

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра теоретической и математической физики

На правах рукописи

Никишина Маргарита Александровна

**Математическое моделирование роста эллипсоидальных
кристаллов на начальной и промежуточной стадиях
фазового превращения**

Специальность 1.3.14 —
Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор физико-математических наук
Александров Дмитрий Валерьевич

Екатеринбург — 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Введение в проблему	11
1.1 Зарождение кристаллов в метастабильной жидкости	11
1.2 Стационарное и нестационарное решение для скорости роста сферических частиц	14
1.3 Несферические кристаллы	21
Глава 2. Нуклеация и рост эллипсоидальных кристаллов в однокомпонентных расплавах	27
2.1 Объемные скорости роста вытянутых/сплюснутых эллипсоидальных частиц	27
2.2 Эволюция полидисперсного ансамбля эллипсоидальных частиц .	32
2.3 Основные результаты главы	46
Глава 3. Нуклеация и рост эллипсоидальных кристаллов в бинарных расплавах	48
3.1 Постановка задачи	48
3.2 Эволюция полидисперсного ансамбля частиц в форме вытянутых эллипсоидов вращения	50
3.3 Основные результаты главы	59
Глава 4. Нуклеация и рост эллипсоидальных кристаллов в пересыщенных растворах	60
4.1 Объемные скорости роста вытянутых/сплюснутых эллипсоидальных частиц	60
4.2 Эволюция полидисперсного ансамбля вытянутых эллипсоидальных частиц	64
4.3 Основные результаты главы	76
Заключение	79

	Стр.
Список основных условных обозначений	82
Список литературы	84
Приложение А. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2021662439	95
Приложение Б. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2023688885	96
Приложение В. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2022617722	97
Приложение Г. Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2023661839	98
Приложение Д. Публикации автора по теме диссертации	99

Введение

Актуальность темы исследования. Объемная и направленная кристаллизация — сложный и многогранный процесс, изучение механизмов которого способствует более глубокому пониманию фазовых переходов и процессов в конденсированных средах. Это имеет прямое значение для производства высококачественных материалов с контролируемыми характеристиками. В ряде промышленных процессов, например, в металлургии, медицине и химической промышленности, особо важную роль играет метастабильное состояние. Готовая продукция, получаемая из метастабильных жидкостей с помощью управляемой кристаллизации, обладает особыми свойствами, такими как повышенная прочность, твердость, устойчивость к коррозии, теплопроводность или улучшенная термостойкость. Это является важным аспектом в развитии современных технологий в металлургии, электронике, оптике и других отраслях, где требуются материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Понимание механизмов кристаллизации открывает возможности для создания новых материалов, включая композиты и наноматериалы. Это особенно важно для инновационных приложений, таких как квантовые технологии, биомедицина и энергетика. Более того разумный подход к получению новых материалов позволяет улучшить процессы производства, снизить отходы и повысить эффективность использования ресурсов. Это особенно важно для промышленности, где экономия и оптимизация процессов напрямую влияют на себестоимость продукции. В классической теории нуклеации принято использовать сферическое приближение для моделирования процесса растущих кристаллов, хотя эксперименты и расчеты показывают, что во многих случаях форма эволюционирующих частиц в метастабильных системах далека от сферической и скорее приближена к эллипсоидальной. Это говорит о том, что важно расширять классическую теорию в направлении учета формы растущих кристаллов.

Степень разработанности темы. Несмотря на то, что ученые давно моделируют процесс роста кристаллов на различных стадиях фазового превращения до сих пор, мало кто учитывал в моделях форму растущих кристаллитов. Форма растущих частиц является одним из важнейших аспектов, влияющих на рост как одной частицы в целом, так и полидисперсного ансамбля, состоящего из множества таких частиц. Все классические работы по теории нуклеации

опираются только на сферическое приближение для моделирования процесса растущих кристаллов, хотя эксперименты и расчеты показывают, что во многих случаях форма эволюционирующих частиц в метастабильных системах далека от сферической и часто приближена к эллипсоидальной. Это говорит о том, что важно расширять классическую теорию в направлении учета формы растущих кристаллов.

Целью данного научного исследования является развитие теоретического описания процесса роста эллипсоидальных кристаллов в метастабильных жидкостях, а именно в переохлаждённых расплавах и пересыщенных растворах, на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации, а также изучение перехода метастабильной системы между этими стадиями.

Задачами исследования являются:

1) построение теоретических моделей на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах с учетом несферичности (эллипсоидальности) формы эволюционирующих кристаллов;

2) создание методов решения и нахождение аналитических решений для развитых нелинейных интегро-дифференциальных моделей процессов тепломассопереноса на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации;

3) анализ и оценка полученных результатов, их сопоставление с экспериментами, находящимися в открытом доступе;

Итоговым результатом данной диссертационной работы являются готовые математические модели, позволяющие определять зависимость степени метастабильности (пересыщения/переохлаждения) от времени с возможностью варьирования параметров исследуемой системы, а также находить функцию распределения эллипсоидальных частиц по их объемам. Учет формы растущих кристаллов предоставляет возможность более точного предсказания, как будет вести себя метастабильная жидкость на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации.

Научная новизна исследования заключается в построении теоретических моделей, описывающих эволюцию ансамбля кристаллов на начальной и промежуточной стадиях фазового превращения, в которых учитывается эллипсоидальная форма растущих кристаллов. Впервые найдены скорости роста

одиноким эллипсоидальным кристаллом, описывающие изменение их объема и аналитические решения сформулированных интегро-дифференциальных математических моделей, состоящие из функции распределения частиц по объему и изменения переохлаждения со временем в метастабильных жидкостях (пересыщенных растворах, переохлажденных расплавах) на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации. Экспериментальные данные хорошо согласуются с разработанной теорией, которая, кроме всего прочего, имеет предельный переход к классическому сферическому случаю.

