

02.00.04

К 291

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

д.т.н.

КУЗНЕЦОВ Александр Васильевич

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ СЛОЖНОГО СОСТАВА В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К ПРОЦЕССУ ОБРАЗОВАНИЯ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ

Специальность 02.00.04.- физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете.

Научные руководители - доктор технических наук
профессор В.Е. Рошин,
- доктор технических наук
А.Д. Дрозин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор Сотников А.И.,

кандидат технических наук
доцент Жихарев В.М.


Ведущая организация - Институт металлургии Уральского
отделения РАН (г. Екатеринбург).

Защита состоится "16" октября 1992 г., в 14-00, на
заседании специализированного совета Д - 053.13.03 по присуждению
ученой степени кандидата технических наук в Челябинском государ-
ственном техническом университете по адресу: 454080, г. Челябинск,
проспект им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "9" сентября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат физ.-мат. наук



В.П. Бескачко

Актуальность работы. Зарождение новой фазы в однокомпонентных средах и сводимых к нему случаях к настоящему времени исследованы достаточно полно. Значительно меньше исследованы процессы зарождения новой фазы, образующейся в результате протекания химических реакций. Известен так же ряд работ по зарождению двухкомпонентных продуктов гетерофазных химических реакций. Однако при рассмотрении вопросов, связанных, например, с образованием неметаллических включений сложного состава (оксисульфидов, карбонитридов и т.п.), необходимо учитывать, что образование новой фазы идет в результате одновременного протекания сравнительно большого числа реакций. В связи с этим возникает необходимость в разработке теории зарождения сложных продуктов произвольного числа химических реакций.

В диссертационной работе приведено обобщение теории зарождения продуктов гетерофазных химических реакций на случай произвольного числа химических реакций и показана возможность применения этой теории к процессу образования неметаллических включений в стали. Актуальность работы обусловлена необходимостью обобщения теории зарождения одно- и двухкомпонентных зародышей продуктов химических реакций, а также потребностью в теории, непосредственно применимой к процессу зарождения комплексных неметаллических произвольного состава.

В данной работе проведено исследование зарождения продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в общем виде. В ней не вводится ограничений по количеству протекающих химических реакций и по числу компонентов, участвующих в них.

Разработка общей теории зарождения продуктов гетерофазных химических реакций имеет большое практическое значение. Так, одной из актуальных проблем металлургии является образование неметаллических включений при раскислении стали. Зная механизм зарождения включений, в принципе можно прогнозировать их дальнейший рост и рассчитывать количество и состав этих включений в готовом металле.

Результаты данной работы могут быть использованы при исследовании ряда конкретных процессов гомогенного зарождения продуктов гетерофазных химических реакций произвольного состава.

Работа базируется на обширных экспериментальных исследованиях природы и механизма образования неметаллических включений в

стали, выполненных В.Е. Рошиным лично либо под его руководством, а при теоретическом анализе использована методика, разработанная А.Д. Дрозинным для исследования процессов зарождения двухкомпонентных продуктов гетерофазных химических реакций.

Цель работы.

1. Проведение термодинамического анализа зарождения продуктов гетерофазных химических реакций в общем виде при произвольном числе компонентов, участвующих в зародышеобразовании.

2. Исследование кинетики зародышеобразования многокомпонентных продуктов химических реакций и получение уравнений, описывающих интенсивность образования зародышей в общем виде, с учетом особенностей процесса зарождения продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава.

3. Разработка алгоритма расчета интенсивности зародышеобразования и исследование возможности его применения к расчету процессов зарождения продуктов раскисления в стали.

Научная новизна. Впервые проведен относительно полный термодинамический анализ зарождения продуктов гетерофазных химических реакций произвольного состава в самом общем виде при отсутствии ограничений по числу компонентов, участвующих в реакциях. Исследованы кинетические особенности зарождения сложных продуктов химических реакций. Впервые получена наиболее общая формула расчета интенсивности зародышеобразования продуктов гетерофазных химических реакций произвольного состава.

Научная и практическая значимость работы.

Разработана методика расчета интенсивности образования зародышей продуктов химических реакций произвольного состава в жидких растворах. Предложен алгоритм расчета интенсивности, в который не заложено ограничений по количеству реагентов, участвующих в реакциях, и по числу компонентов зародышей.

Предложены методы и программы, позволяющие проводить теоретические исследования процессов зародышеобразования эндогенных неметаллических включений в металлургических системах. Предлагаемые разработки, помимо расчетов интенсивности, позволяют определять составы и размеры критических зародышей и, тем самым, могут быть использованы при прогнозировании количества, размера, состава и распределения включений в готовом металле.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертации доложены на восьми научных конференциях, в том числе на Десятой Всесоюзной конференции по физико-химическим основам металлургических процессов (г. Москва, 1991 г.), V Всесоюзной конференции

"Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов" (г. Мариуполь, 1991 г.), Республиканской конференции "Физико-химические основы производства металлических сплавов" (г. Алмата, 1990г.), VI и VII Всесоюзных конференциях "Современные проблемы электрометаллургии стали" (г. Челябинск, 1987, 1990 г.г.).

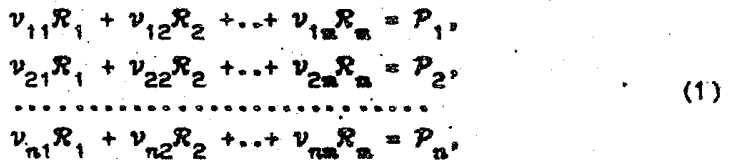
Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, общих выводов, списка использованных источников и приложения. Работа содержит 149 страниц машинописного текста, 9 рисунков, 12 таблиц, список использованных источников из 175 наименований, приложения на 24 страницах. Общий объем диссертации 197 страниц.

1. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

При исследовании процессов образования зародышей продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава рассмотрен самый общий случай, когда не вводится ограничений по количеству компонентов, участвующих в процессе зарождения.

Пусть в растворе реагентов R_1, \dots, R_m возможны n химических реакций с образованием продуктов P_1, \dots, P_n , нерастворимых в исходном растворе, но неограниченно растворимых друг в друге:



где v_{ij} ($i=1, \dots, n, j=1, \dots, m$) - стехиометрические коэффициенты реакции (i) .

