X}_q^\Lambda = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Lambda} \right), \quad (4)$$

$$\mathbf{X}_j^\Lambda = -\frac{1}{T^\Lambda} [\mathbf{grad} \mu_j^\Lambda]_T,$$

где $\mu_i^\ominus$ и μ_j^Λ — химические потенциалы компонентов в фазах кристалла и расплава соответственно. Величины $\mathbf{X}_q^\ominus$, $\mathbf{X}_i^\ominus$, $\mathbf{X}_q^\Lambda$, $\mathbf{X}_j^\Lambda$ представляют собой термодинамические силы, а $\mathbf{J}_q^\ominus$, $\mathbf{J}_i^\ominus$, $\mathbf{J}_q^\Lambda$, $\mathbf{J}_j^\Lambda$ ($i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m$) — соответствующие термодинамические потоки, $[\mathbf{grad} \mu]_T$ — градиент химического потенциала компонента i , вычисленный при условии постоянства температуры.

Заметим, что фаза зародыша и фаза исходного расплава являются непрерывными средами. Для этих фаз можно принять допущение о линейности связи термодинамических потоков и термодинамических сил. Далее, используя феноменологические уравнения, можно получить из выражений (3), (4) обычные уравнения диффузии и теплопроводности [19–21]. С описанием процессов на границе раздела фаз дело обстоит значительно сложнее. При переходе от частицы к исходной фазе мы имеем разрыв большинства параметров состояния системы.

Как было указано ранее, процессы на границе раздела фаз можно представить в виде химических реакций (1), отражающих переход компонентов через поверхность раздела фаз. Интенсивности производства энтропии для этого процесса можно записать в виде [15, 16, 22]

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

где величина I_i является мольной скоростью образования продукта $\mathbf{P}_i^\ominus$ на единице площади поверхности раздела фаз, A_i — химическое сродство i -ой химической реакции (1) на границе зародыш-расплав. Величина I_i является скалярным термодинамическим потоком компонента i через поверхность раздела фаз, а величина X_i^F — соответствующей термодинамической силой. При линейной зависимости величин I_i и X_i^F феноменологические уравнения позволяют универсально преобразовать уравнение (5) к виду $I_i = \sum_k L_{ik}^F \frac{A_i}{T}$, где L_{ik}^F — феноменологические коэффициенты.

Между тем при отклонении от локального равновесия линейная зависимость, в общем случае, не соблюдается. Условия локального равновесия не выполняются. В случае большого переохлаждения мольная скорость образования продукта $\mathbf{P}_i^\ominus$ зависит не только от химического сродства реакций, но и от скорости движения поверхности раздела фаз.

Методы линейной неравновесной термодинамики становятся неприменимы. Поэтому для решения задачи (1) — (5) нами предложен новый вариационный подход, основные идеи которого первоначально были изложены нами в работах [15–16].

ВАРИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ РОСТА ЧАСТИЦЫ НОВОЙ ФАЗЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСПЛАВЕ

В рамках существующих методов неравновесной термодинамики задача (1) — (5) не имеет общего решения в случае отклонения от локального равновесия на поверхности растущего зародыша. Поэтому подойдем к проблеме с более общих позиций и используем вариационные методы, позволяющие сделать выводы, относящиеся к системе в целом.

Одним из известных вариационных принципов неравновесной термодинамики является принцип минимального производства энтропии Пригожина [18]. Отталкиваясь от этого подхода, примем по аналогии с другими авторами [23–25] условие минимума производства энтропии, но, в отличие от них, не в фиксированный момент времени, а для некоторого небольшого участка времени, т.е. воспользуемся принципом наименьшего действия. В такой формулировке должно выполняться усло-

вие минимума функционала $\Pi_{[t_1, t_2]} = \int_{t_1}^{t_2} Z(t) dt$, где $Z(t)$ — производство энтропии в системе в момент времени t , $[t_1, t_2]$ — рассматриваемый промежуток времени.

Функция $Z(t)$ зависит от многих величин, в том числе, от интересующей нас функции $R(t)$ — радиуса растущей частицы новой фазы. Отклонение любой функции приведет к отклонению интеграла от минимальной величины. Так, если имеется функция $R(t)$, при которой выполняется условие минимума для $\Pi_{[t_1, t_2]}$, то при замене функции $R(t)$ на любую $R(t) + \delta R(t)$ значение функционала $\Pi_{[t_1, t_2]}$ увеличится. Конкретизируем наш функционал $\Pi_{[t_1, t_2]}(R) = \int_{t_1}^{t_2} Z(t, R, \dot{R}) dt$ и применяя к $\Pi_{[t_1, t_2]}$ уравнение Эйлера — Лагранжа [26, 27], получим

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

Сформулированный в таком виде новый вариационный принцип представляет собой накладываемое на систему ограничение, связанное с макрозакономерностями роста поверхности кристалла. В данной работе мы рассматриваем сферическую форму поверхности, но такие же ограничения

могут быть введены и для поверхности произвольной формы при определении $R(t)$ и $\dot{R}(t)$ не в качестве скаляров, а векторных величин.