Теоретическая значимость данной работы состоит в развитии новых математических моделей процессов роста кристаллов в метастабильных системах с учетом эллипсоидальности эволюционирующих частиц на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации. Учет несферичности частиц позволяет получить более точное описание поведения метастабильной жидкости, растущие кристаллы в которой далеки от сферической формы.

Практическая значимость полученных математических моделей состоит в возможности их использования для прогнозирования и контроля выращивания кристаллов, что помогает оптимизировать производственные процессы в металлургии, химической промышленности, фармацевтике и других отраслях. Это приводит к улучшению качества продукции и снижению производственных затрат. Контролируемый процесс нуклеации и роста частиц позволяет снизить количество дефектов в материалах, получаемых из метастабильных систем, что ведет к повышению их эксплуатационных характеристик и долговечности использования. Также использование разработанных математических моделей позволяет предсказывать поведение материалов в экстремальных условиях, таких как высокие температуры, давления или агрессивные среды. Все это важно для разработки материалов, применяемых в ядерной энергетике, аэрокосмической отрасли и других высокотехнологичных сферах. Более того, фундаментальное понимание процессов образования и роста кристаллитов позволяет создавать материалы с заранее заданными свойствами, такими как уникальные механические или термические характеристики. Это важно для разработки новых сплавов, полимеров, композитов и других материалов. В фармацевтической промышленности контроль над нуклеацией и ростом кристаллов важен для создания лекарственных форм с правильными кристаллическими структурами, которые обеспечивают оптимальную биодоступность

и стабильность препаратов. С точки зрения экономической эффективности использование разработанных в данной диссертационной работе математических моделей позволяет сократить количество физических экспериментов, необходимых для исследования процессов нуклеации и роста кристаллов, что уменьшает затраты на исследования и разработки, а также ускоряет внедрение новых технологий.

Методология и методы исследования. Для разработки новых теоретических моделей нуклеации с учетом несферичности (эллипсоидальности) эволюционирующих кристаллов автор диссертационной работы опирался на классические работы и ранее разработанные методы для сферического приближения растущих кристаллов. В этих теоретических работах, описывающих эволюцию частиц, лежат два ключевых уравнения: уравнение типа Фоккера-Планка для функции распределения частиц по размерам и уравнения баланса массы и/или тепла. На начальной и промежуточной стадиях происходит зарождение твердых частиц, которые развиваются в метастабильной среде практически независимо друг от друга, при этом переохлаждение или пересыщение жидкости снижается до незначительных значений. Полная система уравнений, описывающая эти стадии фазового перехода, представляет собой нелинейную интегро-дифференциальную систему для задач с подвижной границей. Для решения таких систем использовались классические методы: метод седловой точки, метод интегрального преобразования Лапласа, метод перехода к новой независимой переменной.

Положения, выносимые на защиту:

1) Математические модели фазовых превращений в однокомпонентных и бинарных расплавах и растворах описывают эволюцию ансамблей эллипсоидальных кристаллов на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации.

2) Законы роста вытянутых и сплюснутых эллипсоидальных кристаллов описывают изменения их объемов со временем и используются для моделирования эволюции ансамблей кристаллов.

3) Динамика снятия переохлаждения/пересыщения жидкости, функция распределения эллипсоидальных кристаллов по объемам и ее моменты найдены с помощью аналитических решений нестационарных интегро-дифференциальных моделей объемной кристаллизации.

4) Аналитические решения разработанных моделей дают количественные зависимости между переменными и параметрами, управляющие фазовым превращением, сопоставляют теорию с экспериментальными данными и прогнозируют поведение ансамбля эллипсоидальных кристаллов.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием математического аппарата и соответствием теоретических моделей реальным экспериментальным условиям и данным. Результаты, полученные при применении разработанных математических моделей, имеют предельные переходы к ранее построенным решениям для роста сферических кристаллов. Методы, применяемые в работе, широко используются и неоднократно обсуждались на конференциях с участием экспертов в области фазовых превращений и соответствуют современным общепринятым представлениям.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

- XXVIII Всероссийская конференция "Математическое моделирование в естественных науках"(ММЕН-2019) (Россия, г. Пермь, 2019);
- VII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2020) (Россия, г. Екатеринбург, 2020);
- XXIX Всероссийская конференция "Математическое моделирование в естественных науках"(ММЕН-2020) (Россия, г. Пермь, 2020);
- VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2021) (Россия, г. Екатеринбург, 2021);
- 3rd International Conference in Physical Science&Advanced Materials. (РАМ-2021) (Турция, г. Стамбул, 2021);
- XXX Всероссийская конференция "Математическое моделирование в естественных науках"(ММЕН-2021) (Россия, г. Пермь, 2021);
- Национальный Суперкомпьютерный Форум. (НСКФ-2021) (Россия, г. Переславль-Залесский, 2021);
- IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2022) (Россия, г. Екатеринбург, 2022);
- VIII International Scientific Conference "Materials science. Non-equilibrium phase transformations" (2022) (Болгария, г. Варна, 2022);
- Национальный Суперкомпьютерный Форум. (НСКФ-2022) (Россия, г. Переславль-Залесский, 2022);

- Ломоносов. (2023) (Россия, г. Москва, 2023);
- X Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2023) (Россия, г. Екатеринбург, 2023);
- IX International Scientific Conference “Materials science. Non-equilibrium phase transformations” (2023) (Болгария, г. Варна, 2023);
- Матричные методы и интегральные уравнения. (2023) (Россия, пгт. Сириус, 2023);
- Национальный Суперкомпьютерный Форум. (НСКФ-2023) (Россия, г. Переславль-Залесский, 2023);
- XI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2024) (Россия, г. Екатеринбург, 2024);
- Матричные методы и интегральные уравнения. (2024) (Россия, пгт. Сириус, 2024).