При соответствующих концентрационных условиях в растворе образуются зародыши новой фазы продуктов реакций, состоящие из нескольких десятков или сотен молекул P_1, P_2, \dots, P_n . Термин "молекула" мы употребляем для указания размера частиц новой фазы продуктов реакций, не предопределяя молекулярного, ионного или какого-либо другого ее строения.

Конечной целью данной работы явилось исследование кинетики образования зародышей новой фазы. Однако прежде необходим термодинамический анализ процесса зарождения. Обычно термодинамику применяют лишь к достаточно большим системам. В диссертационной работе показана возможность ее применения к столь малым объектам, как зародыше.

Применение равновесной термодинамики к процессу образования зародыша позволило получить выражение для изменения свободной энергии Гиббса системы при образовании в ней зародыша сложного состава продуктов реакций (1).

$$\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1}) = kT \left[\alpha q^{2/3} - q \sum_{i=1}^n (c_i \ln \epsilon_i) \right]. \quad (2)$$

Здесь q - количество молекул в зародыше, c_i - молекулярная доля i -ого компонента в зародыше, α - величина характеризующая поверхностную энергию зародыша, и определяемая для сферической частицы по следующему выражению

$$\alpha = (36\pi)^{1/3} v^{2/3} \frac{\gamma}{kT}. \quad (3)$$

(v - средний молекулярный объем зародыша, зависящий только от его состава, γ - значение коэффициента поверхностного натяжения для плоской поверхности раздела фаз); ϵ_i - пересыщением раствора по i -ому компоненту рассматриваемого зародыша:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 / c_i.$$

ϵ_i^0 - абсолютное пересыщение раствора по i -ому компоненту:

$$\epsilon_i^0 = \prod_{j=1}^n (a_{R_j})^{v_{ij}} / K_i.$$

K_i - константа равновесия i -ой химической реакции в (1), a_i - активность i -ого компонента зародыша, a_{R_j} - активность j -ого компонента раствора.

При выводе выражения (2) использовалась, не приведенная здесь, формула для химического потенциала компонента зародыша, полученная А. Д. Дрозиним.

Поведение функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ оказывает решающее влияние на кинетику зародышеобразования. В связи с этим целесообразно провести ее полное исследование как математической функции. Реальный зародыш состоит из фазы продуктов реакций и части переходного слоя, ограниченных поверхностью натяжения. Размер термодинамического зародыша (число молекул q в нем) может принимать любые положительные значения, в том числе и нецелые и меньшие единицы. Состав зародыша, то есть концентрации компонентов зародыша c_i ($i=1, \dots, n-1$), могут выражаться любыми числами, при которых соблюдается условие $\sum_{i=1}^{n-1} c_i \leq 1$. Считаем также функцию

$\Delta G(c_1, \dots, c_{n-1})$ дважды дифференцируемой, а активности компонентов $a_i(c_1, \dots, c_{n-1})$ - непрерывно дифференцируемыми функциями, удов-

летворяющими в соответствующих предельных случаях законом, аналогичным закону Генри для двухкомпонентного раствора.

С учетом этого, дифференцируя функцию $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ по q , и независимым концентрациям, получим соответственно:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial q} = kT \left[\frac{2}{3} \alpha q^{-1/3} - \sum_{i=1}^n c_i \ln \epsilon_i \right]. \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c_k} = kT \left\{ \alpha_k' q^{2/3} - q (\ln \epsilon_k - \ln \epsilon_n) \right\}, \quad (5)$$

В термодинамике изменение функции ΔG характеризует возможность самопроизвольного протекания процесса в том или ином направлении. Всякому процессу роста или растворения зародыша однозначно соответствует определенный комплекс значений функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$. Если переход из начального состояния в конечное сопровождается увеличением энергии Гиббса системы, то для макрообъектов это означает, что самопроизвольное протекание такого процесса невозможно. Однако зародыш является малым объектом, для которого большое значение имеют флуктуации параметров состояния системы. Термодинамика описывает поведение зародыша "в среднем". Поэтому, если она запрещает переход из какого-либо начального состояния в конечное, то для зародыша это означает, что вероятность прямого перехода меньше вероятности обратного, но прямой переход при этом не исключается.

Для дальнейшего анализа провели исследование поведения функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ при условии постоянства состава зародыша, то есть когда $c_1 = \text{const}$, $c_2 = \text{const}$, ..., $c_{n-1} = \text{const}$. Первая производная функции $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ по q определяется выражением (4). Приравнивая его к нулю можно определить критический размер зародыша q^M при заданном постоянном составе:

$$q^M(c_1, \dots, c_{n-1}) = \left[\frac{2/3 \alpha}{\sum_{i=1}^n (c_i \ln \epsilon_i)} \right]^3. \quad (6)$$

начиная с которого возможен самопроизвольный рост частицы, сопровождающийся уменьшением ее свободной энергии Гиббса. При размерах зародыша меньших q^M его рост возможен лишь за счет флуктуаций.

Так как функция $\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})$ непрерывна, то анализируя выражения (2, 4, 5, 6) можно заключить, что на линии, определенной выражением (6) (линия 2 рис. 1), существует некоторая точка с координатами $(q^K, c_1^K, \dots, c_{n-1}^K)$ при которых значение функции $\Delta G(q^K, c_1^K, \dots, c_{n-1}^K)$ минимально.

