

На правах рукописи

Орлов Алексей Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ  
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Специальность  
01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-  
математических наук

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Физики Твёрдого тела Российской Академии наук.

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук  
Гуськов Александр Павлович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
Зайцев Сергей Иванович, ИПТМ РАН

кандидат физико-математических наук  
Федюшкин Алексей Иванович, ИПМех РАН

**Ведущая организация:** Государственный научно-исследовательский и  
проектный институт редкометаллической  
промышленности

Защита диссертации состоится «02» октября 2014 года в 15<sup>30</sup> ч на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
проф. д.ф.-м.н.



С.И. Мухин

### **Актуальность проблемы.**

Периодические структуры, образующиеся в процессе направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава, вызывают большой интерес, как со стороны прикладной науки, так и со стороны фундаментальных исследований. Практический интерес вызван тем, что микроструктура эвтектических композитов представляет собой либо матрицу одного компонента со стержневидными включениями другого, либо чередование пластин разных фаз, образующихся одновременно из расплава, в связи с чем такой материал обладает свойствами, представляющими комбинацию свойств составляющих его фаз. Однако практическое применение эвтектических композитов ограничено трудностью их получения. До настоящего времени остается неизвестной сложная пространственно-временная динамика формирования периодической двухфазной структуры из однородного жидкого расплава. В частности фундаментальной проблемой в этом процессе является вопрос о природе морфологической неустойчивости простейших пространственно-периодических стационарных состояний, которые приводят к такой разнообразной динамике. Многообразие формы и размеров получающихся фазовых структур определяются неравновесными процессами в окрестности границы фазового перехода.

Наиболее популярной теорией, описывающей процесс кристаллизации эвтектических расплавов с образованием периодических структур, является теория Ханта и Джексона. Однако она не объясняет причин формирования периодических

структур. Хант в своей работе [1] дал такую характеристику состояния теории кристаллизации эвтектик в настоящее время: "Хотя в понимании эвтектического, монотектического и перитектического роста имеется некоторый прогресс, большинство работ является достаточно качественными" и далее: "Представляется вероятным, что дальнейший прогресс, можно достигнуть только при попытке создания модели нестационарного роста... Следовало бы построить более простую аналитическую модель для монотектического роста и проверить устойчивость сосуществования фаз".

Многие исследователи считают, что основной причиной появления периодических структур является неустойчивость межфазной границы в процессе фазового перехода. Начиная с классической работы Маллинза и Секерки, имеется множество теоретических расчетов, которые дают качественные соответствия той или иной математической модели направленной кристаллизации с наблюдаемыми структурами. Однако до сих пор практически нет убедительных сопоставлений количественных результатов теоретических расчетов с результатами экспериментов. Одним из немногих результатов, который совпадает с экспериментом, является полученная в работах [2,3] зависимость периода эвтектической структуры от скорости перемещения межфазной границы, которая точно совпадает с известными экспериментальными зависимостями для ряда материалов. Выражение для периода эвтектической структуры



было найдено в виде:

$$\lambda = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon|\Lambda|}. \quad (1)$$

где  $\lambda$  - период эвтектической структуры,  $\chi$  и  $\chi'$  -коэффициенты температуропроводности жидкой и твёрдой фазы соответственно,  $\varepsilon$  - скрытая теплота плавления,  $\Lambda$  - кинетический параметр, определяемый моделью механизма роста. Для механизма роста посредством винтовых дислокаций, для экспоненциального механизма роста выражение (1) дает зависимость периода эвтектической структуры от стационарной скорости перемещения межфазной границы  $V_s$ , точно совпадающую с экспериментальными.

Представляемая работа, по сути есть развитие, проверка и анализ полученных результатов упомянутой модели направленной кристаллизации.

### **Цель работы.**

Теоретическое исследование процессов кристаллизации расплавов и, в частности, сплавов эвтектического состава представляется весьма важным, как с точки зрения познания механизмов процесса роста, так и с точки зрения предварительного определения параметров структуры кристаллизующегося сплава и, в конечном счёте, управления структурой получаемого материала.

Работу можно разделить на три самостоятельные части. Каждая часть имела свою определённую цель: 1. связать кинетику кристаллизации с макрораспределением компонент. 2. рассчитать распределения компонент вблизи межфазной границы в случае ячеистой формы фронта кристаллизации (модельный расчёт). 3. провести модельный расчёт экспериментально наблюдаемых эвтектических структур [4].

