

## ТЕРМОДИНАМИКА РОСТА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДАХ

*М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Для совершенствования технологий твердофазного восстановления металлов в рудах необходимо детальное исследование закономерностей роста зародышей металлической фазы с учетом существующих в восстановительных агрегатах условий. На первом этапе исследования в целом изучены закономерности процесса роста новой фазы в многокомпонентной оксидной системе. Методами неравновесной термодинамики получено комплексное физико-химическое описание твердофазного восстановления металлов в многокомпонентной оксидной фазе, учитывающее протекающие при этом тепловые и диффузионные процессы. Дополнительно на основе методов химии несовершенных кристаллов сформулированы закономерности влияния перемещения анионных вакансий на термодинамическое состояние системы. Для рассматриваемой системы записаны физико-химические уравнения баланса вакансий и энтропии. Разработанная новая теория позволяет комплексно учитывать тепловые, диффузионные процессы и процессы перемещения вакансий в многокомпонентной оксидной системе. С целью практического исследования восстановления металлов в рудах рассмотрен случай роста частицы металла из исходной фазы руды с учетом дополнительного влияния восстановителя на протекание процесса. На основе комплексного подхода получено общее выражение производства энтропии в системе: растущий зародыш металла, исходная рудная фаза и фаза включений восстановителя. Проведенные исследования позволили построить математическую модель роста металлического кристалла в объеме оксидной фазы в зависимости от режима нагрева и состава комплексных оксидов. В частности, разработанный математический аппарат позволяет производить расчет скорости роста металлического зародыша в исходной многокомпонентной оксидной фазе. Полученная методика также дает возможность оценить степень влияния процесса перемещения анионных вакансий на закономерности процесса восстановления.

*Ключевые слова:* твердофазное восстановление, дунит, рост кристаллов, диффузия, анионные вакансии, неравновесная термодинамика.

### Введение

Исследования процессов карботермического твердофазного восстановления металлов в комплексных оксидах показали, что металлическая фаза может формироваться не на поверхности контакта с восстановителем, а в объеме оксидной фазы, на значительном удалении от места протекания химических реакций [1–2]. Кинетика восстановления металлов определяется влиянием многих факторов, в том числе температурными условиями протекания процесса, химическим составом исходных оксидов, формой и ориентацией кристаллов в исходной фазе [3–5], а также неоднородностью состава в исходной фазе, наличием воды в кристаллической решетке оксида [6–9]. Между тем ключевым фактором, определяющим скорость диффузионных процессов и, как следствие, скорость роста зародышей новой фазы, являются наличие и скорость перемещения анионных вакансий кислорода в исходной фазе [3, 4, 10].

Экспериментальному исследованию скорости протекания диффузионных процессов в комплексных оксидах посвящено много работ, в частности [3, 4, 11]. Изучены закономерности диффузии компонентов при различных физико-химических особенностях протекания процесса, получены эмпирические зависимости влияния перемещения вакансий на скорость протекания процесса для конкретных рассматриваемых систем [3–5, 10–13].

Активно развивается и теория роста зародышей новой фазы с учетом диффузионных и тепловых процессов [14–20]. Совершенствование методов химии несовершенных кристаллов позволило сформулировать закономерности влияния анионных вакансий на термодинамическое состояние системы [21–28]. Однако авторам неизвестно о наличии математических моделей, комплексно учитывающих диффузионные процессы и процессы перемещения вакансий для системы

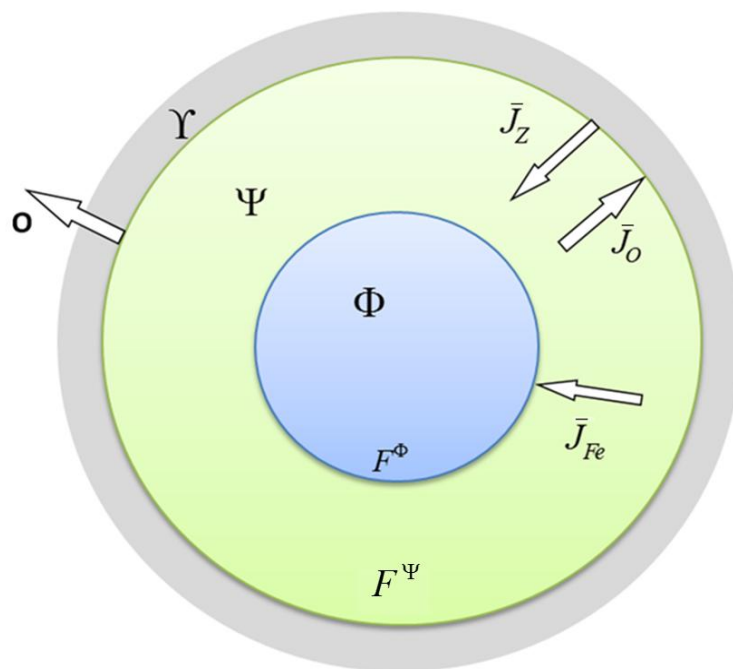
растущий зародыш – исходный многокомпонентный расплав, что ограничивает применимость имеющихся методов для практических исследований. Обширные экспериментальные исследования требуют обобщения на основе теоретического подхода описания роста новой фазы в комплексных оксидах.