Так как в соответствии с общей теорией флуктуаций количество зародышей каждого типа резко (обратно экспоненциально) зависит от

Изменение энергии Гиббса системы при образовании в ней зародыша новой фазы, продуктов раскисления кислородсодержащего железа титаном (0.1%[Ti], 0.05%[O])

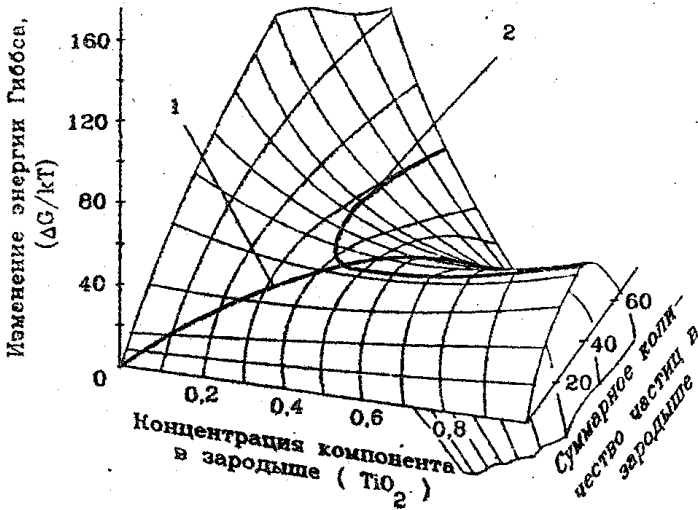


Рис. 1

Изменение состава зародыша продукта раскисления железа комплексами Mn-Si по мере его роста, цифры у кривых - размер зародыша (суммарное количество молекул в нем)

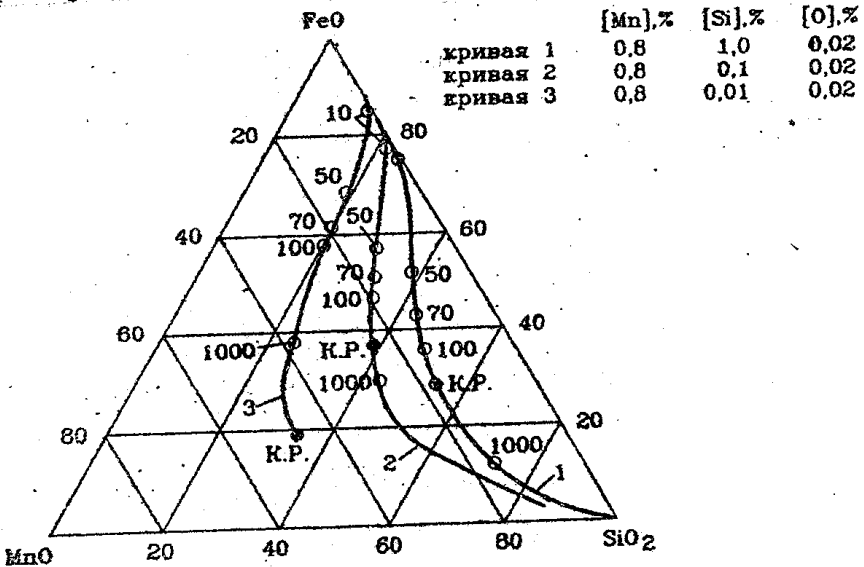


Рис. 2

соответствующего этому типу значения функции ΔG , то основная часть зародышей, которым удастся вырасти в макрофазу, будет "проходить" через окрестность точки с координатами $(q^k, c_1^k, \dots, c_{n-1}^k)$. Назовем эту точку критической и определим область критических составов из выражений (5), приравнявая их к нулю:

$$x_k' q^{2/3} - q(\ln \varepsilon_k - \ln \varepsilon_n) = 0, \quad (k=1, \dots, n-1). \quad (7)$$

Полученные нами $(n-1)$ уравнений (7) определяют такой состав (концентрации компонентов c_1, \dots, c_{n-1}) для каждого размера зародыша (q), при котором величина свободной энергии Гиббса (ΔG) минимальна. Совокупность выражения (6) и $(n-1)$ уравнений вида (7) определяют координаты критической точки, через окрестность которой переход зародышами поверхности ΔG наиболее энергетически выгоден. Численное значение величины ΔG^k в этой точке можно определить, подставляя выражение (6) в (2):

$$\Delta G^k = \frac{1}{3} kT x(c_1^k, \dots, c_{n-1}^k) (q^k)^{2/3}. \quad (8)$$

Для удобства дальнейшего изложения назовем подмножество, определяемое выражением (6) - подмножеством максимумов, а подмножество, определяемое группой уравнений вида (7), - подмножеством минимумов (линия 1 рис. 1).

По результатам проведенного термодинамического анализа разработан алгоритм расчета параметров критического зародыша при образовании многокомпонентных продуктов гетерофазных химических реакций. В качестве примера был проведен расчет изменения функции ΔG в зависимости от размера и состава двухкомпонентного зародыша для случая раскисления кислородсодержащего железа титаном (рис. 1). На рис. 2 приведены результаты расчета изменения энергетически выгодного состава трехкомпонентного зародыша в процессе его роста для случая совместного раскисления железа марганцем и кремнием при различных концентрациях раскислителей в металле.

Разработанный алгоритм позволяет проводить расчеты изменения состава зародыша в процессе его роста, определять параметры критического зародыша, то есть позволяет получить информацию о начальной стадии зарождения сложных продуктов химических реакций, экспериментальное исследование которой практически невозможно.

2. РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАРОДЫШЕЙ

Одной из конечных целей работы является вывод уравнения зародышеобразования, в которое, как будет показано далее, входит

выражение, определяющее равновесные концентрации зародышей новой фазы.

Равновесными концентрациями зародышей в теории нуклеации принято называть концентрации зародышей в тех случаях, когда пересыщение среды недостаточно для образования новой макрофазы. Зародыши при этом находятся в статистическом равновесии друг с другом и раствором. При этом для каждого отдельного зародыша вероятность приобретения еще одной молекулы продукта за некоторый фиксированный промежуток времени Δt меньше вероятности потери молекулы продукта. В силу этого, каждый отдельный зародыш в среднем должен не расти, а растворяться. Однако, вероятность образования зародышей при этом хотя и мала, но не равна нулю и является некоторой положительной величиной. Ввиду того, что количество молекул реагентов в растворе очень велико, число образовавшихся зародышей некоторого минимального размера хотя и на много порядков меньше числа молекул в растворе, но все же достаточно большое. Некоторая часть этих зародышей (пропорциональная соответствующей вероятности) за время Δt присоединит к себе еще одну молекулу, затем - еще одну и так далее, до тех пор, пока очередная соответствующая часть не окажется меньше одного зародыша. В результате взаимных переходов зародышей из состояния с одним размером в состояние с другим размером устанавливается статистическое равновесие, при котором переходы между соседними состояниями взаимно уравновешены.