### **Научная новизна работы.**

Нам удалось впервые из решений одной задачи направленной кристаллизации, рассматривающей устойчивость межфазной границы к возмущениям температуры и концентрации, найти связь периода распределения концентрации компонент с механизмами роста, рассчитать ячеистый фронт кристаллизации и объяснить принцип его возникновения, рассчитать структуру образующейся твёрдой фазы.

Мы смогли провести связь между процессами происходящими на микроуровне с характеристиками образующейся макроструктуры. Жёстко связали зависимость периода эвтектической структуры от скорости кристаллизации с количеством атомных слоёв межфазной границы и другими кинетическими параметрами. Оценили ширину межфазной границы.

Нам удалось из решения задачи направленной кристаллизации рассчитать два типа распределения концентрации компонент в случае ячеистой формы фронта кристаллизации.

Решение задачи направленной кристаллизации также позволило нам провести модельный расчет структур эвтектического сплава, наблюдаемых в экспериментах по изучению влияния условий кристаллизации на образующуюся структуру твёрдой фазы.

### **Апробация работы.**

Результаты работы докладывались на конференции “Кристаллогинезис и минералогия”, Санкт-Петербург, 2001, на конференции “Новые материалы и технологии. Инновации XXI века”, Черногоровка, 2001, на X Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 2002, на международной конференции “Рост кристаллов и тепломассоперенос”, Обнинск, 2001, the 2<sup>nd</sup> Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences, Pasadena, California, 2001, на 6-ой международной конференции «Рост монокристаллов и тепломассоперенос», Обнинск, 2005, the 17 th American Conference on Crystal Growth and Epitax, Lake Geneva, Wisconsin, 2009.

### **Публикации.**

Основное содержание работы отражено в 9 публикациях, список которых приведён в конце автореферата.

## **Объём и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и выводов; содержит 102 страницы основного текста, включая 36 рисунков и 5 таблиц. Список литературы включает 76 названий.

## **Основное содержание работы.**

Данную работу можно разделить на четыре более или менее самостоятельных главы. Глава 1 – литературный обзор, состоит из двух частей. В первой части приводятся хорошо известные и являющиеся общепризнанными теории – это теория кристаллизации эвтектик Ханта и Джексона, и теория устойчивости плоской поверхности раздела Маллинза и Секерки, а также небольшой обзор по современным статьям. Вторая часть посвящена новой модели направленной кристаллизации, на базе которой и проделана представляемая работа. Глава 2 посвящена работе, в которой подробно рассматривается связь кинетики кристаллизации, т.е. механизма присоединения атомов к поверхности растущего кристалла с периодом образующейся макро структуры. В главе 3 проводится модельный расчёт фронта кристаллизации, поясняется предполагаемый принцип его возникновения и рассматривается вопрос распределения концентрации компоненты вблизи фронта кристаллизации в случае ячеистого фронта. И наконец, в главе 4 проводится модельный расчёт структуры твёрдой фазы, образующейся в процессе направленной кристаллизации.

Глава вторая. *Связь кинетики кристаллизации с формированием макрораспределения компонент в объеме кристалла.*

Уравнения теплопроводности и диффузии представляют собой математическую формулировку принципов сохранения энергии и вещества. Решения этих уравнений дают распределения температуры и концентрации в макро масштабе, т.е. в масштабе, на котором среда считается непрерывной. В работах [2,3] при описании распределения температуры и концентрации компонент при направленной кристаллизации была получена зависимость периода распределения концентрации компонент от кинетического коэффициента, который представляет собой производную скорости перемещения межфазной границы по переохлаждению ( $\Delta T_k$ ).

$$\lambda = \frac{2\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \Lambda} \quad \Lambda = \left. \frac{\partial V}{\partial \Delta T_k} \right|_{z=z_b}$$

$\chi', \chi$  - коэффициент температуропроводности твёрдой и жидкой фазы;  
 $\lambda$  - период эвтектической структуры;  
 $\varepsilon$  - теплота фазового перехода;  
 $\Lambda$  - кинетический коэффициент;

Но эта величина должна находиться из кинетики присоединения молекул кристаллизующегося расплава к растущей поверхности. Кинетический коэффициент появляется в задаче кристаллизации из граничного условия, которое связывает скорость перемещения межфазной границы и макроскопические характеристики, такие как температура межфазной границы, концентрация компонент, коэффициент поверхностного натяжения. Движущей силой этого процесса кристаллизации является кинетическое переохлаждение, которое определяется как разность между равновесной