Целью данной работы является развитие теории [18–20] и построение физико-химического описания роста отдельного зародыша новой (металлической) фазы с учетом тепловых и диффузионных процессов, включая процессы перемещения анионных вакансий. На основе такой теории должен быть разработан математический аппарат, который позволил бы производить расчет скорости роста металлического зародыша в исходной многокомпонентной оксидной фазе, например, железа в железосодержащей горной породе – дунит.

### 1. Термодинамическое описание системы:

#### растущая частица металла – исходная оксидная фаза

Представим схематически процесс роста частицы металла (см. рисунок), которую для простоты будем считать сферической. В исходной многокомпонентной оксидной фазе  $\Psi$  (например, оксидная фаза на основе дунита) растет зародыш фазы  $\Phi$  (кристалл металла). Фазы  $\Psi$  и  $\Phi$  разделены фазовой границей  $F^\Phi$ . Рост фазы  $\Phi$  происходит за счет диффузионного потока металла  $J_{Fe}$ .



Схематическое изображение фазового объема

Восстановление металла происходит за счет создания восстановительной среды. В этом случае запускается механизм образования на поверхности оксида анионных вакансий (кислорода) и перемещения их в объем оксидной фазы. Наличие анионных вакансий увеличивает скорость диффузии атомов металла, что создает возможность образования кристаллов металла в исходной твердой фазе.

Для оценки влияния восстановительной среды на рост отдельного зародыша будем упрощенно считать, что имеется фаза  $\Upsilon$  – фаза восстановителя, отделенная от фазы  $\Psi$  сплошной неподвижной границей раздела фаз  $F^\Psi$  (см. рисунок). Обмен массой с фазой  $\Upsilon$  будет определяться диффузионным потоком кислорода  $\bar{J}_O$ .

Кроме того, будем учитывать изменение количества вакансий  $Z$  в системе и поток вакансий  $\bar{J}_Z$ . Здесь мы не определяем природу вакансий, стремясь получить максимально общее описание системы. При практическом использовании получаемых зависимостей можно учесть меха-

низ вакансионных перемещений, соответствующий конкретному случаю. Для упрощения будем считать, что фазовые границы имеют сферическую форму, и выполняются условия сферической симметрии всех параметров системы относительно центра зародыша фазы металла.

На первом этапе для общности будем рассматривать исходную систему, состоящую из  $k$  компонентов, массы которых обозначим символами  $m_1, \dots, m_k$ . Кроме того, будем считать, что в этой исходной фазе имеется  $Z$  вакансий. Свободная энергия Гиббса системы  $G$  является функцией температуры  $T$ , давления  $P$ , масс компонентов  $m_1, \dots, m_k$  и количества вакансий  $Z$ :  $G = G(T, P, m_1, \dots, m_k, Z)$ . Соответственно мы можем записать

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

где  $s$  и  $v$  – соответственно удельные энтропия и объем,  $\mu_i$  и  $c_i$  – химический потенциал и концентрация  $i$ -го компонента,  $z$  – удельное количество вакансий,  $g_Z = \frac{\partial G}{\partial Z}$  – парциальная свободная энергия Гиббса, обусловленная наличием вакансий в исходной системе. Последний член выражения определяет вклад, связанный изменением количества вакансий в системе [24].

Кроме того, нам понадобится выражение для удельной внутренней энергии

$$du = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^k \mu_i dc_i + g_Z dz. \quad (2)$$

Для дальнейшего термодинамического описания нашей системы методами неравновесной термодинамики необходимо записать локальные физико-химические уравнения. Выводы уравнений, связанные с балансом вакансий, для такой системы выполнены впервые и будут приведены подробно. Методика построения остальных локальных уравнений детально рассмотрена в ряде работ [18–19, 29, 30], поэтому мы приведем лишь окончательные уравнения.

## 2. Локальные физико-химические уравнения

Уравнение баланса вакансий. Для произвольного микрообъема рассматриваемой системы изменение количества вакансий составит  $\int_V \frac{\partial \rho z}{\partial t} dV$ , где  $V$  – объем выделенной области,  $t$  – время,  $\rho$  – плотность системы. С другой стороны, поток вакансий на поверхность микрообъема равен  $-\int_F \bar{J}_Z^0 \bar{n} dF = -\int_V \operatorname{div} \bar{J}_Z^0 dV$ , где  $F$  – площадь поверхности выделенной области,  $\bar{J}_Z^0$  и  $\bar{n}$  – скорость и плотность потока вакансий,  $\bar{n}$  – единичный вектор нормали к поверхности. Объединяя эти выражения, получим уравнение неразрывности для вакансий:

$$\frac{\partial \rho z}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{J}_Z^0 = 0. \quad (3)$$