Личный вклад. Диссертация представляет собой самостоятельную работу автора над научным исследованием, в котором обобщены результаты, полученные как лично автором, так и в соавторстве с другими исследователями. Автор данной научной работы формулировал математические постановки (модели) задач и находил их решения, которые позднее визуализировались и анализировались. Автор диссертации консультировался о наиболее подходящих методах решения задач с научным руководителем и обсуждал с ним полученные результаты.

Работа и научные публикации выполнены при поддержке проектов РНФ (18-19-00008, 23-19-00337), Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEUZ-2023-0022), Фонда развития теоретической физики и математики БАЗИС (23-1-5-43-1), стипендий Президента и Правительства РФ по приоритетным направлениям российской экономики (2021, 2023), стипендии Президента РФ по приоритетным направлениям научно-технологического развития РФ (2024), целевой аспирантуры УрФУ.

Автор выражает **благодарность** научному руководителю, профессору кафедры теоретической и математической физики УрФУ, д.ф.-м.н. Александрову Д.В. за его неоценимую помощь и моральную поддержку на протяжении подготовки всего диссертационного исследования.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 печатных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ. По результатам работы получены 4 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав основного содержания, заключения и трех приложений. Полный объем диссертации составляет 100 страниц, включая 18 рисунков и 0 таблиц. Список литературы содержит 110 наименований.

Глава 1. Введение в проблему

1.1 Зарождение кристаллов в метастабильной жидкости

Зарождение и рост кристаллов в метастабильных жидкостях являются одними из главных механизмов, определяющих эволюцию полидисперсных ансамблей частиц, на начальной и промежуточной стадиях фазового перехода. Гомогенное или гетерогенное зарождение ядер новой фазы, сопровождающие фазовое превращение, и их последующий рост существенно влияют на структурный и фазовый состав получаемых материалов, что впоследствии будет характеризовать качество и срок службы итоговой продукции [1].

Эти процессы хорошо изучены в рамках классической теории нуклеации [2–4] и основаны на предположении об идеальной сферически симметричной форме эволюционирующих кристаллов. В классическом подходе к описанию структурно-фазовых превращений в различных дисперсных системах используют такие характеристики процесса, как: функция распределения частиц по размерам, которая определяется кинетическим уравнением типа Фоккера-Планка [2], и пересыщение/переохлаждение жидкости, которое определяется интегральным балансовым уравнением массы/тепла. Процесс нуклеации начинает происходить на начальной стадии фазового перехода, когда зарождаются первые маленькие частицы за счет флуктуаций, метастабильная система при этом находится в существенно пересыщенном/переохлажденном состоянии. При этом стоит отметить, что существует большое количество прикладных и теоретических задач, напрямую связанных с этим явлением. То, как растут кристаллы в естественной среде, и то, как они синтезируются химиками для создания нового лекарственного препарата [5] или косметического средства, описывается одинаковыми физическими уравнениями.

Основоположниками идеи о зарождении частиц закритических размеров за счет флуктуационных образований являются М. Фольмер, А. Вебер, Р. Беккер и В. Дерингт. В их работах [6; 7] сформулирована и аналитически решена кинетическая задача для случая стационарного зарождения из пересыщенного пара. Авторы основывались на представлениях о формировании зародышей из множества мелких флуктуаций. При этом изменение размеров зародышей

происходило в результате процесса присоединения или испарения отдельных атомов. Спустя некоторое время Я.И. Френкель продемонстрировал, что процесс зародышеобразования может протекать даже в стабильной системе, как результат равновесных гетерофазных флуктуаций [8].

Впоследствии Я.Б. Зельдович написал значимую работу о развитии теории нуклеации [9], в которой он продемонстрировал, что функция распределения кристаллов по размерам определяется уравнением Фоккера-Планка. При этом два коэффициента, возникающие перед пространственными производными, зависят от вероятностей переходов, которые в свою очередь, определяются изменением числа атомов/молекул. Далее, используя распределения равновесных гетерофазных флуктуаций, Я.Б. Зельдович смог найти связь между упомянутыми коэффициентами [2]. Впоследствии задача стала сводиться к нахождению только одного коэффициента – скорости роста зародышей. Лучше всего такой подход работает для зарождающихся частиц маленьких размеров, так как при росте более крупных частиц существует ряд ограничений, накладывающихся на функцию распределения гетерофазных флуктуаций.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что научные труды М. Фольмера, А. Вебера, Р. Беккера, В. Деринга, Я.И. Френкеля и Я.Б. Зельдовича являются фундаментом классической теории возникновения новой фазы в метастабильной среде. Уравнения типа Фоккера-Планка для функции распределения частиц по размерам (радиусам, объёмам) и уравнения баланса тепла/массы определяют процесс фазового превращения. При этом вид уравнения Фоккера-Планка может видоизменяться в зависимости от физических процессов, протекающих в процессе объёмной кристаллизации. Если мы пренебрегаем явлением диффузии в скоростях роста частиц, то это уравнение будет являться уравнением первого порядка и иметь вид уравнения непрерывности, в то время как при учете диффузии частиц в пространстве их радиусов/объемов, кинетическое уравнение превращается в уравнение второго порядка с переменными коэффициентами [2].