Для преобразования уравнений (2)–(5) найдем значение первого слагаемого уравнения (6). Для этого получим выражение частной производной от производства энтропии по скорости изменения радиуса зародыша $\delta Z/\delta \dot{R}$. Из выражений (2), (5) получим

$$\frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Theta} \sigma^\Theta dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Lambda} \sigma^\Lambda dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Theta} \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} dF. \quad (7)$$

Первые два интеграла в (7) характеризуют состояние фаз Θ и Λ и не зависят от скорости изменения радиуса. Химическое сродство i -й химической реакции (1) можно представить в виде [15–17]

$$A_i = - \left(\sum_{j=1}^m v_{ij} \mu_j^\Lambda + v_i \mu_i^\Theta \right), \quad (8)$$

где величины v_{ij} и v_i равны соответственно: $v_{ij} = -M_{C_j}^\Lambda n_{ij}$, $v_i = M_{P_i}^\Theta$, $i = 1, \dots, n$, $j = 1, \dots, m$, M – молекулярная масса соответствующего компонента. Тогда, учитывая независимость величины A_i от скорости роста частицы $\dot{R}$ и допущение о сферической симметрии системы, используя выражение (7), первую часть выражения (6) можно записать в виде [16]

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = 4\pi \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right). \quad (9)$$

Теперь рассмотрим вторую часть уравнения (6), используя выражение (2)

$$\frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Theta} \sigma^\Theta dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{V^\Lambda} \sigma^\Lambda dV + \frac{\partial}{\partial \dot{R}} \int_{F^\Phi} \sigma^F dF. \quad (10)$$

Учитывая сферическую симметрию рассматриваемой системы, применяя формулу производной интеграла с переменным верхним пределом для первых двух слагаемых и формулу Остроградского–Гаусса для третьего слагаемого, можно записать выражение (10) в виде [15, 16]

$$\frac{\partial Z}{\partial \dot{R}} = 4\pi R^2 \left[\sigma^\Theta + \text{div}(\mathbf{n}_F \sigma^F) - \sigma^\Lambda \right]_{r=R}. \quad (11)$$

В дальнейшем также будем рассматривать только процессы на поверхности зародыша, поэтому

для простоты записи отдельно выделять условие $r = R$ не будем. Для получения более детальных выводов подставим в (11) выражения (3) – (5) и, объединяя полученное выражение с (6) и (9), запишем

$$R^2 \left[\mathbf{J}_q^\Theta \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T^\Theta} \right) - \mathbf{J}_q^\Lambda \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T^\Lambda} \right) + \text{div} \left(\mathbf{n}_F \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T} \right) \right] - \frac{R^2}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\Theta \cdot [\text{grad} \mu_i^\Theta]_T - \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Lambda \cdot [\text{grad} \mu_j^\Lambda]_T \right) - \frac{d}{dt} \left(R^2 \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \frac{\partial I_i}{\partial \dot{R}} \right) = 0. \quad (12)$$

Полученное уравнение представляет собой общее выражение, позволяющее рассчитывать скорость роста зародыша с учетом взаимосвязанных тепловых и диффузионных процессов на границе раздела фаз. При этом выражение не использует упрощений линейной неравновесной термодинамики, что позволяет учесть нелинейные эффекты, связанные с отклонением от равновесия у поверхности растущего зародыша.

Выражение (12) является самостоятельным результатом проведенного исследования. Дополняя (12) уравнениями диффузии и теплопроводности для фаз Θ и Λ , получим полное описание системы кристалл–расплав, которое может быть решено численно. Между тем для практических расчетов предложим несколько допущений, которые позволят получить упрощенные выражения роста кристаллов в металлических системах.

Для дальнейшего преобразования уравнения (12) рассмотрим выражение для скорости роста зародыша. Скорость роста определяется суммой мольных скоростей образования продуктов I_i для каждого из компонентов $\rho^\Theta \dot{R} = \sum_{i=1}^n M_{P_i}^\Theta I_i$ [16]. Полученное выражение имеет простой смысл, скорость роста зародыша равна сумме вкладов, обусловленных протеканием каждой из реакций (1). Далее важно определить, можно ли прогнозировать изменение мольной скорости образования продукта по общей скорости роста зародыша. Безусловно это можно точно сделать только в случае одной реакции (1), т.е. когда $i=1$. Такое условие выполняется для однокомпонентного зародыша или зародыша неизменного стехиометрического состава.