температурой фазового перехода и температурой межфазной границы. Т.е. средняя температура молекул будет ниже температуры фазового перехода и от нее будет зависеть частота с которой молекулы присоединяются к поверхности кристалла и, следовательно, скорость роста. Известны различные механизмы присоединения молекул к растущей поверхности. Основными моделями являются модель нормального роста, модель роста посредством винтовых дислокаций и модель послойного роста или роста по средствам двумерного зародыша образования. Зависимость скорости роста от кинетического переохлаждения зависит от механизма роста, по которому растет кристалл. В данной части работы рассматривается дислокационная модель роста, согласно которой:

$$V = h_d \Delta T_k^2$$

где  $h_d$  - кинетический коэффициент,  $\Delta T$  - кинетическое переохлаждение.

Для дислокационного механизма роста зависимость периода от скорости выглядит следующим образом:

$$\lambda = \frac{\pi(\chi' + \chi)}{\varepsilon \sqrt{h_d V}} \quad (2)$$

Следовательно, полная постановка задачи кристаллизации должна содержать согласованные между собой краевые задачи уравнений непрерывности и кинетическую задачу, описывающую процесс присоединения молекул к растущей поверхности. Первая

задача описывает процессы на макроскопическом масштабе, т.е. в масштабе, на котором пренебрегается движением отдельных молекул. Вторая задача оперирует величинами на микроскопическом масштабе. Сюда входят характеристики движения молекул – частота столкновений с межфазной поверхностью, толщина молекулярного слоя и т.д. Кинетический коэффициент дает возможность связать эти различные по своим пространственным масштабам задачи. Т.е. мы получаем связь между кинетическими процессами на межфазной границе и процессами формирования периодической макроструктуры. Современное состояние теоретических исследований кинетики роста при направленной кристаллизации позволяет продвинуться еще дальше, и связать, например, число атомарных слоев, участвующих в процессе кристаллизации, с периодом макроструктуры. Эту связь можно установить, используя работы Канна [5], в которых получена зависимость между средним числом атомарных слоев (через параметр диффузности), участвующих в процессе кристаллизации, скоростью перемещения межфазной границы и кинетическим переохлаждением.

$$V = \frac{\beta(1+2g^{1/2})}{g} \frac{D \cdot \varepsilon^2}{4\pi T^2 R T \sigma V_m} \Delta T_k^2$$

$$h_d = \frac{\beta(1+2g^{1/2})}{g} \frac{D \cdot \varepsilon^2}{4\pi T^2 R T \sigma V_m} \quad (3)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии в жидкости;  $\varepsilon$  - скрытая теплота плавления;  $R$  - газовая универсальная постоянная;  $T$  - температура фазового перехода;  $V_m$  – молярный объём;  $\sigma$  – поверхностная энергия;  $\beta$  - поправочный множитель, оценивает отличие длины

перескока на поверхности из жидкой фазы в твёрдую и величины перескока в жидкости;  $g$  – параметр диффузности

Выражение (2) позволяет найти значение  $h_d$  из экспериментальной зависимости периода от скорости. Подставляя расчётное значение в теоретическое выражение из теории Канна (3), мы можем оценить величину параметра диффузности ( $g$ ), которая в свою очередь, связана с количеством атомных слоёв межфазной границы[5]:

$$g = 2\pi^4 n^3 e^{-\frac{1}{2}\pi^2 n}$$

где  $n$  - количество слоёв межфазной границы.

В представляемой работе показывается, что согласно теоретическим расчетам в процессе кристаллизации участвуют 3-5 атомарных слоев. Зависимость между средним количеством слоев и периодом макроструктуры настолько сильная, что изменение среднего числа слоев на единицу ведет к изменению периода макроструктуры на порядок рис.1[5]:

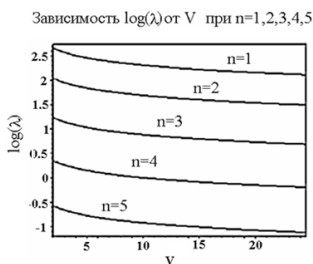


Рис.1 Зависимость логарифма периода, от скорости кристаллизации, для разного количества слоёв межфазной границы.



Глава третья. О механизме образования ячеистой структуры фронта кристаллизации.

Распределение концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации.

В данной части работы объясняется предполагаемый нами принцип возникновения ячеистой формы фронта кристаллизации. Рассматривается вопрос распределения концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации в случае ячеистой формы фронта. Дается модельный расчет 1.формы фронта а) в случае кристаллизации твёрдого раствора, б) в случае кристаллизации эвтектики 2.распределения концентрации компонент вблизи фронта кристаллизации.