Теперь рассмотрим диффузионный поток вакансий – поток вакансий по отношению к потоку среды  $\bar{J}_Z = \rho z (\bar{w}_Z - \bar{w})$ ,  $\bar{w}$  – скорость центра масс материальной точки системы. Подставляя это выражение в (3) и учитывая зависимость  $\frac{dy}{dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + \bar{w} \cdot \operatorname{grad} y$  полных и частных производных произвольной скалярной величины  $y$ , получим

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{J}_Z. \quad (4)$$

Дополним наши выводы уравнениями неразрывности [18, 19, 29]

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{J}_i, \quad (5)$$

где  $\bar{J}_i$  – плотность диффузионного потока  $i$ -го компонента, а также уравнением баланса внутренней энергии [18, 19, 29]

$$\left( \frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} \right) = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \bar{J}_u, \quad (6)$$

где  $\bar{J}_u$  – поток внутренней энергии.

**Уравнение баланса энтропии.** Объединим сделанные выводы. Воспользовавшись выражением (2) для внутренней энергии и уравнениями (4–6), получим

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_u + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \mu_i \operatorname{div} \bar{J}_i + g_Z \frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_Z. \quad (7)$$

Для дальнейших выводов дополним известное уравнение плотности теплового потока посредством теплопроводности [16, 17] членом, связанным с потоком вакансий:

$$\bar{J}_q = \bar{J}_u - \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i - h_Z \bar{J}_Z, \quad (8)$$

где  $h_i$  – парциальная энтальпия  $i$ -го компонента,  $h_Z = \frac{\partial H}{\partial Z}$  – парциальная энтальпия, обусловленная наличием вакансий в исходной системе. Таким образом, из потока внутренней энергии  $\bar{J}_u$  исключается перенос тепла  $\sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i$ , обусловленный диффузионным переносом массы, и поток тепла  $h_Z \bar{J}_Z$ , связанный с потоком вакансий.

Учитывая (8), перепишем (7) в виде

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \bar{J}_s + \sigma, \quad (9)$$

где

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \left( \bar{J}_q + \sum_{i=1}^k \bar{J}_i (h_i - \mu_i) + \bar{J}_Z (h_Z - g_Z) \right), \quad (10)$$

$$\sigma = \bar{J}_q \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^k h_i \bar{J}_i \operatorname{grad} \frac{1}{T} + h_Z \bar{J}_Z \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^k \bar{J}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \bar{J}_Z \operatorname{grad} \frac{g_Z}{T}.$$

Последнее выражение можно переписать в более удобной форме [19]:

$$\sigma = \bar{J}_q \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i [\operatorname{grad} \mu_i]_T - \frac{1}{T} \bar{J}_Z [\operatorname{grad} g_Z]_T, \quad (11)$$

где  $[\operatorname{grad} \mu_i]_T$  и  $[\operatorname{grad} g_Z]_T$  – градиенты при условии постоянной температуры.

### 3. Глобальные уравнения системы частица металла – исходная фаза

Продолжим рассуждения применительно к нашему практическому случаю (см. рисунок) роста частицы металла (фаза  $\Phi$ ) из исходной фазы руды (фаза  $\Psi$ ). Дополнительно, как указывалось ранее, будем считать, что имеется фаза восстановителя (фаза  $\Upsilon$ ). При этом можно принять, что фазовая поверхность  $F^\Psi$  значительно удалена от поверхности растущего зародыша  $F^\Phi$ , поэтому упрощенно примем поверхность  $F^\Psi$  неподвижной. Кроме того, для удобства записи введем следующие обозначения потоков. Поток из фазы  $\Psi$  в фазу  $\Upsilon$  будем обозначать  $J^{\Psi\Upsilon}$ , поток из фазы  $\Psi$  в фазу  $\Phi$  –  $J^{\Psi\Phi}$ . Аналогично будем использовать обозначения для фаз  $\Phi$  и  $\Psi$ .

Получим выражение для изменения количества вакансий в нашем объеме  $V^\Psi$  за счет перехода вакансий через поверхность  $F^\Psi$ . С одной стороны, скорость изменения количества вакансий в объеме  $V^\Psi$  за счет потока вакансий через границу  $F^\Psi$  равна  $I_Z^\Upsilon F^\Psi$ , где  $I_Z^\Upsilon$  – скорость образования вакансий на единице площади поверхности  $F^\Psi$ . С другой стороны, скорость измене-

ния количества вакансий в объеме  $V^\Psi$  равно  $\frac{d}{dt} \int_{V^\Psi} \rho^\Psi z^\Psi dV$ . Приравнивая эти выражения, при-