В общем случае запишем это соотношение в виде $\sum_{i=1}^n \frac{M_{P_i}^\Theta}{\rho^\Theta \dot{R}} I_i = 1$ и введем величины $\chi_i = \frac{M_{P_i}^\Theta I_i}{\rho^\Theta \dot{R}}$. Так как $\sum_{i=1}^n \chi_i = 1$, то величины $\chi_i(t)$ могут рассма-

триваться как коэффициенты участия i -го компонента в образовании новой фазы. Тогда мольная скорость I_i образования продукта на единице площади поверхности раздела фаз может быть выражена как $I_i = \chi_i \frac{\rho^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \dot{R}$. В кристаллах, образующихся в переохлажденных металлических расплавах, подвижность компонентов очень мала. Поэтому концентрация $c_i^\ominus$ компонента $P_i^\ominus$ будет определять вклад мольной скорости образования продукта I_i в общую скорость роста.

Поэтому можно упрощенно принять коэффициент χ_i равным средней концентрации i -го компонента в растущем зародыше

$$I_i = c_i^\ominus \frac{\rho^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \dot{R} = \frac{\rho_i^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \dot{R}. \quad (13)$$

Учитывая (13) и проводя дополнительные преобразования (12), можно записать [16]

$$\begin{aligned} & \mathbf{J}_q^\ominus \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\ominus} \right) - \mathbf{J}_q^\Lambda \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{1}{T^\Lambda} \right) - \\ & - \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^\ominus \cdot [\mathbf{grad} \mu_i^\ominus]_T - \sum_{j=1}^m \mathbf{J}_j^\Lambda \cdot [\mathbf{grad} \mu_j^\Lambda]_T \right) = \\ & = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i^\ominus}{M_{P_i^\ominus}} \frac{d}{dt} \left(\frac{A_i}{T} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, мы получили выражение, левая часть которого отражает влияние на рост зародыша тепловых и диффузионных процессов. Правая часть выражения определяет нелинейные процессы на границе раздела фаз.

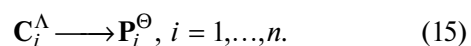
Традиционный термодинамический подход описания роста кристалла предполагает, что процессы на его поверхности лимитируются диффузионным подводом компонентов из исходного расплава [1, 21, 22]. При таком допущении область классического рассмотрения поверхностных явлений ограничивается близкими к локальному равновесию процессами (dI_i/dt и A_i равно нулю). Наш метод существенно расширяет область изучения поверхностных явлений, позволяя рассматривать условие локального равновесия в качестве частного случая общего описания процесса роста кристалла.

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Разработанная теория была применена для описания различных случаев роста кристаллов в переохлажденных металлических системах.

К характерным задачам можно отнести рост кристаллов изменяющегося состава из раствора и рост кристаллов неизменного стехиометрического состава в эвтектическом расплаве. Коротко рассмотрим оба этих случая.

В ряде случаев роста кристаллов изменяющегося состава химические реакции (1) сводятся к процессу перехода компонентов через фазовую границу. Такой процесс можно представить в виде



Приведение уравнений (1) к (15) позволяет упростить уравнение (14).

Исследования процессов роста кристаллов в переохлажденных расплавах показывают, что во многих системах ключевое влияние на рост оказывают величина переохлаждения, скорость протекания диффузионных процессов и влияние эффектов “захвата примеси” [15]. При этом градиент температуры у поверхности кристалла не оказывает существенного влияния на скорость роста. Поэтому для простоты выводов в ряде случаев можно пренебречь этим эффектом. Преобразуем выражение (14) к виду [16]

$$I_i = \frac{1}{M_{P_i^\ominus}} \left[-J_i^\Lambda + {}^\ominus_i \rho^\ominus \frac{d\mu_i^\Lambda}{dt} \bigg/ \frac{\partial \mu_i^\Lambda}{\partial r} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (16)$$

Таким образом, мы получили выражение для мольной скорости продукта реакции (15) на единице площади поверхности. При этом последний член выражения характеризует влияние нелинейных эффектов на рост кристалла. Полученное выражение с некоторыми допущениями может быть использовано для расчета роста кристаллов в различных твердых растворах. К примеру, в работе [15] рассмотрено применение выражения для роста кристаллов при отжиге аморфных лент.