Решение задачи в работе [2] проводилось по следующей схеме.

Чтобы корректно учесть граничные условия, система уравнений записывалась в криволинейной

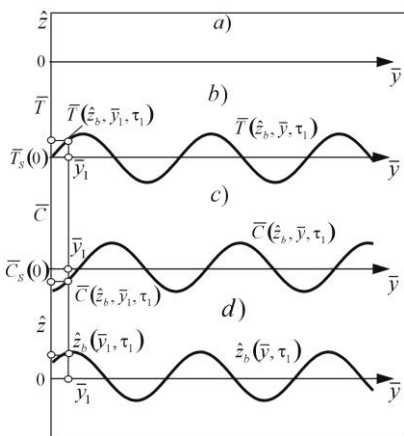


Рис.2.

системе координат, в которой граница становится плоской (рис.2 график а). В криволинейных координатах задавалось малое гармоническое возмущение по температуре и по концентрации (рис.2. граф. б, с). Этот шаг физически соответствует тому, что задаются малые возмущения на криволинейной границе. Далее записывается краевая задача для

малого возмущения, и находится дисперсионное уравнение для этой задачи. Возмущениями здесь были возмущения температуры и концентрации. Скорость же межфазной границы зависела от кинетического переохлаждения, которое является разностью между температурой фазового перехода и температурой межфазной границы. Для скорости межфазной границы, характеризуемой возмущением температуры и концентрации, было получено выражение:

$$V_m = \theta f_{T0} + \gamma f_{C0}$$

где  $V_m$  - малое возмущение скорости,  $f_{T0}, f_{C0}$  - малое возмущение по температуре и концентрации,  $\theta, \gamma$  - коэффициенты определяемые из решения задачи.

Поясним предполагаемый принцип возникновения ячеистой формы фронта. Скорость каждой точки фронта зависит от конкретного значения температуры и концентрации в этой точке. Величина температуры и концентрации определяет величину переохлаждения, а переохлаждение скорость движения данной точки фронта. Соответственно форма фронта искривляется в процессе роста (рис.1, граф.d) и определяется как интеграл от скорости кристаллизации. Решение задачи направленной кристаллизации, были получены в комплексной форме в криволинейной систем координат. После преобразования решений (т.е. выделения действительной части решений и преобразований решений в прямоугольную систему координат),

было получено предельно упрощённое выражение для формы фронта кристаллизации:

$$z_b(y) = \frac{e_m \cos(K_2 y)}{\Gamma K^2 + g_m \cos(K_2 y)}$$

где  $e_m$  и  $g_m$  – постоянные коэффициенты,  $K$  – волновое число,  $\Gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

Модельный расчёт распределения концентрации компонент вблизи фронта, проводился с помощью решения задачи направленной кристаллизации в действительной форме в прямоугольной системе координат, которое в предельно упрощённом виде может быть представлено следующим образом:

$$\bar{C}^o(z, \bar{y}, \bar{\tau}) = C^o(z)_s + C^o(\hat{z})_m \cos(K_2 y)$$

Где  $C^o(z)_s$  - решение стационарной задачи в действительной форме,  $C^o(\hat{z})_m \cos(K_2 y)$  - решение задачи для малых возмущений.

Необходимо заметить, что вопрос распределения концентрации компонент в случае кристаллизации твёрдого раствора и в случае кристаллизации эвтектики принципиально разные вещи.

В первом случае мы имеем кристаллизацию однофазного твёрдого раствора с неким периодическим распределением компонент, решение наших уравнений дают следующие распределение компонент.

На представленном графике (рис.3) по оси ординат отложена координата  $z$  соответствующая направлению движения фронта, т.е.

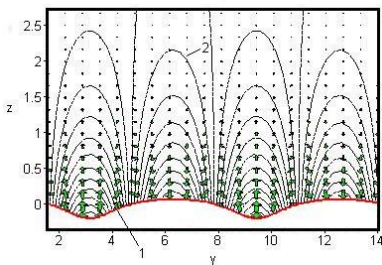


Рис.3

фронт движется вдоль  $z$ , по оси абсцисс отложена координата  $y$ , направление которой перпендикулярно направлению роста. Кривая 1 соответствует расчётной форме фронта, представляющего собой так называемый ячеистый фронт,

здесь видно качественное соответствие с экспериментом. Тонкими линиями 2 изображены изолинии концентрации компоненты, причём максимум концентрации по второму компоненту соответствует впадинам ячеистого фронта, стрелочками показано направление потока компоненты.