меня формулу Остроградского – Гаусса, а также учитывая (3) и допущение о сферической симметрии системы, получим на границе  $\Upsilon$

$$J_Z^{0\Psi\Upsilon} = -I_Z^\Upsilon, \quad (12)$$

где  $J_Z^{0\Psi\Upsilon}$  – плотность потока вакансий из фазы  $\Psi$  в фазу  $\Upsilon$ . По аналогии с плотностью диффузионного потока вещества можно говорить о плотности потока вакансий по отношению к потоку среды. Объединяя (12) и выражение  $\bar{J}_Z = \rho z (\bar{w}_Z - \bar{w})$ , получим

$$J_Z^{\Psi\Upsilon} = -z^\Psi J_Z^{0\Psi\Upsilon} - I_Z^\Upsilon, \quad (13)$$

где  $z^\Psi$  – удельное количество вакансий в фазе  $\Psi$ . Рассуждая подобным образом, можно записать выражение для потока вакансий через поверхность раздела из фазы  $\Upsilon$ .

$$J_Z^{\Upsilon\Psi} = J_Z^{0\Upsilon\Psi} - z^\Upsilon J_Z^{0\Upsilon\Psi} = -z^\Upsilon J_Z^{0\Upsilon\Psi} - I_Z^\Upsilon, \quad (14)$$

где  $z^\Upsilon$  – удельное количество вакансий в фазе  $\Upsilon$ .

Проводя аналогичные рассуждения для балансов масс компонентов, можно получить выражения для изменения массы  $i$ -го компонента нашего объема  $V^\Psi$  за счет диффузии через границы раздела фаз. При этом нужно учитывать подвижность фазовой границы  $\Phi$ , и неподвижность границы  $\Upsilon$ . Учитывая детальное рассмотрение методики получения таких уравнений в работах [18–19], опустим подробные выводы и запишем окончательные уравнения.

Для фазовой границы  $\Phi$ :

$$J^{0\Psi\Phi} = \rho^\Psi w_{F\Phi} - M_{Fe} I_{Fe}^\Phi, \quad J^{0\Phi\Psi} = \rho^\Phi w_{F\Phi} - M_{Fe} I_{Fe}^\Phi, \quad (15)$$

$$J_{Fe}^{\Psi\Phi} = M_{Fe} I_{Fe}^\Phi (c_{Fe}^\Psi - 1), \quad (16)$$

где  $M$  и  $I$  – молекулярные массы и скорости образования продукта на единице поверхности для соответствующих компонентов. При этом важно отметить, что поскольку фаза  $\Phi$  состоит только из атомов металла, то речь идет о самодиффузии металла.

Для фазовой границы  $\Upsilon$ :

$$J^{0\Psi\Upsilon} = -M_O I_O^\Upsilon, \quad J^{0\Upsilon\Psi} = -M_O I_O^\Upsilon, \quad (17)$$

$$J_O^{\Psi\Upsilon} = M_O I_O^\Upsilon (c_O^\Psi - 1), \quad J_O^{\Upsilon\Psi} = M_O I_O^\Upsilon (c_O^\Upsilon - 1). \quad (18)$$

Учитывая выражение (17), можно упростить выражения (13) и (14) для потока вакансий

$$J_Z^{\Psi\Upsilon} = z^\Psi M_O I_O^\Upsilon - I_Z^\Upsilon, \quad J_Z^{\Upsilon\Psi} = z^\Upsilon M_O I_O^\Upsilon - I_Z^\Upsilon. \quad (19)$$

Глобальные уравнения баланса энтропии. Применяя (9), запишем уравнение баланса энтропии в целом для нашего объема  $V^\Psi$  [17]

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{V^\Psi} \rho^\Psi s^\Psi dV = \int_{V^\Psi} \frac{\partial(\rho^\Psi s^\Psi)}{\partial t} dV + \int_{F^\Phi} \rho s \bar{w}_{F\Phi} \cdot \bar{n}_{F\Phi} dF = \\ &= \int_{V^\Psi} \sigma dV - \int_{F^\Phi} (J_S^\Phi + s J^{0\Phi} - \rho s w_{F\Phi}) dF - \int_{F^\Upsilon} (J_S^\Upsilon + s J^{0\Upsilon}) dF. \end{aligned} \quad (20)$$

Наша система описывает межфазовый переход компонентов. Поэтому в нашем случае, приведенные в уравнении потоки являются разностями потоков из объема  $V^\Psi$  и потоков в объем  $V^\Psi$ , т. е.  $J_S^\Phi = J_S^{\Psi\Phi} - J_S^{\Phi\Psi}$ ,  $J_S^\Upsilon = J_S^{\Psi\Upsilon} - J_S^{\Upsilon\Psi}$ . В соответствии с методикой [18], применяя к полученному уравнению выражения (1), (10), (17)–(19), а также выражение  $g^\Psi = h^\Psi - s^\Psi T$ , преобразуем второе подынтегральное выражение:

$$J_S^\Upsilon + s J^{0\Upsilon} = \frac{1}{T} (J_q^{\Psi\Upsilon} - J_q^{\Upsilon\Psi} - I_O^\Upsilon \Delta H_O^\Upsilon - I_Z^\Upsilon \Delta H_Z^\Upsilon + I_O^\Upsilon A_O^\Upsilon + I_Z^\Upsilon A_Z^\Upsilon), \quad (21)$$

где  $\Delta H_O^\Upsilon = M_O (h_O^\Psi - h_O^\Upsilon)$ ,  $\Delta H_Z^\Upsilon = h_Z^\Psi - h_Z^\Upsilon$ ,  $A_O^\Upsilon = M_O (\mu_O^\Psi - \mu_O^\Upsilon)$ ,  $A_Z^\Upsilon = g_Z^\Psi - g_Z^\Upsilon$ .