Процесс фазового перехода разделяется на несколько стадий, для каждой из которых характерно свое время релаксации [10]. На первой (начальной) стадии фазового превращения, которой соответствует большое переохлаждение (пересыщение) жидкости, происходит процесс зарождения частиц-зародышей критического размера. На этой стадии частицы имеют небольшие размеры и

находятся на больших расстояниях друг от друга, вследствие чего исключено их влияние друг на друга. Степень метастабильности жидкости изменяется незначительно. Чтобы описать процесс зарождения на этой фазе эволюции системы частиц, необходимо опираться на микроскопическую теорию и частоту нуклеации кристаллов. На второй (промежуточной) стадии фазового перехода в жидкости необходимо учитывать сразу несколько процессов: рост (увеличение) частиц, которые зародились на первой стадии, и нуклеацию новых зародышей, с размером, превосходящим критический. На данной стадии фазового перехода степень метастабильности системы (характеристика состояния физической системы, которая находится в метастабильном состоянии, т.е. промежуточном состоянии между стабильным и неустойчивым; в случае данного исследования - это пересыщение раствора или переохлаждение расплава) будет уменьшаться до значения стремящегося к нулю за счет поглощения массы и/или выделения тепла развивающимися частицами в системе. Третья стадия фазового перехода (заключительная) наступит после того, как зародыши вырастут до микроскопических размеров. На этом этапе процесс образования новых ядер нуклеации практически не осуществляется, а переохлаждение/пересыщение метастабильной системы имеет маленькие значения. Одним из основоположников описания заключительной стадии фазового перехода является Вильгельм Оствальд. Поэтому эту стадию также называют стадией оствальдова созревания, когда увеличение более крупных кристаллов происходит за счёт растворения более мелких частиц. На этом этапе происходит растворение мелких частиц, за счет чего увеличиваются более крупные частицы. Кроме оствальдова созревания на этой стадии фазового перехода также могут осуществляться коагуляция и фрагментация кристаллов. Для описания всех трёх стадий используется полная нелинейная система интегро-дифференциальных уравнений, общих методов решения которой не существует.

Для моделирования промежуточной стадии фазового перехода зачастую используют квазистационарное приближение - подход, который развивал в своих работах В.А. Шнейдман [11]. Также часто используются итерационные и численные методы для моделирования поверхностно- и диффузионно-лимитируемых режимов нестационарного роста кристаллов [12]. Ю.А. Буевич, В.В. Мансуров и Д.А. Барлоу для описания промежуточной стадии фазового перехода [13; 14] использовали приближенный метод решения интегро-дифференциальной системы с помощью асимптотического разложения в ряды

пересыщения/переохлаждения и функции распределения кристаллов по размерам в соответствии с методом седловой точки для вычисления интеграла лапласовского типа. Позднее Барлоу предложил находить решение задачи с помощью метода разделения переменных, где использовалось уже два подгоночных параметра [15]. В современных научных работах также представлено большое количество вариантов моделирования промежуточной стадии фазового перехода с помощью численных методов [16].

Что касается заключительной стадии объёмной кристаллизации, то её точное аналитическое решение получено только для случая больших времен процесса. И.М. Лифшиц и В.В. Слезов доказали, что существует устойчивое асимптотическое состояние дисперсных систем, охарактеризовать которое можно универсальной функцией распределения частиц по радиусам [17]. После того, как в свет вышли их работы, последовали циклы статей, в которых авторы учитывали физические эффекты на последней стадии фазового перехода. К настоящему времени вопрос о переходе системы с промежуточной стадии фазового превращения на заключительную остается открытым. Для решения этой задачи также используют различные численные методы [18].

1.2 Стационарное и нестационарное решение для скорости роста сферических частиц

Во время роста в переохлажденном однокомпонентном/бинарном расплаве частицы выделяют скрытую теплоту кристаллизации, которая в свою очередь частично нагревает жидкость и компенсирует ее переохлаждение. Как было сказано ранее, для более простых математических преобразований принято использовать сферическое приближение для формы частиц, приближение квазистационарной скорости их роста и простые эмпирические зависимости [19; 20].

Рассмотрим как обычно выводят стационарные законы роста сферических частиц в однокомпонентных и бинарных метастабильных жидкостях. Для начала рассмотрим скорости роста сферических частиц в температурном и концентрационном полях, а затем обобщим формулы на бинарные системы.

Приступим к рассмотрению модели роста сферических частиц в квазистационарном температурном поле. За $R(t)$ будем обозначать закон движения границы раздела твердая фаза - переохлажденный расплав, где t - время кристаллизации. Уравнение стационарной теплопроводности в сферической системе координат имеет вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r > R(t), \quad (1.1)$$

где T - температура переохлажденного однокомпонентного расплава, а r - радиальная координата.

Скорость роста сферической частицы определяется тепловым потоком и разностью температур на границе раздела фаз

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\lambda_l}{L_V} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_*(T_* - T), \quad r = R(t), \quad (1.2)$$

где λ_l - коэффициент теплопроводности, L_V - скрытая теплота фазового перехода, β_* - кинетический коэффициент, а T_* - температура фазового перехода для чистого (без примесей) расплава.

Температура T_l вдали от растущей частицы зафиксирована

$$T \rightarrow T_l, \quad \frac{r}{R(t)} \gg 1. \quad (1.3)$$

Если проинтегрировать уравнение (1.1) и подставить полученный результат в граничные условия (1.2) и (1.3), то можно получить распределение температуры и скорость роста сферической частицы

$$T(r,t) = T_l + \frac{q_T \beta_* \Delta T R^2(t)}{[1 + \beta_* q_T R(t)] r}, \quad r > R(t), \quad (1.4)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T R(t)}, \quad (1.5)$$

где $\Delta T = T_* - T_l$ переохлаждение расплава, а $q_T = L_V / \lambda_l$.

Если предположить, что $\Delta T = \text{const}$, то из уравнения (1.5) выводится формула роста радиуса сферического кристалла следующего вида

$$R(t) = \frac{1}{\beta_* q_T} \left(\sqrt{1 + \beta_* q_T (2\beta_* \Delta T t + 2R(0) + \beta_* q_T R^2(0))} - 1 \right), \quad (1.6)$$

где $R(0)$ обозначает начальный радиус частицы.