Из теории флуктуаций теоретической физики известно, что вероятность флуктуаций какой-либо величины обратноэкспоненциально зависит от минимальной работы, необходимой для того, чтобы произвести соответствующее изменение системы. Используя это, получили формулу равновесного числа зародышей

$$N^D(q_1, \dots, q_n) = B \exp \left\{ - \Delta G(q_1, \dots, q_n) / kT \right\}, \quad (9)$$

где $\Delta G(q_1, \dots, q_n)$ - изменение свободной энергии Гиббса раствора при образовании в нем зародыша из q_1 молекул P_1, \dots, q_n молекул P_n . B - неизвестная постоянная.

Коэффициент B определяли по методике, разработанной А. Д. Дрозным, но применительно к нашему случаю образования многокомпонентных зародышей.

Для определения B поступали следующим образом. Разбивали нашу систему, имеющую объем V^D , на малые равные части объема V^B каждая. Величину объема V^B подбирали так, чтобы выполнялись два условия. Во-первых, эти объемы должны быть достаточно малы, чтобы в любом из них в любой момент времени могло находиться не более

одного зародыша. Во-вторых, эти объемы должны быть достаточно велики, чтобы образование зародыша в одном из них, не влияло бы на образование зародышей в соседних частях системы. Число таких частей V^B , на которые разбивается система, равно

$$n^B = v^s / v^B. \quad (10)$$

Пусть $P(q_1, \dots, q_n)$ - вероятность того, что в произвольный момент времени в рассматриваемой подсистеме будет находиться один зародыш класса (q_1, \dots, q_n) . В фиксированный момент времени возможны два события: 1) в подсистеме присутствует один зародыш из этого класса. Вероятность такого события равна $P(q_1, \dots, q_n)$; 2) в подсистеме нет ни одного зародыша этого класса. Вероятность такого события равна $1 - P(q_1, \dots, q_n)$. Выражая математические ожидания числа зародышей (q_1, \dots, q_n) во всей системе и приравнявая правой части (9), получили

$$P(q_1, \dots, q_n) = B \frac{v^B}{v^s} \exp\left[-\Delta G(q_1, \dots, q_n) / RT\right]. \quad (11)$$

Используя то, что сумма вероятностей $P(q_1, \dots, q_n)$ для всех возможных классов зародышей (q_1, \dots, q_n) равна единице, получили

$$B = v^s / v^B. \quad (12)$$

Для окончательного определения B нужно задать величину v^B . Мы поставили два в общем-то противоречивых условия. Если, например, мы примем v^B равным объему некоторого малого зародыша, то при образовании здесь этого зародыша, для остальных зародышей просто не останется места; т.е. первое требование к v^B будет выполнено. Но образование этого зародыша вызовет снижение концентраций реагентов в некоторой прилегающей зоне раствора. Но эта зона относится уже не к выделенной подсистеме, а какой-то другой. В результате, концентрационные условия, а следовательно, и вероятности образования зародышей в них будут зависеть от того, какие зародыши образовались в выделенной подсистеме. Таким образом нарушается второе требование к величине v^B . Задавая слишком большое значение v^B , мы, при соблюдении второго условия, можем нарушить первое, т.е. в выделенной подсистеме может образоваться не один, а несколько зародышей. Подбирая соответствующее компромиссное значение для v^B , в общем виде нашли

$$B = \min_j \left[N_{x_j} / v_{i,j} \right]. \quad (13)$$

где индекс i - соответствует тому продукту P_i для которого ΔG при образовании одномолекулярного зародыша минимально, N_{x_j} - количество молекул j -ого реагента в системе.

3. РОСТ ЗАРОДЫШЕЙ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

Рост или растворение зародыша новой фазы происходит в результате случайных приобретений и потерь зародышем молекул новой фазы. Следовательно, в уравнение зародышеобразования, которое выведем позднее, должны входить вероятности приобретения зародышем молекул продуктов реакций за какой-то фиксированный отрезок времени. Для определения этих величин воспользовались методом Зельдовича сопряжения микроскопической и макроскопической скоростей роста зародыша. Для использования этого метода необходимо знать макроскопическую скорость роста зародыша, то есть скорость роста частицы в случае, если бы ее рост полностью подчинялся законам роста макротела.

Пренебрегая тепловыми процессами, считая состав частицы по сечению одинаковым и используя стационарное решение уравнения диффузии, получили математическую модель роста зародыша, близкого к критическому:

$$\prod_{j=1}^n (c_{x_{jF}})^{\nu_{tj}} = K_t \alpha_t \exp \left\{ \left[2\alpha + 3 \sum_{k=1}^{n-1} \left[\alpha_k' (\delta_{tk} - c_k) \right] \right] / [3q^{1/3}] \right\}, \quad (14)$$

($t=1, \dots, n$),

$$\sum_{t=1}^n c_{x_{tF}} = 1, \quad (15)$$

$$\sum_{t=1}^n \nu_{tj} I_t = - \frac{c_{x_j} - c_{x_{jF}}}{R} \frac{\rho D_{x_j}}{M_{x_j}}, \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (16)$$

$$\frac{dc_t}{dt} = \frac{A}{q} N_A \left[I_t - c_t \sum_{t=1}^n I_t \right], \quad (t=1, \dots, n), \quad (17)$$

$$\frac{dq}{dt} = 4N_A \sum_{t=1}^n I_t, \quad (18)$$

$$R = \left[\frac{3\nu q}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad A = 4\pi R^2, \quad (19)$$

где c_{x_j} , $c_{x_{jF}}$ — концентрация j -ого реагента в объеме раствора и у поверхности зародыша соответственно, I_t — мольная скорость протекающая t -ой химической реакции на единицу площади поверхности зародыша A , R — радиус зародыша, N_A — число Авогадро, D_{x_j} — коэффициент диффузии j -ого реагента.