Поскольку количество тепла, образуемого на границе раздела фаз, равно разности тепловых потоков, то можно записать [18, 19, 29]

$$J_q^{\Upsilon\Psi} - J_q^{\Psi\Upsilon} + I_O^{\Upsilon}\Delta H_O^{\Upsilon} + I_Z^{\Upsilon}\Delta H_Z^{\Upsilon} = 0. \quad (22)$$

Тогда, подставляя (22) в (21), получим

$$J_S^{\Upsilon} + sJ^{0\Upsilon} = \frac{1}{T} (I_O^{\Upsilon}A_O^{\Upsilon} + I_Z^{\Upsilon}A_Z^{\Upsilon}). \quad (23)$$

Подобным образом запишем выражение для первого интеграла (20)

$$J_S^{\Phi} + sJ^{0\Phi} - \rho sw_{F\Phi} = \frac{1}{T} I_{Fe}^{\Phi}A_{Fe}^{\Phi}. \quad (24)$$

Подставляя (23) и (24) в (20), окончательно получим

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

Полученные уравнения (11) и (25) представляют общее выражение производства энтропии рассматриваемой системы: растущий зародыш металла, исходная рудная фаза и фаза включений углерода. Важно отметить, что в случае обычного диффузионного роста выражения для производства энтропии в системе в соответствии с методикой [18, 19] приняты бы вид

$$\frac{dS}{dt} = \int_{V^S} \sigma dV - \int_{F^{\Phi}} \frac{I_{Fe}^{\Phi}A_{Fe}^{\Phi}}{T} dF - \int_{F^{\Upsilon}} \frac{1}{T} I_O^{\Psi}A_O^{\Psi} dF, \quad (26)$$

$$\sigma = \bar{J}_q \text{grad} \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \bar{J}_i [\text{grad} \mu_i]_T. \quad (27)$$

Таким образом, мы получили, что член  $\frac{1}{T} \bar{J}_Z [\text{grad} g_Z]_T$  в (11) характеризует влияние процессов перемещения вакансий в фазе  $\Psi$  на производство энтропии системы, а член  $\frac{I_Z^{\Psi}A_Z^{\Psi}}{T}$  в (25) характеризует влияние процессов, связанных с переходом вакансий через поверхность раздела  $\Psi$  и  $\Upsilon$ .

Для проведения практических расчетов, используя метод Онсагера [29–31] либо развиваемый авторами вариационный метод [20], можно преобразовать полученные выражения к системе физико-химических уравнений [18–20], описывающих диффузионные процессы в исходной оксидной фазе, процессы на границах раздела фаз, а также процессы перемещения вакансий. Решение полученных уравнений может быть выполнено разностными методами [32–33].

Преимуществом полученной модели является возможность прогнозирования скорости роста зародыша с учетом совокупности изменяющихся во времени взаимосвязанных физико-химических параметров: распределения температуры и концентраций компонентов, а также изменения количества вакансий в исходной фазе. Таким образом, предваряя экспериментальные исследования, можно оценить закономерности процессов твердофазного восстановления металла при различных температурных режимах для оксидов различного состава.

### Выводы

1. Разработана новая вариационная теория роста новой фазы в многокомпонентной системе, учитывающая влияние тепловых и диффузионных процессов, а также процессов перемещения вакансий.

2. Построена математическая модель, позволяющая прогнозировать закономерности процесса твердофазного восстановления металлического кристалла в зависимости от режима нагрева и состава комплексных оксидов с учетом перемещения анионных вакансий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-48-740034.