Учитывая, что $R(t) = [3v(t)/(4\pi)]^{1/3}$, а также формулу (1.5), вводим новую переменную v (объем частицы) и находим скорость роста объема

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi R^2(t) \frac{dR}{dt} = 4\pi \left(\frac{3v(t)}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T \left(\frac{3v(t)}{4\pi} \right)^{1/3}}. \quad (1.7)$$

Тогда скорость роста объема кристалла, с учетом того, что $\beta_* q_T R \ll 1$ и $\beta_* q_T R \gg 1$ соответственно для кинетического и диффузионно-контролируемого режимов роста, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \beta_* \Delta T \text{ кинетический;} \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{\Delta T}{q_T R(t)} \text{ диффузионно-контролируемый.} \end{aligned} \quad (1.8)$$

В самом начале подраздела этой главы было сказано, что используется квазистационарная температура. Это означает, что для вывода решения применялось стационарное уравнение теплопроводности с нестационарными граничными условиями. Именно поэтому температура (1.4) зависит от времени и движущейся границы - переохлаждения ΔT жидкости.

Теперь рассмотрим случай роста отдельного сферического кристалла в пересыщенном растворе (C - растворенного вещества).

Запишем граничные условия массового баланса и кинетики роста межфазной границы кристалла в виде

$$(1 - k_0)C \frac{dR}{dt} + D \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad \frac{dR}{dt} = \beta_*(C - C_p), \quad r = R(t), \quad (1.9)$$

где $1 - k_0$, D и C_p означают коэффициенты сегрегации, диффузии и концентрацию при насыщении.

Решение строится аналогично случаю однокомпонентного расплава, поэтому концентрация вдали от частицы будет зафиксирована.

Квадратичным членом $(dR/dt)^2$ можно пренебречь, так как в квазистационарном приближении рост кристалла происходит медленно. Тогда распределение концентрации растворённого вещества вокруг кристалла и скорость его роста имеют вид

$$C(r,t) = C_l - \frac{q_C \beta_* \Delta C R^2(t)}{[1 + \beta_* q_C R(t)] r}, \quad r > R(t), \quad (1.10)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \Delta C}{1 + \beta_* q_C R(t)}, \quad (1.11)$$

где $\Delta C = C_l - C_p$ - пересыщение системы, а $q_C = C_p(k_0 - 1)/D$.

Интегрируя скорость роста кристаллов (1.11), получим зависящий от времени закон для границы фазового перехода $R(t)$ в виде

$$R(t) = \frac{1}{\beta_* q_C} \left(\sqrt{1 + \beta_* q_C (2\beta_* \Delta C t + 2R(0) + \beta_* q_C R^2(0))} - 1 \right). \quad (1.12)$$

Объем частиц в пересыщенном растворе изменяется со временем аналогично выражению (1.7) следующим образом

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi R^2(t) \frac{dR}{dt} = 4\pi \left(\frac{3v(t)}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{\beta_* \Delta C}{1 + \beta_* q_C \left(\frac{3v(t)}{4\pi} \right)^{1/3}}. \quad (1.13)$$

Формулы для различных режимов роста сферических частиц имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \beta_* \Delta C \text{ кинетический;} \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{\Delta C}{q_C R(t)} \text{ диффузионно-контролируемый.} \end{aligned} \quad (1.14)$$

После рассмотрения вышеуказанных случаев можно перейти к переохлажденному бинарному (двухкомпонентному) расплаву. В этом случае поля температуры и концентрации растворённого вещества вокруг частицы описываются стационарными уравнениями теплопроводности и диффузии примеси. Граничные условия на границе раздела подвижных фаз задаются следующим образом

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\lambda_l}{L_V} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_*(T_p(C) - T) = \frac{D}{(k_0 - 1)C} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r = R(t). \quad (1.15)$$

Здесь температура фазового перехода T_p является функцией концентрации примеси. Для простоты рассматривается линейная зависимость $T_p(C) = T_* - mC$, где T_* и m - температура фазового перехода чистой системы и наклон ликвидуса (линии фазовой диаграммы, выше которой находится только жидкость).

С использованием вышеуказанной информации получим распределения температуры и концентрации примеси, а также скорость роста сферического кристалла в бинарной жидкости

$$T(r,t) = T_l - \frac{T_1}{r}, \quad C(r,t) = C_l - \frac{C_1}{r}, \quad r > R(t), \quad (1.16)$$

$$\frac{dR}{dt} = \beta_* \left[\Delta T + \frac{mC_1(R)}{R(t)} \left(1 - \frac{Dq_T}{m(k_0 - 1)(C_l - C_1(R)/R)} \right) \right] = \text{func}(R), \quad (1.17)$$

где $T_1(R(t))$ и $C_1(R(t))$ определяются как

$$T_1(R) = -\frac{Dq_T C_1(R)}{(k_0 - 1)[C_l - C_1(R)/R(t)]},$$

$$C_1(R) = \frac{1}{2} \left(-\Theta(R) \pm \sqrt{\Theta^2(R) + 4\Delta T R^2(t) C_l / m} \right),$$

$$\Theta = \frac{D}{\beta_*(k_0 - 1)m} + \frac{\Delta T R(t)}{m} - C_l R(t) + \frac{Dq_T R(t)}{(k_0 - 1)m},$$

а за $\Delta T = T_* - mC_l - T_l$ обозначается переохладение бинарного расплава.

Проинтегрировав уравнение (1.17), получим интегральную зависимость $t(R)$, представляющую собой обратную функцию для $R(t)$ в виде

$$t = \int_{R(0)}^R \frac{dR_1}{f(R_1)}. \quad (1.18)$$

Заметим, что скорость роста (1.17) может быть переписана в терминах эволюционирующего объема кристалла по аналогии с выражением (1.7) как

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3} \text{func} \left(\left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{1/3} \right). \quad (1.19)$$

Важно отметить, что правые части выражений (1.5), (1.11) и (1.17) представляют собой известные функции радиуса кристалла R . Аналогичная ситуация имеет место с выражениями (1.7), (1.13) и (1.19) для скорости роста объема сферической частицы, правые части которых являются функциями текущего объема v .