Мы рассматриваем рост зародыша вблизи критической точки. В этой области зародыш находится в равновесии с раствором. При этом

поверхностные концентрации $c_{\mathcal{R}_j}$ близки к объемным концентрациям $c_{\mathcal{R}_j}$. В связи с этим, используя разложение в ряд Тейлора, ограничиваясь членами первого порядка, удалось найти явные выражения для мольных скоростей химических реакций (1) в следующем виде:

$$I_i = \sum_{k=1}^n Q_{ik} A_k, \quad (i=1, \dots, n). \quad (20)$$

где A_k - химическое сродство k -ой химической реакции ($k=1, \dots, n$), Q_{ik} - элементы матрицы \hat{Q} :

$$\hat{Q} = \begin{bmatrix} Q_{11} & \dots & Q_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ Q_{n1} & \dots & Q_{nn} \end{bmatrix} = \frac{\rho}{RT} \left(\hat{N} \cdot \hat{D}^{-1} \cdot \hat{\nu} \right)^{-1},$$

$$\hat{N} = \begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{1m} & \dots & \nu_{1m-1} & \nu_{1m} \\ c_{\mathcal{R}_1} & c_{\mathcal{R}_m} & \dots & c_{\mathcal{R}_{m-1}} & c_{\mathcal{R}_m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_{n1} & \nu_{nm} & \dots & \nu_{nm-1} & \nu_{nm} \\ c_{\mathcal{R}_1} & c_{\mathcal{R}_m} & \dots & c_{\mathcal{R}_{m-1}} & c_{\mathcal{R}_m} \end{bmatrix}.$$

$$\hat{\nu} = \begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \dots & \nu_{n1} \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \dots & \nu_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_{1m-1} & \nu_{2m-1} & \dots & \nu_{nm-1} \end{bmatrix}, \quad \hat{D} = \begin{bmatrix} \frac{D_{\mathcal{R}_1}}{M_{\mathcal{R}_1}} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{D_{\mathcal{R}_2}}{M_{\mathcal{R}_2}} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{D_{\mathcal{R}_{m-1}}}{M_{\mathcal{R}_{m-1}}} \end{bmatrix}.$$

где $M_{\mathcal{R}_i}$ - молекулярная масса i -ого компонента зародыша.

4. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Интенсивность зародышеобразования во многом определяется вероятностями приобретения и потери зародышами молекул новой фазы. Пусть $P_i(q_1, \dots, q_n)$ - такая величина, что для достаточно малого отрезка времени Δt произведение $P_i(q_1, \dots, q_n) \Delta t$ равно (с точностью до бесконечно малого высшего порядка по сравнению с Δt) вероятности приобретения зародышем за это время одной молекулы продукта P_i , или, что тоже самое, вероятности перехода зародыша из класса $(q_1, \dots, q_i, \dots, q_n)$ в класс $(q_1, \dots, q_i+1, \dots, q_n)$. Пусть

также $\dot{P}_i(q_1, \dots, q_n)$ - аналогичная величина, связанная с переходом $(q_1, \dots, q_i, \dots, q_n) \rightarrow (q_1, \dots, q_i - 1, \dots, q_n)$.

Рассматривая зародыш вблизи критической точки, выразили через величины P_i математические ожидания молярных скоростей образования i -тых продуктов химических реакций (1). Приравнявая их к соответствующим макроскопическим величинам I_i , определяемых в (20), после преобразований получили выражение для вероятности того, что зародыш, близкий к критическому, присоединит к себе молекулу одного из продуктов P_i и станет способен к самопроизвольному росту:

$$P^K(q_1^K, \dots, q_i^K, \dots, q_n^K) = \text{Tr} \hat{\Gamma},$$

где $\text{Tr} \hat{\Gamma}$ - сумма диагональных элементов матрицы $\hat{\Gamma}$,

$$\hat{\Gamma} = 4\pi R^K \rho N_A \left[\hat{N} \cdot \hat{D}^{-1} \cdot \hat{\nu} \right]^{-1}.$$

5. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ СЛОЖНОГО СОСТАВА В РАСТВОРЕ

Введем следующие обозначения. Пусть $N_Z(q)$ - количество зародышей из q молекул (независимо от состава) в рассматриваемой системе, $N_Z^D(q)$ - "равновесное" количество зародышей из q молекул в системе. В соответствии со смыслом $N_Z(q)$ и $N_Z^D(q)$ можно записать:

$$N_Z(q) = \sum_{\sum q_i = q} N(q_1, \dots, q_n),$$

$$N_Z^D(q) = \sum_{\sum q_i = q} N^D(q_1, \dots, q_n),$$

где суммирование производится по всем возможным наборам (q_1, \dots, q_n) , таким, что их сумма равна q . $N(q_1, \dots, q_n)$ - число зародышей из q_1 молекул P_1, \dots, q_n молекул P_n в системе. Пусть также $P_Z(q)$ и $\dot{P}_Z(q)$ такие величины, что для достаточно малого отрезка времени Δt произведения $P_Z(q)\Delta t$ и $\dot{P}_Z(q)\Delta t$ равны вероятностям того, что произвольно выбранный зародыш из q молекул неизвестного состава соответственно приобретет или потеряет одну молекулу новой фазы (P_1 , или P_2, \dots , или P_n , безразлично). С помощью формулы полной вероятности из теории вероятностей заключаем, что

$$P_Z(q) = \sum_{\sum q_i = q} \left[\sum_{i=1}^n P_i(q_1, \dots, q_n) \frac{N(q_1, \dots, q_n)}{N_Z(q_1, \dots, q_n)} \right]. \quad (21)$$

Интенсивность образования зародышей новой фазы определяется

выражением

$$J(q) = N_{\Sigma}(q-1) \cdot P_{\Sigma}(q-1) - N_{\Sigma}(q) \cdot P_{\Sigma}(q). \quad (22)$$

В стационарном режиме

$$J(q) = J = \text{const.}$$

Подставляя в это выражение (22) и, с учетом (21), переходя от полученного разностного уравнения к дифференциальному, можно получить

$$J = 1 / \int_0^{\infty} \frac{dq}{N_{\Sigma}^P P_{\Sigma}}. \quad (23)$$

Показано, что равновесное число зародышей $N_{\Sigma}^P(q)$ приближенно может быть определено по формуле

$$N_{\Sigma}^P(q) = q^{n-1} \int_{\Omega} N^P(q, c_1, \dots, c_{n-1}) dc,$$

где область интегрирования Ω -симплекс $(c_1 \geq 0, \dots, c_{n-1} \geq 0; \sum_{i=1}^{n-1} c_i \leq 1)$, а

dc - следует рассматривать как $(dc_1 \cdot dc_2 \cdot \dots \cdot dc_{n-1})$. Это выражение с учетом формулы (9), в которой сделана замена аргументов в функции ΔG , можно переписать в следующем виде:

$$N_{\Sigma}^P(q) = B q^{n-1} \int_{\Omega} \exp[-\Delta G(q, c_1, \dots, c_{n-1})/kT] dc. \quad (24)$$