### Литература

1. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2015. – № 3. – С. 19–25. DOI: 10.1134/S0036.
2. Роцин, В.Е. Физическая интерпретация теории восстановления окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallurgy*. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 29–39. DOI: 10.14529/met160404.
3. Роцин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2013. – № 2. – С. 12–20. DOI: 10.3103/S096709121.
4. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2013. – № 5. – С. 44–54. DOI: 10.17073/0368-0797-2013-5-44-54.
5. Heitjans, P. *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models* / P. Heitjans, J. Kärger // Berlin: Springer. – 2005. – 970 p.
6. Van Orman, J.A. *Diffusion in Oxides*. / J.A. Van Orman, K.L. Crispin // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. – 2010. – V. 72. – P. 757–825. DOI: 10.2138/rmg.2010.72.17.
7. Liermann, H. *Diffusion Kinetics of Fe<sup>2+</sup> and Mg in Aluminous Spinel: Experimental Determination and Applications* / H. Liermann, J. Ganguly // *Geochim Cosmochim Acta*. – 2002. – V. 66. – № 16. – P. 2903–2913. DOI: 10.1016/S0016-7037(02)00875-X.
8. Kin, C. *Discerning Crystal Growth from Diffusion Profiles in Zoned Olivine by in situ Mg–Fe Isotopic Analyses* / C. Kin, I. Sio, N. Dauphas, F.Z. Teng // *Geochim Cosmochim Acta*. – 2013. – V. 123. – P. 302–321. DOI: 10.1016/j.gca.2013.06.008.
9. Xing, C.M. *Disequilibrium Growth of Olivine in Mafic Magmas Revealed by Phosphorus Zoning Patterns of Olivine from Mafic–ultramafic Intrusions* / C.M. Xing, C.Y. Wang, W. Tan // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2017. – V. 479. – P. 108–119. DOI: 10.1016/j.epsl.2017.09.005.
10. Zhang, B. *Large Effect of Water on Fe–Mg Interdiffusion in Garnet* / B. Zhang, B. Li, C. Zhao // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2019. – V. 505. – P. 20–29. DOI: 10.1016/j.epsl.2018.10.015.
11. Costa, F. *The Effect of Water on Si and O Diffusion Rates in Olivine and Implications for Transport Properties and Processes in the Upper Mantle* / F. Costa, S. Chakraborty // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2007. – V. 166. – P. 11–29. DOI: 10.1016/j.pepi.2007.10.006.
12. Vogt, K. *Fe–Mg Diffusion in Spinel: New Experimental Data and a Point Defect Model* / K. Vogt, R. Dohmen, S. Chakraborty // *American Mineralogist*. – 2015. – V. 100. – P. 2112–2122. DOI: 10.2138/am-2015-5109.
13. Chakraborty, S. *Rates and Mechanisms of Fe–Mg Interdiffusion in Olivine at 980–1300 °C* / S. Chakraborty // *J. of Geophysical Research*. – 1997. – V. 102, № B6. – P. 12317–12331. DOI: 10.1029/97JB00208.
14. Nishinaga, T. *Handbook of Crystal Growth* / T. Nishinaga // Elsevier. – 2014. – V. 1A–1B, 1214 p.
15. Herlach, D.M. *Metastable Solids from Undercooled Melts* / D.M. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 432 p.
16. Garcke, H. *A Diffuse Interface Model for Alloys with Multiple Components and Phases* / H. Garcke, B. Nestler, B. Stinner // *SIAM J Appl. Math.* – 2004. – V. 64. – № 3. – P. 775–799. DOI: 10.1137/S0036139902413143.
17. Galenko, P.K. *Unconditionally Stable Method and Numerical Solution of the Hyperbolic Phase-field Crystal Equation* / P.K. Galenko, H. Gomez, N.V. Kropotin // *Phys. Rev.* – 2013. – V. E 88. – № 013310. – P. 1–13. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.013310.
18. Gamov, P.A. *Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous alloy* / P.A. Gamov, A.D. Drozin, M.V. Dudorov, V.E. Roshchin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2012. – V. 2012. – № 11. – P. 1002–1005.
19. Дрозин, А.Д. *Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе: моногр.* / А.Д. Дрозин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 56 с.
20. Dudorov, M.V. *Decomposition of Crystal-growth Equations in Multicomponent Melts* / M.V. Dudorov // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 396. – P. 45–49. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.03.035.

21. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
22. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я., Дашевский. – М.: МИСиС, 2003. – 480 с.
23. Бокштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: Изд-во МИСиС, 2005. – 362 с.
24. Свелин, Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. – М.: Metallurgia, 1968. – 316 с.
25. Fischer, F.D. Improved Thermodynamic Treatment of Vacancy-mediated Diffusion and Creep / F.D. Fischer, K. Hackl, J. Svoboda. // Acta Materialia. – 2016. – V. 108. – P. 347–354. DOI:10.1016/j.actamat.2016.01.017.
26. Chuvil'deev, V.N. A Theoretical Model of Lattice Diffusion in Oxide Ceramics / V.N. Chuvil'deev, V.N. Nokhrin, V.N. Smirnova // Physica B: Condensed Matter. – 2018. – V. 545. – P. 297–304. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.043.
27. Sinder, M. Theory of Oxidation/reduction-induced Valence Transformations of Metal Ion Dopants in Oxide Crystals Mediated by Oxide-vacancy Diffusion: I. Thermodynamic Analysis / M. Sinder, Z. Burshtein, J. Pelleg // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2014. – Vol. 75, № 4. – P. 512–5117. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.12.007.
28. Sinder, M. Theory of Oxidation/reduction-induced Valence Transformations of Metal Ion Dopants in Oxide Crystals Mediated by Oxide-vacancy Diffusion: II. Kinetic Analysis / M. Sinder, Z. Burshtein, J. Pelleg // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2014. – V. 75. – № 4. – P. 570–582. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.12.016.
29. de Groot, S.R. Non-Equilibrium Thermodynamics / S.R. de Groot, P. Mazur. – New York: Dover, 1984. – 528 p.
30. Prigogine, I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes / I. Prigogine // London: John Wiley & Sons, 1977. – 491 p.
31. Kjelstrup, S. Non-equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems, Series on Advances in Statistical Mechanics / S. Kjelstrup, D. Bedeaux // Singapore: World Scientific, 2008, vol. 16, 434 p.
32. Самарский, А.А. Теория разностных схем. / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1989. – 656 с.
33. Будак, Б.М. Разностный метод со сглаживанием коэффициентов для решения задачи Стефана / Б.М. Будак, Е.Н. Соловьева, А.Б. Успенский // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. – 1965. – № 5. – С. 828–840.