Во втором случае, т.е. в случае кристаллизации эвтектики, кристаллизуется двухфазная структура, и имеем практически

полное расслоение в твёрдой фазе, второй компонент кристаллизуется как отдельная фаза.

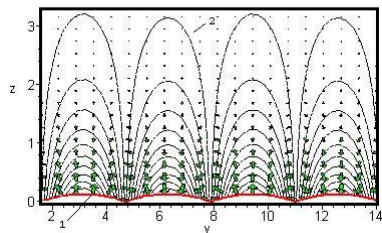


Рис.4

Наши расчеты дают следующее распределение концентрации компонент

(рис.4). Координаты те же. 1 расчётная форма фронта, 2 изолинии, стрелки поток второго компонента .

Но экстремумы, т.е. максимум и минимум концентрации компонента В попадает в соседние ячейки.

Т.е. в первом случае в соседних ячейках одинаковое распределение концентрации компонент, а во втором случае в соседних ячейках концентрируются разные компоненты.

Это принципиальное различие мы объясняем следующим образом. В решении задачи содержится параметр  $m$  – наклон линии ликвидуса. Зависимость  $m$  от концентрации и определяет различие.

В случае кристаллизации твёрдого раствора при положительном отклонении концентрации от начальной, равновесная температура кристаллизации уменьшается, а при отрицательном отклонении равновесная температура кристаллизации увеличивается, в случае же эвтектики другая картина: здесь равновесная температура кристаллизации возрастает и при отрицательном отклонении и при положительном отклонении концентрации.

Учитывая описанную зависимость наклона ликвидуса от концентрации, мы получили представленные решения, которые дают качественно правильную картину.

Глава четвёртая. *Модельный расчёт эвтектических структур на базе решений модели направленной кристаллизации.*

В работе [2] решения задачи направленной кристаллизации было получено в комплексной форме в криволинейной системе координат. Для получения реальной картины распределения, необходимо было выделить действительную часть решения, и перевести решения в прямоугольную систему координат, что и было сделано в работе.

Также, было показано, что наряду с известным типом решения задачи [2]:

$$C(z, y, \tau) = C_s(z) + C_m(z) \exp(Ky + \omega\tau) = C_s(z) + f_c,$$

где  $C_s(z)$  - решение стационарной задачи,  $C_m(z)$  - амплитуда наложенных возмущений;  $K = K_1 + iK_2$ ,  $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ .

решением задачи является также и следующее выражение ( $K_1 = 0$ ):

$$C(z, y, \tau) = C_s(z) + C_m(z)(h_1 \exp(iK_2 y + \omega\tau) + h_2 \exp(-iK_2 y + \omega\tau)) = C_s(z) + f_c^*$$

это выражение отличается от предыдущего наличием второго слагаемого по возмущениям, причём во втором слагаемом  $K = K_1 - iK_2$  ( $h_1$  и  $h_2$  - константы). Дело в том, что решением задачи является как решение с “+ $K_2$ ”, так и решение с “- $K_2$ ”, а происходит это из-за того, что в уравнениях задачи направленной кристаллизации “ $K$ ” всегда в квадрате, это свойство построенной

теории возмущений. Данное свойство задачи позволят описывать сложные структуры, образующиеся в процессе направленной кристаллизации эвтектик.

В преобразованном (т.е. в действительной форме в прямоугольной системе координат) и упрощённом виде решение может быть представлено следующим образом:

$$\bar{C}^o(\hat{z}, \bar{y}, \bar{\tau}) = C(\hat{z})_s^o + \left( \frac{\partial C(\hat{z})_s^o}{\partial z} \right) z_b + h_1 \left( C(\hat{z})_{m1}^o - \left( \frac{\partial C(\hat{z})_{m1}^o}{\partial z} \right) z_b \right) + h_2 \left( C(\hat{z})_{m11}^o - \left( \frac{\partial C(\hat{z})_{m11}^o}{\partial z} \right) z_b \right)$$

$$C(\hat{z})_s^o = 1 + C_1 \exp(s_1 \hat{z}),$$

$$C(\hat{z})_{m1}^o = C_{m1} \exp(s_2 \hat{z}) \cos(\rho + s_3 \hat{z} + K_2 y + \omega_2 \tau),$$

$$C(\hat{z})_{m11}^o = C_{m1} \exp(s_2 \hat{z}) \cos(\rho + s_3 \hat{z} - K_2 y + \omega_2 \tau),$$

где  $C(\hat{z})_s^o$  - решение стационарной задачи;  $C(\hat{z})_{m1}^o$ ,  $C(\hat{z})_{m11}^o$  - решение задачи для малых возмущений;  $C_1$ ,  $C_{m1}$ ,  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$ ,  $\rho$  - коэффициенты определяемые из решения задачи.