Разлагая функцию ΔG как функцию нескольких переменных в ряд Тейлора в окрестности критической точки, ограничиваясь членами второго порядка и подставляя (24) в формулу (23) получили выражение для расчета интенсивности зародышеобразования:

$$J = B \cdot P^K \cdot (q^K)^{n-1} \cdot \left(2\pi\right)^{\frac{n}{2}} \cdot \frac{\sqrt{-|\hat{G}|}}{|\hat{G}_0|} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^K}{kT}\right). \quad (25)$$

где $|\hat{G}|$ и $|\hat{G}_0|$ - определители матриц \hat{G} и \hat{G}_0 соответственно:

$$\hat{G} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1,n-1} & G_{1q} \\ G_{21} & G_{22} & \dots & G_{2,n-1} & G_{2q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{n-1,1} & G_{n-1,2} & \dots & G_{n-1,n-1} & G_{n-1,q} \\ G_{q1} & G_{q2} & \dots & G_{q,n-1} & G_{qq} \end{bmatrix},$$

$$\hat{G}_0 = \begin{bmatrix} G_{11} & \dots & G_{1,n-1} \\ \dots & \dots & \dots \\ G_{n-1,1} & \dots & G_{n-1,n-1} \end{bmatrix}.$$

$$G_{qq} = \frac{\partial^2 \Delta G(q^K, c_1^K, \dots, c_n^K)}{\partial q^2 kT}, \quad G_{qt} = \frac{\partial^2 \Delta G(q^K, c_1^K, \dots, c_n^K)}{\partial q \partial c_t kT},$$

$$G_{tq} = \frac{\partial^2 \Delta G(q^K, c_1^K, \dots, c_n^K)}{\partial c_t \partial q kT}, \quad G_{tj} = \frac{\partial^2 \Delta G(q^K, c_1^K, \dots, c_n^K)}{\partial c_t \partial c_j kT},$$

$$\Delta G^K = \Delta G(q^K, c_1^K, \dots, c_n^K), \quad G_{tq} = G_{qt}, \quad G_{tj} = G_{jt}.$$

Верхний индекс к указывает, что соответствующие величины относятся к критическому зародышу.

Формула (25) позволяет рассчитывать интенсивность образования зародышей продуктов гетерофазных химических реакций произвольного состава. Для расчета по этой достаточно сложной формуле был разработан алгоритм расчета:

A1. Определяем координаты критической точки.

A1.1. Определяем абсолютные пересыщения ε_t^0 раствора относительно t -ого компонента зародыша:

$$\varepsilon_t^0 = \prod_{j=1}^n [c_{x_j}]^{v_{tj}} / K_t, \quad (t=1, \dots, n)$$

A1.2. Задаемся некоторыми исходными значениями (c_1, \dots, c_{n-1}) концентраций независимых компонентов в критическом зародыше.

A1.3. Для состава (c_1, \dots, c_{n-1}) определяем активности a_t компонентов фазы зародыша, значения величины α и ее производных

$$\alpha'_i = \frac{\partial \alpha}{\partial c_i}, \quad \alpha''_{ik} = \frac{\partial^2 \alpha}{\partial c_i \partial c_k}, \quad (j, k = 1, \dots, n)$$

A1.4. Определяем пересыщения ε_t раствора по компонентам зародыша:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_t^0 / a_t, \quad (t=1, \dots, n)$$

A1.5. Находим значения вспомогательных функций f_t и их производных f'_{ij} :

$$f_t = 3\alpha'_i \sum_{k=1}^n c_k \ln \varepsilon_k - 2\alpha [\ln \varepsilon_t - \ln \varepsilon_n],$$

$$f'_{ij} = 3\alpha''_{ij} \sum_{k=1}^n c_k \ln \varepsilon_k + 3\alpha'_i [\ln \varepsilon_j - \ln \varepsilon_n] - 2\alpha'_j [\ln \varepsilon_t - \ln \varepsilon_n] +$$

$$+ 2\alpha \left[\frac{\partial \ln a_t}{\partial c_j} - \frac{\partial \ln a_n}{\partial c_j} \right], \quad (i, j = 1, \dots, n-1)$$

Составляем матрицу

$$\hat{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_{n-1} \end{pmatrix}, \quad \hat{f}' = \begin{pmatrix} f'_{11} & \dots & f'_{1, n-1} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ f'_{n-1, 1} & \dots & f'_{n-1, n-1} \end{pmatrix}, \quad \hat{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_{n-1} \end{pmatrix}.$$

A1.6. Находим матрицу уточненных значений состава критичес-

кого зародыша:

$$\hat{C}^H = \hat{C} - (\hat{f}')^{-1} \cdot \hat{f}.$$

A1.7. Если для всех i $0 < c_i^H < 1$, переходим к A1.9.

A1.8. $\hat{C}^H = 0.5 (\hat{C}^H + \hat{C})$. Переходим к A1.7.

A1.9. Если для всех i $|c_i^H - c_i| < \delta$, где δ - приемлемая точность вычислений, переходим к A1.11.

A1.10. $\hat{C} = \hat{C}^H$. Переходим к A1.3.