Однако недостаточно рассматривать только стационарный случай зарождения частиц в условиях значительного переохладения (пересыщения) жидкости, так как этот процесс является очень интенсивным по своей природе. Этот факт объясняет необходимость учета временных изменений полей температуры (концентрации) вблизи подвижной границы фазового перехода каждого эволюционирующего кристалла. Поэтому необходимо найти приближенные нестационарные решения задачи об эволюции частиц в полях температуры и концентрации примеси.

Рассмотрим вариант нестационарного решения для роста сферических кристаллов в случае переохлажденного расплава. Пусть R_e - радиус эквивалентной сферы, окружающей растущую частицу. Температурное поле $T(r, t)$ в жидкой фазе вокруг растущего кристалла удовлетворяет уравнению теплопроводности. По аналогии со стационарным случаем выписываем уравнение теплопроводности и граничные условия на границе раздела твердой и жидкой фаз. Для простоты сразу же перейдем к безразмерному варианту постановки задачи. Безразмерные переменные имеют вид

$$\rho = \frac{r}{R_e}, \quad t' = \frac{\alpha t}{R_e^2}, \quad \rho_0(t') = \frac{R(t)}{R_e}, \quad (1.20)$$

где r - сферическая координата, а α - коэффициент теплопроводности. Стоит отметить, что для сферического и эллипсоидального случаев безразмерное время t' имеет разные значения.

Задача в безразмерных переменных (1.20) будет выглядеть так

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} = \frac{\partial T}{\partial t'}, \quad \rho_0(t') < \rho < 1, \quad (1.21)$$

$$\frac{d\rho_0}{dt'} = -\tilde{\Lambda} \frac{\partial T}{\partial \rho} = \tilde{\beta}_* (T_* - T), \quad \rho = \rho_0(t'); \quad \frac{\partial T}{\partial \rho} = 0, \quad \rho = 1, \quad (1.22)$$

где $\tilde{\Lambda} = \lambda_l / (\rho_s L_V \alpha)$, $\tilde{\beta}_* = R_e \beta_* / \alpha$, а ρ и t' играют роль безразмерных координат и времени, λ_l - коэффициент теплопроводности материала, ρ_s - плотность твердой фазы, L_V - скрытая теплота фазового перехода, T_* - температура фазового перехода, а β_* - кинетический коэффициент.

Решение уравнения (1.21), удовлетворяющее последнему граничному условию (1.22), можно записать в виде [21]

$$T(\rho, t') = \frac{1}{\rho} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1-\rho)^{2n}}{(2n)!} \left(1 - \frac{1-\rho}{2n+1}\right) \frac{d^n B(t')}{dt'^n}, \quad (1.23)$$

где $B(t') = T(1, t')$.

Функции $\rho_0(t')$ и $B(t')$ удовлетворяют уравнениям

$$\rho_0 \frac{d\rho_0}{dt'} = \rho_0 \beta(t') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_0)^{2n}}{(2n)!} \left(1 - \frac{1-\rho_0}{2n+1}\right) \frac{d^n \beta(t')}{dt'^n}, \quad (1.24)$$

$$(P\rho_0 + 1) \frac{d\rho_0}{dt'} = \beta(t') - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_0)^{2n-1}}{(2n-1)!} \left(1 - \frac{1-\rho_0}{2n}\right) \frac{d^n \beta(t')}{dt'^n}, \quad (1.25)$$

где $\beta(t') = [T_* - B(t')] \tilde{\beta}_*$ и $P = \tilde{\beta}_*/\tilde{\Lambda}$.

Пусть $\beta_0 = \beta(0)$ и $\beta_0 \ll 1$ [10], тогда решение системы (1.24) и (1.25) можно найти с помощью разложения искомых функции в ряды по β_0 в виде

$$\rho_0(t') = \beta_0 \varphi_1(t') + \beta_0^2 \varphi_2(t') + \dots, \quad \beta(t') = \beta_0 \psi_1(t') + \beta_0^2 \psi_2(t') + \dots \quad (1.26)$$

Подставив (1.26) в уравнения (1.24) и (1.25) и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях β_0 , получим

$$\varphi_1 = t', \quad \psi_1 = 1, \quad \varphi_2 = -\frac{Pt'^2}{2}, \quad \psi_2 = 0, \quad \varphi_j(0) = 0, \quad \psi_j(0) = 0, \quad j \geq 2. \quad (1.27)$$

Для нахождения $\varphi_3(t')$ и $\psi_3(t')$, используем следующую систему

$$-Pt'_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n)!} - \frac{1}{(2n+1)!} \right] \frac{d^n \psi_3}{dt'^n}, \quad (1.28)$$

$$\frac{d\varphi_3}{dt'} - \frac{3}{2}P^2 dt'^2 = \psi_3 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)!} - \frac{1}{(2n)!} \right] \frac{d^n \psi_3}{dt'^n}. \quad (1.29)$$

Применяя преобразование Лапласа-Карсона к уравнениям (1.28) и (1.29), получаем

$$\varphi_3^*(s) = \frac{3P^2}{s^3} + \frac{2P(\sqrt{s} \sinh \sqrt{s} - \cosh \sqrt{s})}{s^{5/2}(\sqrt{s} \cosh \sqrt{s} - \sinh \sqrt{s})}, \quad (1.30)$$

$$\psi_3^*(s) = -\frac{2P}{s^{3/2}(\sqrt{s} \cosh \sqrt{s} - \sinh \sqrt{s})}, \quad (1.31)$$

где s - переменная Лапласа-Карсона, а надстрочный знак * обозначает преобразование Лапласа-Карсона.