Полученное решение задачи направленной кристаллизации позволило рассчитать распределение концентрации компоненты в жидкой фазе в процессе кристаллизации.

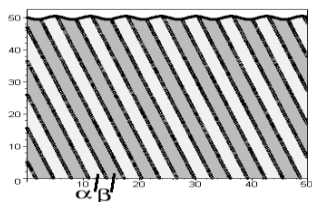
Следуя поставленной цели, перед нами стояла задача рассчитать значение концентрации на границе в каждый момент времени, и тем самым предположить возможное строение твёрдой фазы. Полагая, что концентрация в жидкой фазе на фронте, определяет фазу, которая будет кристаллизоваться в этой области. (А точнее отклонение, по концентрации в положительную или

отрицательную сторону от начального состава, в данном случае  $C_E$ ).

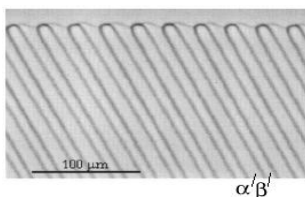
Используя найденные решения задачи, и произвольные значения модельных параметров был произведен расчёт (по точкам) возможных структур твёрдой фазы. Выражения для формы фронта также было преобразовано с учётом второго слагаемого по возмущениям с отрицательным волновым числом.

Экспериментальные структуры были взяты из работы [4].

Расчётная структура

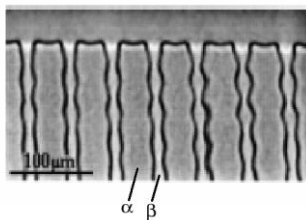
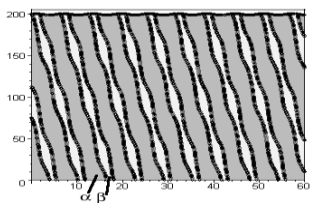


Экспериментальная [4]



$$C(z_b) = 0.2 \cos(y + 0.3\tau),$$

$$z_b = 0.5 \cos(y + 0.3\tau)$$

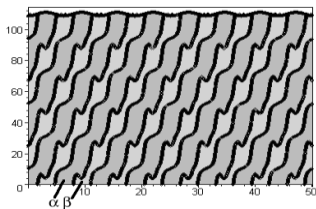


$$C(z_b) = \sin(z_b + y + 0.05\tau) + 0.3 \sin(z_b - y + 0.05\tau)$$

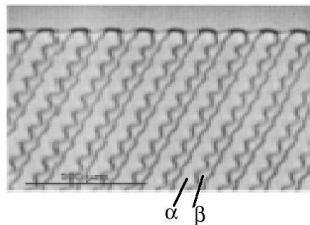
$$z_b = -\cos(y + 0.05\tau) - 0.3 \cos(y - 0.05\tau)$$



Расчётная структура



Экспериментальная [4]



$$C(z_b) = -15\cos(z_b + y - 0.15\tau) - 9\cos(z_b - y - 0.15\tau)$$

$$z_b = 0.7\cos(y - 0.15\tau) + 0.42\cos(y + 0.15\tau)$$

Отметим, что представленные экспериментальные структуры получены с помощью эксперимента представляющего собой процесс направленной кристаллизации органического соединения между двумя прозрачными пластинами (толщина образца мала, т.е. по сути структуры двумерные). Но подобные структуры (т.е. периодические уширения и сужение одной из кристаллизующихся фаз) также наблюдались и в случае кристаллизации трёхмерных образцов [7].

### Выводы.

1. В работе рассмотрена связь кинетики кристаллизации и периода эвтектической структуры. Проведена оценка феноменологических параметров - параметра диффузности и ширины межфазной границы. Для исследуемых составов эвтектик расчётная ширина границы составила 3-5 атомных слоёв.