Другим характерным примером применения теории является описание процесса роста кристаллов в эвтектических системах. В таких системах в исходном расплаве образуются кристаллы различного стехиометрического состава. Рассмотрим процесс роста кристалла одной из таких фаз в исходном расплаве. В этом случае выражения (1) сводятся к одной реакции вида



Из-за единства стехиометрического состава в таком зародыше отсутствуют диффузионные процессы. Принимая, как и в предыдущем случае, что градиенты температуры у поверхности несущественно влияют на рост, можно преобразовать выражение (14) к виду [16]

$$I = \frac{-\sum_{i=1}^m J_i^{\Lambda} \frac{\partial \mu_i^{\Lambda}}{\partial r} + \frac{\rho^{\Theta}}{M_{\mathbf{P}^{\Theta}}} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^m v_i^{\Lambda} \mu_i^{\Lambda} - v_{\mathbf{P}^{\Theta}} \mu_{\mathbf{P}^{\Theta}}^{\Theta} \right)}{\frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{i=1}^m v_i^{\Lambda} \mu_i^{\Lambda} - v_{\mathbf{P}^{\Theta}} \mu_{\mathbf{P}^{\Theta}}^{\Theta} \right)}, \quad (18)$$

в котором второе слагаемое в числителе характеризует влияние локально-неравновесных эффектов на рост.

Полученное выражение может быть использовано для расчета роста кристаллов в различных эвтектических системах. К примеру, в работе [28] рассмотрено применение выражения (18) для роста кристаллов в переохлажденных металлических расплавах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная теория в целом демонстрирует перспективность применения вариационных методов для решения нелинейных задач, которые не могут быть решены с использованием классических подходов неравновесной термодинамики. Применение к термодинамической системе уравнений, определяющих закономерность изменения формы растущей поверхности, дает возможность развития теории для описания движения межфазной границы сложной формы с учетом влияния нелинейных процессов.

В практическом плане разработанная теория дает возможность проведения расчетов закономерностей роста кристаллов в различных переохлажденных системах. Описание системы кристалл — исходный расплав уравнениями (1)–(5), (14) позволяет провести динамическое моделирование роста кристалла с учетом влияния тепловых и диффузионных процессов, а также локально-неравновесных эффектов на поверхности раздела фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований № FENU-2023-0011 (2023011ГЗ))

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D.* Metastable Solids from Undercooled Melts. Amsterdam: Elsevier, 2007.
2. *Гамов П.А., Дрозин А.Д., Дудоров М.В., Рошчин В.Е.* // Металлы. 2012. № 6. С. 101.
3. *Baker J.C., Cahn J.W.* // Acta Metallurgica. 1969. № 17. P. 575.
4. *Aziz M.J., Kaplan T.* // Ibid. 1988. № 36. P. 2335.
5. *Pinomaa T., Provatas N.* // Ibid. 2019. № 168. P. 167.
6. *Jackson K.A., Beatty K.M., Gudgel K.A.* // J. of Crystal Growth. 2004. № 271, P. 481.
7. *Fang Y., Galenko P.K., Liu D. et al.* // Phil. Trans. R. Soc. 2022. № 380. P. 2217.
8. *Sobolev S.L., Tokmachev M.G., Kolobov Y.R.* // Materials. 2023. № 16. P. 1622.
9. *Galenko P.K., Ankudinov V.* // Acta Materialia. 2019. № 168. P. 203.
10. *Galenko P., Sobolev S.* // Physical Review E. 1997. № 55. P. 343.
11. *Sobolev S.L.* // Physical Review E. 1997. № 55. P. 6845.
12. *Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C. et al.* // Annual Review of Materials Research. 2002. № 32. P. 163.
13. *Sekerka R.F.* in Advances in Crystal Growth Research. Amsterdam: Elsevier, 2001.
14. *Jokisaari A.M., Voorhees P.W., Guyer J.E. et al.* // Computational Materials Science. 2017. № 126. P. 139.
15. *Dudorov M.V.* // J. of Crystal Growth. 2014. № 396. P. 45.
16. *Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshchin V.E.* // Crystals. 2022. № 12. P. 1522.
17. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow: Longman, 1954.
18. *de Groot S.R., Mazur P.* Non-Equilibrium Thermodynamics. London: Dover, 1984.
19. *Kjelstrup S., Bedeaux D.* Series on advances in statistical mechanics. NJ: World Scientific, 2008.
20. *Jou D., Casas-Vázquez J., Lebon G.* Extended Irreversible Thermodynamics. New York: Springer, 2010.
21. *Дрозин А.Д.* Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: монография. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007.
22. *Glandsdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. New York: John Wiley&Sons, 1971.
23. *Gyarmati I.* Non-Equilibrium Thermodynamics. Berlin: Springer, 1970.
24. *Gruber C., Brechet S.D.* // Entropy. 2011. № 13. P. 367.
25. *Gay-Balmaz F., Yoshimura H.* // Ibid. 2019. № 21. P. 8.
26. *Lanczos C.* The Variational Principles of Mechanics. New York: Dover Publications, 1986.
27. *Gelfand I.M., Fomin S.V., Silverman R.A.* Calculus of Variations. New York: Dover Publications, 2000.
28. *Dudorov M.V., Drozin A.D., Stryukov A.V. et al.* // J. of Physics: Condensed Matter. 2022. № 34. P. 444002.