Далее применяем обратное преобразование Лапласа-Карсона и из (1.30) и (1.31) получаем оригиналы функций

$$\varphi_3(t') = \frac{P^2 t'^3}{2} + 2P \left[\frac{t'^2}{10} - \frac{t'^3}{5} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\nu_k(t')}{\mu_k^2} \right], \quad (1.32)$$

$$\psi_3(t') = 2P \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2 \exp(-\mu_k^2 t') + 2\mu_k^2 t' - \mu_k^4 t'^2 - 2}{\mu_k^5 \sin \mu_k} - Pt'^3, \quad (1.33)$$

где $\sqrt{s_k} = i\mu_k$, i - мнимая единица, μ_k удовлетворяют характеристическому уравнению $\mu_k \cos \mu_k = \sin \mu_k$, и

$$\nu_k = \frac{1}{\mu_k^4} [\mu_k^2 t' - 1 + \exp(-\mu_k^2 t')] - \frac{1}{\mu_k^6} \left[1 + \frac{\mu_k^4 t'^2}{2} - \mu_k^2 t' - \exp(-\mu_k^2 t') \right].$$

Подстановка φ_i и ψ_i из (1.27), (1.32) и (1.33) в (1.26) дает безразмерные решения для радиуса кристалла ρ_0 и приведенной температуры β в виде

$$\rho_0(t') = \beta_0 t' - \frac{\beta_0^2 P t'^2}{2} + \beta_0^3 \varphi_3(t'), \quad \beta(t') = \beta_0 + \beta_0^3 \psi_3(t'). \quad (1.34)$$

Так как данная часть была написана для целей вводной главы, а именно ознакомления с основами теории образования зародышей сферической формы, то опустим подробное рассмотрение всех случаев и рассмотрим только случай $\beta_0 \ll 1$.

Переписав (1.34) в обычный вид (убрав обезразмеривание), получим радиус кристалла $R(t)$ и скорость его роста $V(t)$

$$R(t) = \beta_* \Delta t - \frac{\beta_*^3 \Delta^2 t^2}{2\alpha \tilde{\Lambda}}, \quad V(t) = \frac{dR}{dt} = \beta_* \Delta \left(1 - \frac{\beta_*^2 \Delta t}{\alpha \tilde{\Lambda}} \right), \quad (1.35)$$

где $\Delta = T_* - T(1,0)$. Важно отметить, что выражения (1.35) не зависят от R_e .

Чаще всего используется приближение для скорости роста частиц $V(t) \approx \beta_* \Delta$ [1; 13; 14; 22–24], которое является лишь грубой оценкой, описывающей только основной вклад. Чтобы получить более точное математическое описание реального процесса роста кристаллов нужно использовать следующие члены в асимптотических разложениях $R(t)$ и $V(t)$, найденные в выражениях (1.35).

1.3 Несферические кристаллы

Как уже было сказано ранее, процесс объемного роста кристаллов является важнейшим процессом, который стоит учитывать при производстве материалов из переохлажденных или пересыщенных жидкостей в материаловедении, химической и фармацевтической промышленности [1; 5; 25–29; 61; 62]. Именно процессы, протекающие во время перехода из одного фазового состояния системы в другое, будут определять физические характеристики, свойства

и микроструктуру веществ, полученных из метастабильной и/или неравновесной жидкости.

Нуклеация и рост одиночных зародышей, эволюция полидисперсных ансамблей кристаллитов на начальной и промежуточной стадиях фазового перехода являются главными процессами, лежащими в основе объемной кристаллизации. Стоит отметить, что такие процессы зачастую моделируются из предположения, что растущие частицы имеют сферическую форму и могут развиваться нестационарно [15; 30]. Основоположники развития теории фазовых превращений в своих работах также использовали сферическое приближение для моделирования скорости роста частиц [2–4; 31; 32; 63–65]. Очевидно, что все предположения о сферической форме растущего кристалла являются лишь приближениями, поэтому не дают возможности получить более точное решение поставленных задач. В отличии от коллег Г.П. Иванцов дополнительно рассматривал рост иглообразных кристаллов для однокомпонентных и бинарных расплавов [71; 72]. Не так давно учёные смогли смоделировать законы нестационарного роста сферических частиц для чистых и бинарных переохлажденных расплавов в [33; 34; 67; 68] и пересыщенных растворов в [69; 104]. Они показали, что нестационарность концентрационных и/или тепловых полей может существенно влиять на точность моделирования скорости роста одиночного кристалла и функцию распределения по размерам ансамбля эволюционирующих частиц. Форма кристаллов является серьезным фактором, влияющим на рост отдельных кристаллов и эволюцию их ансамблей.

Часто более сложные формы растущих кристаллов можно аппроксимировать с помощью эллипсоидальной формы. В теоретических, экспериментальных и расчётных работах [35–42] были представлены примеры, когда форма частиц отличалась от сферической и нередко могла быть аппроксимирована эллипсоидами. Коллоидные агрегаты и их зародыши часто растут с эллипсоидальной поверхностью [44; 45]. Например, частицы, зарождающиеся в сукцинонитриле, имеют форму отличающуюся от сферической [43]. Кристаллы кальцита из внутреннего уха человека имеют эллипсоидальную форму [46; 47] также, как и лизоцим куриного белка [48]. Форму кристаллов дисиликата лития и ряда белковых частиц аналогично можно аппроксимировать эллипсоидами [49–51; 70]. Вытянутые эллипсоидальные частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зарождаются и эволюционируют в пересыщенных растворах железа [52; 53]. Регулярно встречающиеся нам зимой ледяные кристаллы растут анизотропным образом [73–77]. Кроме того,