A1.11. Находим число молекул q^K в критическом зародыше:

$$q^K = \left[\frac{2}{3} z \left/ \sum_{k=1}^n c_k \ln c_k \right. \right]^3.$$

A2. Находим величину ΔG^K свободной энергии Гиббса, необходимой для образования критического зародыша ΔG^K :

$$\Delta G^K = \frac{1}{3} z (q^K)^{2/3} kT.$$

A3. Определяем энергетический множитель G_E :

A3.1. Находим величины

$$G_{ij} = z_{ij}^n q^{2/3} + q \left[\frac{\partial \ln \alpha_i}{\partial c_j} - \frac{\partial \ln \alpha_n}{\partial c_j} \right]; \quad G_{iq} = \frac{2}{3} z_i^q q^{-1/3} - \ln z_i + \ln z_n;$$

$$G_{qq} = -\frac{2}{9} z q^{-4/3}. \quad (i, j = 1, \dots, n-1)$$

A3.2. Находим определители

$$|\hat{G}_0| = \begin{vmatrix} G_{11} & \dots & G_{1,n-1} \\ \dots & \dots & \dots \\ G_{n-1,1} & \dots & G_{n-1,n-1} \end{vmatrix},$$

$$|\hat{G}| = \begin{vmatrix} G_{11} & \dots & G_{1,n-1} & G_{1q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{n-1,1} & \dots & G_{n-1,n-1} & G_{n-1,q} \\ G_{q1} & \dots & G_{q,n-1} & G_{qq} \end{vmatrix}.$$

A3.3. Находим энергетический множитель G_E :

$$G_E = (2\pi)^{n/2-1} (q^K)^{n-1} \sqrt{|\hat{G}|} / |\hat{G}_0|.$$

A4. Находим "вероятностный" множитель P^K :

A4.1. Составляем матрицу

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} \frac{v_{11}}{c_{x_1}} - \frac{v_{1n}}{c_{x_n}} & \dots & \frac{v_{1,n-1}}{c_{x_{n-1}}} - \frac{v_{1n}}{c_{x_n}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{v_{n1}}{c_{x_1}} - \frac{v_{nn}}{c_{x_n}} & \dots & \frac{v_{n,n-1}}{c_{x_{n-1}}} - \frac{v_{nn}}{c_{x_n}} \end{pmatrix}.$$

$$\hat{D} = \begin{bmatrix} D_{x_1} & & & & \\ \frac{D_{x_1}}{N_{x_1}} & 0 & \dots & & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & & D_{x_{m-1}} & \\ 0 & 0 & \dots & \frac{D_{x_{m-1}}}{N_{x_{m-1}}} & \end{bmatrix}, \quad \hat{v} = \begin{bmatrix} v_{11} & \dots & v_{n1} \\ \dots & \dots & \dots \\ v_{1,m-1} & \dots & v_{n,m-1} \end{bmatrix}.$$

А4.2. Рассчитываем радиус R^K критического зародыша и определяем матрицу $\hat{\Gamma}$:

$$R^K = \left(3v_0^K / 4\pi \right)^{1/3}, \quad \hat{\Gamma} = 4\pi R^K \rho N_A \left(\hat{N} \cdot \hat{D}^{-1} \cdot \hat{v} \right)^{-1},$$

где N_A - число Авогадро.

А4.3. Определяем "вероятностный" множитель P^K :

$$P^K = \sum_{i=1}^n \Gamma_{i,i}.$$

А5. Находим "равновесный" множитель B :

А5.1. Рассчитываем количества молекул N_{x_j} компонентов в 1 кг раствора:

$$N_{x_j} = N_A c_{x_j} / M_{x_j}, \quad (j=1, \dots, n)$$

А5.2. Находим вспомогательные величины

$$G_i = x_i - \ln p_i^0, \quad (i = 1, \dots, n),$$

где x_i - значение x для чистого i -го продукта и определяем i^* - значение i , при котором G_i минимально.

А5.3. Рассчитываем "равновесный" множитель B :

$$B = \min_{j=1, \dots, n} \left[N_{x_j} / p_{i^* j} \right]$$

А6. Определяем интенсивность зародышеобразования в 1 кг раствора J :

$$J = B P^K G_{x_j} \exp \left[- \Delta G^K / kT \right].$$

В таблицах 1 и 2 приведены результаты расчета интенсивности зародышеобразования продуктов раскисления железа титаном и кремнием и марганцем и титаном.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен термодинамический анализ зарождения продуктов гетерофазных химических реакций в наиболее общем виде, без ограничений по числу компонентов, участвующих в реакциях. Получена формула изменения энергии Гиббса системы при образовании зародыша продуктов химических реакций. Проведено исследование поведения функции ΔG как функции состава и размера зародыша. Получена формула расчета критического размера зародыша, определен его состав.

ТАБЛИЦА 1

Интенсивность ($\text{кг}^{-1} \text{с}^{-1}$) образования зародышей продуктов раскисления кислородсодержащего железа (0.05%[O]) комплексом Tl-Si при 1600°C

[Ti], %	[Si], %									
	0.001	0.004	0.016	0.064	0.256	1.000	4.096			
0.001	0	0	0	0	0	0	$6.3 \cdot 10^1$			
0.004	0	0	0	0	0	0	$3.2 \cdot 10^5$			
0.016	$8.1 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^7$	$4.3 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^9$	$5.0 \cdot 10^{10}$	$2.1 \cdot 10^{13}$			
0.064	$4.2 \cdot 10^{17}$	$8.7 \cdot 10^{17}$	$2.0 \cdot 10^{18}$	$6.2 \cdot 10^{18}$	$3.0 \cdot 10^{19}$	$2.0 \cdot 10^{20}$	$1.5 \cdot 10^{21}$			
0.256	$2.1 \cdot 10^{22}$	$4.3 \cdot 10^{22}$	$9.3 \cdot 10^{22}$	$2.4 \cdot 10^{23}$	$8.8 \cdot 10^{23}$	$4.8 \cdot 10^{24}$	$2.9 \cdot 10^{25}$			
1.000	$7.2 \cdot 10^{24}$	$1.4 \cdot 10^{25}$	$2.9 \cdot 10^{25}$	$6.4 \cdot 10^{25}$	$1.7 \cdot 10^{26}$	$6.8 \cdot 10^{26}$	$3.6 \cdot 10^{27}$			
4.096	$2.2 \cdot 10^{26}$	$4.6 \cdot 10^{26}$	$9.3 \cdot 10^{26}$	$1.9 \cdot 10^{27}$	$4.2 \cdot 10^{27}$	$1.1 \cdot 10^{28}$	$4.2 \cdot 10^{28}$			