**Дудоров Максим Владимирович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: dudorovmv@susu.ru.

**Дрозин Александр Дмитриевич** – доктор технических наук, профессор кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: drozinad@susu.ru.

**Рошин Василий Ефимович** – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: roshchinve@susu.ru.

*Поступила в редакцию 4 марта 2021 г.*



## THERMODYNAMICS OF THE METALLIC PHASE GROWTH DURING THE SOLID PHASE REDUCTION OF METALS IN COMPLEX OXIDES

M.V. Dudorov, dudorovmv@susu.ru

A.D. Drozin, drozinad@susu.ru

V.E. Roshchin, roshchinve@susu.ru.

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

To improve the technologies of solid-phase reduction of metals in ores, it is necessary to study in detail the regularities of the growth of nuclei of the metal phase, taking into account the conditions existing in the reduction aggregates. At the first stage of the study, the general regularities of the growth of a new phase in a multicomponent oxide system were studied. Using the methods of non-equilibrium thermodynamics, a complex physicochemical description of the solid-phase reduction of metals in a multicomponent oxide phase was obtained, taking into account the thermal and diffusion processes occurring in this case. Additionally, using the methods of chemistry of imperfect crystals, the regularities of the influence of the movement of anionic vacancies on the thermodynamic state of the system were formulated. For the considered system the physicochemical equations for the balance of vacancies and entropy were written. The developed new theory made it possible to consider thermal and diffusion processes, as well as the processes of vacancy movement in a multicomponent oxide system in their complexity. For a practical study of the reduction of metals in ores, the case of the growth of a metal particle from the initial phase of the ore was considered, taking into account the additional effect of the reducing agent on the process. On the basis of an integrated approach, a general expression for the production of entropy in the system of a growing metal nucleus, an initial ore phase and a phase of reducer inclusions was obtained. The carried out research made it possible to develop a mathematical model of the growth of a metal crystal in the volume of the oxide phase, depending on the heating mode and the composition of complex oxides. In particular, the developed mathematical model made it possible to calculate the growth rate of the metal nucleus in the initial multicomponent oxide phase. The obtained technique also made it possible to evaluate the degree of influence of the movement of anionic vacancies on the regularities of the reduction process.

*Keywords: solid phase reduction, dunitite, crystal growth, diffusion, anion vacancies, non-equilibrium thermodynamics.*

The research was funded by RFBR and Chelyabinsk Region, project number 20-48-740034.

### References

1. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Physics of the Processes of Oxidation and Reduction of Metals in the Solid Phase]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, no. 3, pp. 19–25. (in Russ.) DOI: 10.1134/S0036.
2. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physical Interpretation of the Theory of Reduction / Oxidation of Metals. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 29–39. (in Russ.) DOI: 10.14529 /met160404.
3. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Crystal Lattice of Complex Oxides: Physical Principles. *Steel in Translation*, 2013, vol. 43, no. 5, pp. 278–287. DOI: 10.3103/S096709121.
4. Rosshin V.E., Rosshin A.V. Metals Selective Reduction in Complex Oxides Crystal Lattice Physical Foundation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2013, vol. 56, no. 5, pp. 44–54. (In Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2013-5-44-54.
5. Heitjans P., Kärger J. *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*. Berlin, Springer, 2005, 970 p.
6. Van Orman J.A., Crispin K.L., Diffusion in Oxides. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2010, vol. 72, pp. 757–825. DOI: 10.2138/rmg.2010.72.17.