2. На основе решения задачи направленной кристаллизации был проведён модельный расчёт двух типов ячеистой формы фронта кристаллизации: при кристаллизации твёрдого раствора и кристаллизации эвтектики; показано качественное соответствие

расчётной формы фронта кристаллизации с формой фронта наблюдаемой в эксперименте. Показано различие распределения концентрации компоненты в процессе формирования ячеистого фронта кристаллизации в случае кристаллизации твёрдого раствора и в случае кристаллизации эвтектики.

3. На основе решений исследуемой модели направленной кристаллизации, рассматривающей неустойчивость межфазной границы к периодическим (пространственным и временным) возмущениям температуры и концентрации на фронте кристаллизации, без использования каких-либо дополнительных параметров, был проведён модельный расчёт эвтектических структур с различным углом наклона пластин относительно направления роста и периодически изменяющимся значением толщины пластин. Получены три типа структур. Показано качественное соответствие расчётных структур с экспериментально наблюдаемыми структурами.

4. Результаты модельных расчётов, выполненных в работе, показали, что положенные в основу исследуемой модели представления о неравновесности процесса кристаллизации (учёт движущей силы процесса кристаллизации - кинетического переохлаждения, неустойчивость стационарных решений задачи направленной кристаллизации к малым периодическим возмущениям температуры и концентрации на межфазной границе) справедливы.

## Публикации.

1. Gus'kov A., Orlov A. Dependence of period of macrostructures on kinetic parameters under directed crystallization // Computational Materials Science. – 2002, - 24, -P.93-98.
2. Гуськов А.П., Орлов А.Д., О механизме образования ячеистой структуры фронта кристаллизации // Материаловедение. -2004, -№3, -С. 43.
3. Gus'kov A. P., Orlov A. D.. Model Calculation of Experimentally Observed Eutectic Structures // Crystallography Reports. – 2005, - Vol. 50, -Suppl.1, -P.74.
4. Гуськов А. П., Орлов А.Д. Влияние межфазного неравновесного слоя расплава на формирование периодической эвтектической структуры // Материаловедение, -2009, -№12, -С. 2-5.
5. Гуськов А.П., Орлов А.Д., Зависимость периода эвтектической структуры от кинетических параметров // Кристаллогенезис и минералогия, Сборник тезисов конференции, Санкт-Петербург, 2001, - С.135.
6. А.П. Гуськов, А.Д. Орлов, Зависимость периода эвтектической структуры от кинетических параметров // 4-я международная конференции, Рост монокристаллов и тепломассоперенос, Обнинск, 2001, -С 198-204.
7. Орлов А.Д., Гуськов А.П. Зависимость периода эвтектической структуры от кинетических параметров //

Новые материалы и технологии. Инновации XXI века.  
Тезисы докладов, Черноголовка, 2001, С. 107.

8. Гуськов А.П., Орлов А.Д. О механизме образования периодической эвтектической структуры // X Национальная конференция по росту кристаллов, тезисы докладов, Москва, 2002, -С.401.
9. Gus'kov A. P., Orlov A. D. Dependence of period macro structures on kinetic parameters under directed crystallization // The 2<sup>nd</sup> Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences, Pasadena, California, 2001, -P.62.

#### **Список литературы.**

1. Hunt J.D., Lu S.Z., Crystallisation of eutectics, monotectics and peritectics // Handbook of Crystal Growth, Vol. 2, Part B, Amsterdam, North-Holland, 1994,- P.1111.
2. Гуськов А.П. Об устойчивости межфазной границы при кристаллизации эвтектик // Письма в ЖТФ, - 2001. - Т. 27, - Вып. 11, -С. 86-94.
3. Гуськов А.П. Иерархия неустойчивостей межфазной границы при направленной кристаллизации // Изв.АН, Сер.физ. – 1999, -Т. 63, - №9, -С. 1772-1782.

4. Ginibre M., Akamatsu S., Faivre G. Experimental determination of the stability diagram of a lamellar eutectic growth front // Physical Review E, -1997, -v.56, - №1, 780-796.
5. Cahn J. W., Hillig W.B., Sears G.W. The molecular mechanism of solidification // Acta Metallurgica, - 1964, - 12, - P.1421
6. Gus'kov A., Orlov A. Dependence of period of macrostructures on kinetic parameters under directed crystallization // Computational Materials Science. – 2002, - 24, -P.93-98.
7. Takigawa Y., Tode M., et al. Eutectic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> and  $\varepsilon$ -FeSi grown by the czochralski method from arc melt // J. Japan Society of Apply Physics, - 2002. -v. 41, -P. 3851.