ТАБЛИЦА 2

Интенсивность ($\text{кг}^{-1}\text{с}^{-1}$) образования зародышей продуктов раскисления кислородсодержащего железа (0.2%[O]) комплексом Mn-Ti при 1600°C

[Mn], %	[Ti], %									
	0,001	0,004	0,016	0,064	0,256	1,000	4,096			
0,001	$2.0 \cdot 10^{21}$	$1.4 \cdot 10^{25}$	$1.5 \cdot 10^{27}$	$2.1 \cdot 10^{28}$	$1.3 \cdot 10^{29}$	$6.9 \cdot 10^{29}$	$3.4 \cdot 10^{30}$			
0,004	$4.2 \cdot 10^{21}$	$2.9 \cdot 10^{25}$	$2.9 \cdot 10^{27}$	$4.3 \cdot 10^{28}$	$2.7 \cdot 10^{29}$	$1.4 \cdot 10^{30}$	$6.7 \cdot 10^{30}$			
0,016	$1.0 \cdot 10^{22}$	$6.2 \cdot 10^{25}$	$6.0 \cdot 10^{27}$	$8.7 \cdot 10^{28}$	$5.4 \cdot 10^{29}$	$2.8 \cdot 10^{30}$	$1.3 \cdot 10^{31}$			
0,064	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.5 \cdot 10^{26}$	$1.3 \cdot 10^{28}$	$1.9 \cdot 10^{29}$	$1.1 \cdot 10^{30}$	$5.7 \cdot 10^{30}$	$2.7 \cdot 10^{31}$			
0,256	$6.7 \cdot 10^{23}$	$6.8 \cdot 10^{26}$	$4.0 \cdot 10^{28}$	$4.8 \cdot 10^{29}$	$2.6 \cdot 10^{30}$	$1.2 \cdot 10^{31}$	$5.6 \cdot 10^{31}$			
1,000	$4.7 \cdot 10^{26}$	$1.5 \cdot 10^{28}$	$2.6 \cdot 10^{29}$	$2.0 \cdot 10^{30}$	$8.8 \cdot 10^{30}$	$3.2 \cdot 10^{31}$	$1.2 \cdot 10^{32}$			
4,096	$9.7 \cdot 10^{29}$	$2.2 \cdot 10^{30}$	$6.2 \cdot 10^{30}$	$1.8 \cdot 10^{31}$	$5.0 \cdot 10^{31}$	$1.2 \cdot 10^{32}$	$4.1 \cdot 10^{32}$			

Разработан алгоритм расчета параметров критического зародыша при зарождении многокомпонентных продуктов химических реакций. По расчетам, проведенным с использованием разработанного алгоритма, исследовано зарождение продуктов раскисления кислородсодержащего железа комплексами раскислителей.

2. Определено число зародышей, находящихся в статистическом равновесии с раствором, которое входит в выражение интенсивности зародышеобразования.

3. Разработана модель роста зародыша в окрестности критической точки, позволяющая рассчитывать вероятности приобретения и потери зародышем молекул новой фазы. Модель может быть использована самостоятельно при расчетах роста зародышей малого размера.

4. Исходя из сопряжения микроскопических и макроскопических характеристик процесса роста зародыша в окрестности критической точки определены плотности вероятностей того, что "подошедший" к критической точке зародыш присоединит к себе одну молекулу новой фазы и станет способным к самостоятельному росту.

5. С использованием полученных термодинамических соотношений, формулы "равновесного" числа зародышей, формулы вероятностей переходных процессов составлено и для стационарного случая решено одномерное уравнение зародышеобразования продуктов гетерофазных химических реакций в общем виде без ограничений по числу компонентов зародыша.

6. Разработан алгоритм расчета интенсивности зародышеобразования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава.

7. Исследована возможность применения разработанного алгоритма к расчету процессов зарождения продуктов раскисления в стали. Проведены расчеты интенсивности зародышеобразования продуктов раскисления кислородсодержащего железа комплексами раскислителей.

В связи со значительными трудностями экспериментального исследования интенсивности зарождения продуктов раскисления в стали проведенные теоретические исследования могут иметь большое практическое значение.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Дрозин А.Д., Кузнецов А.В., Рошин В.Е. Математическая модель раскисления в капилляре //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. Докл. 6 Всесоюз. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1987. -С. 102.

2. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Термодинамика образования зародышей новой фазы в многокомпонентных растворах //Физи-

- ко-химические основы производства металлических сплавов: Тез. Докл. Республиканской конф. -Алма-Ата: Наука, 1990. С. 88-89.
3. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Кинетика зарождения продуктов химических реакций в металлических расплавах //Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. Докл. 7 Всесоюзн. научн. конф. -Челябинск: ЧПИ, 1990. -С. 13-14.
4. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Методика расчета интенсивности образования зародышей продуктов химических реакций в металлических расплавах //Там же. -С. 14.
5. Дрозин А.Д., Кузнецов А.В., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Экспериментальная проверка методики расчета гомогенного образования включений в жидком металле //Изв. АН СССР. Металлы. -1991. - № 1. С. 52-56.
6. Дрозин А.Д., Кузнецов А.В., Рошин В.Е. Кинетика образования многокомпонентных продуктов раскисления в жидкой стали //Физико-химические основы металлургических процессов. Тез. Докл. X Всесоюзн. конф. -М. 1991. -Ч 1. -С. 162-166.
7. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Термодинамика гомогенного зарождения многокомпонентных продуктов раскисления в металлических расплавах //Там же. -С. 199-201.
8. Дрозин А.Д., Кузнецов А.В., Рошин В.Е. Математическая модель процессов массопереноса при образовании включений продуктов раскисления в стали //Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов. Тез. Докл. V Всесоюзн. конф. -Мариуполь. 1991. -Ч. 2. -С. 44-46.
9. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Массоперенос и образование неметаллических включений продуктов раскисления в стали //Там же. -С. 47.
10. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Моделирование процессов образования неметаллических включений в жидком металле //Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии Тез. Докл. Всесоюзн. совещания. Новокузнецк. -1991. -С. 45.
11. Кузнецов А.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е. Математическая модель процессов образования неметаллических включений в жидком металле //Там же. -С.46-47.

В. Кузнецов