7. Liermann H., Ganguly J. Diffusion Kinetics of Fe<sup>2+</sup> and Mg in Aluminous Spinel: Experimental Determination and Applications. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, vol. 66, no. 16, pp. 2903–2913. DOI: 10.1016/S0016-7037(02)00875-X.
8. Kin C., Sio I., Dauphas N., Teng F.-Z. Discerning Crystal Growth from Diffusion Profiles in Zoned Olivine by *in situ* Mg–Fe Isotopic Analyses. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, vol. 123, pp. 302–321. DOI: 10.1016/j.gca.2013.06.008.
9. Xing C.-M., Wang C.Y., Tan W. Disequilibrium Growth of Olivine in Mafic Magmas Revealed by Phosphorus Zoning Patterns of Olivine from Mafic–ultramafic Intrusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, vol. 479, pp. 108–119. DOI: 10.1016/j.epsl.2017.09.005.
10. Zhang B., Li B., Zhao C. Large Effect of Water on Fe–Mg Interdiffusion in Garnet. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, vol. 505, pp. 20–29. DOI: 10.1016/j.epsl.2018.10.015.
11. Costa F., Chakraborty S. The Effect of Water on Si and O Diffusion Rates in Olivine and Implications for Transport Properties and Processes in the Upper Mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2007, vol. 166, pp. 11–29. DOI: 10.1016/j.pepi.2007.10.006.
12. Vogt K., Dohmen R., Chakraborty S. Fe–Mg Diffusion in Spinel: New Experimental Data and a Point Defect Model. *American Mineralogist*, 2015, vol. 100, pp. 2112–2122. DOI: 10.2138/am-2015-5109.
13. Chakraborty S. Rates and Mechanisms of Fe–Mg Interdiffusion in Olivine at 980°–1300°C. *J. of Geophysical Research*, 1997, vol. 102, no. B6, pp. 12317–12331. DOI: 10.1029/97JB00208.
14. Nishinaga T. *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier, 2014, vol. 1A–1B, 1214 p.
15. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*, Amsterdam, Elsevier, 2007, 432 p.
16. Garcke H., Nestler B., Stinner B., A Diffuse Interface Model for Alloys with Multiple Components and Phases. *SIAM J Appl. Math.*, 2004, vol. 64, no. 3, pp. 775–799. DOI: 10.1137/S0036139902413143.
17. Galenko P. K., Gomez H., Kropotin N.V. Unconditionally Stable Method and Numerical Solution of the Hyperbolic Phase-field Crystal Equation. *Phys. Rev.*, 2013, vol. E 88, no. 013310, pp. 1–13. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.013310.
18. Gamov P.A., Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E., Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous Alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, vol. 2012, no. 11, pp. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055.
19. Drozin A.D. *Rost mikrochastits produktov khimicheskikh reaktsiy v zhidkom rastvore* [Growth of Microparticles of the Products of Chemical Reactions in a Liquid Solution] Monograph, Chelyabinsk. YuUrGU, 2007, 56 p. (in Russ.).
20. Dudorov M.V. Decomposition of Crystal-growth Equations in Multicomponent melts. *J. Cryst. Growth*, 2014, vol. 396, pp. 45–49. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2014.03.035.
21. Kroger F. *Khimiya nesovershennykh kristallov* [The Chemistry of Imperfect Crystals]. Moscow, Mir, 1969, 654 p. (in Russ.).
22. Gorelik S.S., Dachevskii M.Ya. *Materialovedenie poluprovodnikov I dielektrikov: uchebnik dlya vuzov* [Materials Science of Semiconductors and Dielectrics: the textbook for High Schools]. Moscow, MISiS, 2003, 480 p. (in Russ.).
23. Bokshstein B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov I ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of Atoms and Ions in Solids]. Moscow, MISiS, 2005, 362 p. (in Russ.).
24. P.A. Svelin R.A. *Termodinamika tverdogo sostoyaniya* [Solid State Thermodynamics]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 316 p. (in Russ.).
25. Fischer F.D., Hackl K., Svoboda J., Improved Thermodynamic Treatment of Vacancy-mediated Diffusion and Creep. *Acta Materialia*, 2016, vol. 108, pp. 347–354. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.017.
26. Chuvil'deev V.N., Nokhrin V.N., Smirnova V.N. A Theoretical Model of Lattice Diffusion in Oxide Ceramics. *Physica B.: Condensed Matter*, 2018, vol. 545, pp. 297–304. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.043.
27. Sinder M., Burshtein Z., Pelleg J. Theory of Oxidation/Reduction-induced Valence Transformations of Metal Ion Dopants in Oxide Crystals Mediated by Oxide-vacancy Diffusion: I. Thermodynamic Analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, vol. 75, no. 4, pp. 512–517. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.12.007.

28. Sinder M., Burshtein Z., Pelleg J. Theory of Oxidation/reduction-induced Valence Transformations of Metal Ion Dopants in Oxide Crystals Mediated by Oxide-vacancy Diffusion: II. Kinetic Analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, vol. 75, no. 4, pp. 570–582. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.12.016.
29. de Groot S. R., Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. New York, Dover, 1984, 528 p.
30. Prigogine I. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. London, John Wiley & Sons, 1977, 491 p.
31. Kjelstrup S., Bedeaux D. *Non-equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems, Series on Advances in Statistical Mechanics*. Singapore, World Scientific, 2008, vol. 16, 434 p.
32. Samarskii A.A. *Teoriya raznostnykh skhem* [The Theory of Difference Schemes]. Moscow, Nauka, 1989, 656 p. (in Russ.).
33. Budak B.M., Solov'eva E.N., Uspenskii A. B. [The Difference Method With Smoothing Coefficients to Solve the Stefan Problem]. *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, 1965, vol. 5, pp. 828–840. (in Russ.).

Received 4 March 2021

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Дудоров, М.В. Термодинамика роста металлической фазы при твердофазном восстановлении металлов в комплексных оксидах / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 49–59. DOI: 10.14529/chem210306

**FOR CITATION**

Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshchin V.E. Thermodynamics of the Metallic Phase Growth During the Solid Phase Reduction of Metals in Complex Oxides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 49–59. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210306

---