#### **Отзыв**

**научного руководителя на диссертационную работу Орлова Алексея Дмитриевича  
«Исследование направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических  
наук, по специальности: 01.04.07 – физика конденсированного состояния.**

Орлов Алексей Дмитриевич был принят на работу в лабораторию оптической прочности и диагностики кристаллов (ЛОПДК) ИФТТ РАН в 2000 году по окончании физико-химического факультета Московского института стали и сплавов (МИСиС). Дипломная работа Орлова была посвящена экспериментальным исследованиям движения границ зерен в кристаллах алюминия. В это время в лаборатории проводились исследования влияния неравновесных свойств фазовых переходов на тепломассоперенос при кристаллизации бинарных растворов эвтектических систем. Теоретические расчеты показывали, что процессы массопереноса таких систем тесно связаны с неравновесными свойствами растворов перед межфазной границей. В частности период эвтектической структуры определяется кинетикой присоединения частиц кристаллизующегося раствора к растущей твердой фазе. Орлов А.Д. активно подключился к работе. В его задачу входил анализ имеющихся в литературе моделей механизмов роста кристаллов и влияния их параметров на период эвтектической структуры. А.Д.Орловым было показано, что период эвтектической структуры однозначно связан с неустойчивостью межфазной границы и при выращивании эвтектических композитов единственным параметром, определяющим период эвтектической структуры, является скорость кристаллизации.

А.Д. Орловым проведена оценка феноменологических параметров: параметра диффузности и ширины межфазной границы. Для исследуемых составов эвтектик расчётная ширина границы составила 3-5 слоёв при наблюдаемом в экспериментах периоде эвтектической структуры. Согласно проведенным А.Д.Орловым расчетам, формирование эвтектической структуры идет в неравновесном слое раствора перед межфазной границей. В этом слое идет распад раствора на равновесные фазы. Результат распада зависит от его механизма и теплофизических условий зоны распада. Одним из требований к эвтектическим композитам является однородность фаз матрицы и армирующих элементов. Результаты диссертации показывают, что для улучшения качества эвтектических композитов требуется анализ процессов в зоне распада кристаллизующегося раствора.

В процессе работы над диссертацией А.Д.Орлов освоил метод линейного анализа устойчивости сложных динамических систем. Для математических расчетов им была



освоена и активно использовалась система символьных математических расчетов «Maple». Им проведён модельный расчёт экспериментально наблюдаемых эвтектических структур, с периодически изменяющейся толщиной пластин и угла наклона пластин к направлению роста. Показано, что, в отличие от известных моделей, наблюдаемые в экспериментах структуры не требуют дополнительных условий, а объясняются неравновесными условиями фазовых переходов. Полученные результаты являются важными для практического получения эвтектических композитов. При получении эвтектических композитов с требованием прямолинейных армирующих элементов, рассмотренные в расчетах сложные структуры являются дефектом. Проведенные расчеты дают возможность определить причину появления этих дефектов и возможность их устранения.

Из диссертационной работы можно сделать общий вывод. Период армирующих элементов эвтектических композитов, процессы в зоне распада кристаллизующегося раствора, от которых зависит однородность фаз армирующих элементов и геометрия этих элементов зависят от неравновесных свойств фазовых переходов, и описываются одной математической моделью, учитывающей, в отличие от обычно используемых квазиравновесных условий, движущую силу процесса кристаллизации.

Результаты диссертации опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, доложены на международных и российских конференциях.

Алексей Дмитриевич показал себя как хороший исследователь и добросовестный работник. Результатам его исследований всегда можно доверять. Он продемонстрировал способность самостоятельно решать как научные, так и технические проблемы. Он вполне заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук.

Научный руководитель

С.н.с., к.-ф.-м.-н.,

Подпись А.П.Гуськова заверяю,

Ученый секретарь ИФТТ РАН

А.П.Гуськов.



Г.Е. Абросимова.

**Объявление о защите диссертации на соискание ученой степени  
кандидата наук**

Диссертационный совет Д 212.132.08 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 4, объявляет, что Орлов Алексей Дмитриевич представил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Исследование процесса направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава» по специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния».

Защита диссертации состоится 02 октября 2014 г.

Текст объявления о защите диссертации и полный текст диссертации размещены на сайте НИТУ «МИСиС» 19.06.2014 по адресу:

<http://www.misis.ru/tabid/176/ArticleID/1969/%D0%9E%D1%80%D0%BB%D0%BE%D0%B2-%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B5%D0%B9-%D0%94%D0%BC%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87.aspx>