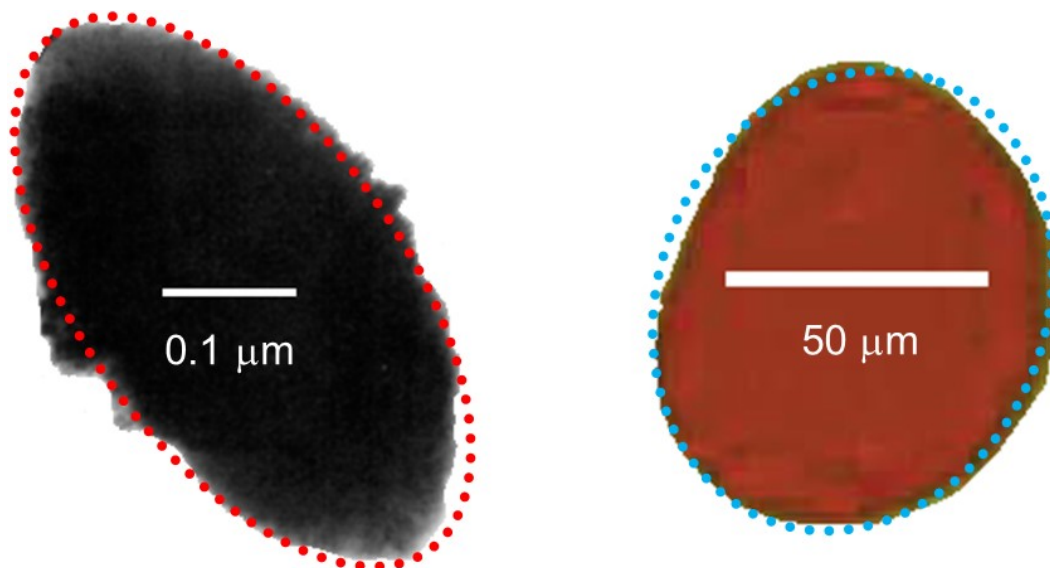


Рисунок 1.1 — Форма частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ лучше аппроксимируется вытянутым эллипсоидом с $a = 0.191$ мкм и $\sigma_0 = 1.188$ (левая панель) [52]. Форма белковых частиц лучше аппроксимируется координатами сплюснутого эллипсоида вращения с $a = 25,213$ мкм и $\sigma_0 = 1,419$ (правая панель) [60].

результаты численного моделирования также демонстрируют, что форма кристаллов на начальной и промежуточной стадиях фазового превращения близка к эллипсоидальной [54–57].

На рисунке 1.1 показано, как эллипсоидальные координаты вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения приблизительно описывают рост различных кристаллов. Здесь a – это константа, характеризующая размер растущего кристалла, σ_0 – это параметр роста поверхности кристалла. Для описания вытянутых частицы с вращательной симметрией вокруг своих длинных осей подходит использовать вытянутые эллипсоидальные координаты, а для частиц тыквенообразной формы с вращательной симметрией вокруг укороченных осей стоит отдать предпочтение сплюснутыми эллипсоидальным координатам. На рисунках 1.3 и 1.1 показаны вытянутые и сплюснутые эллипсоидальные частицы в сравнении с различными экспериментальными данными. Кроме того, вытянутые эллипсоиды также сравнивались с несколькими экспериментальными данными в работе [59]. В целом, при описании роста кристаллов из метастабильной жидкости можно использовать криволинейные координаты вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения.

На рисунке 1.3 показано, что вытянутый эллипсоид представляет собой хорошую аппроксимацию численного моделирования, проведенного Смитом и

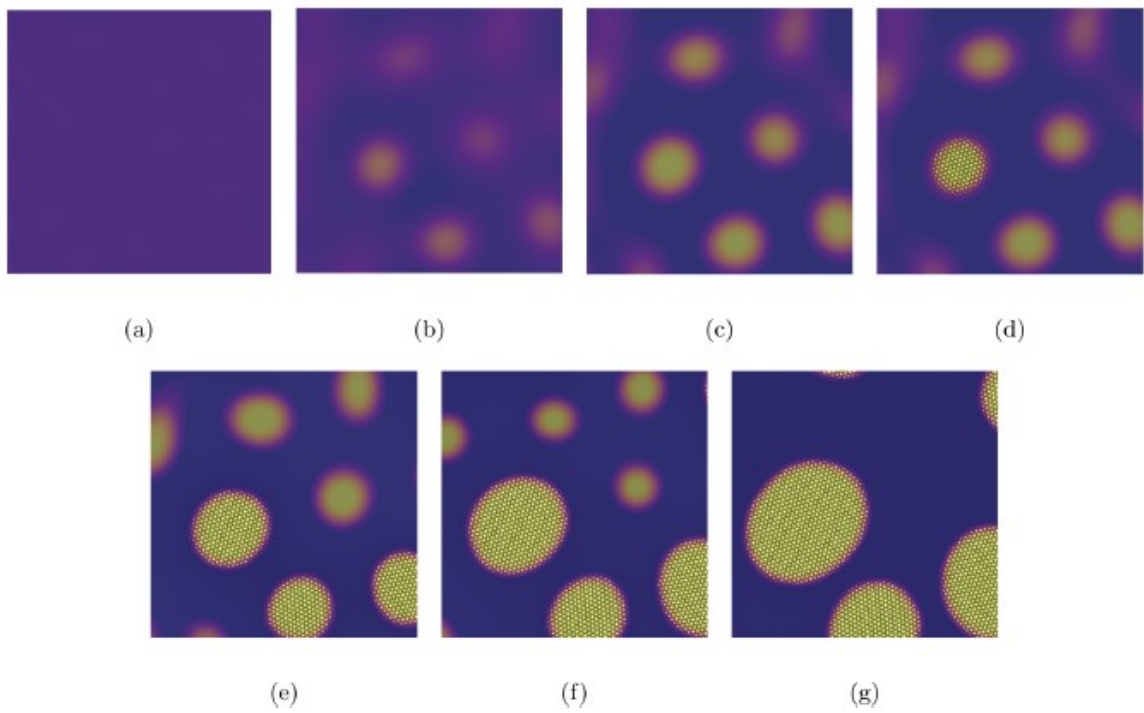


Рисунок 1.2 — Результат моделирования бинарной моделью ХРФС процесса зарождения и роста частиц в растворе, заполненном каплями [55].

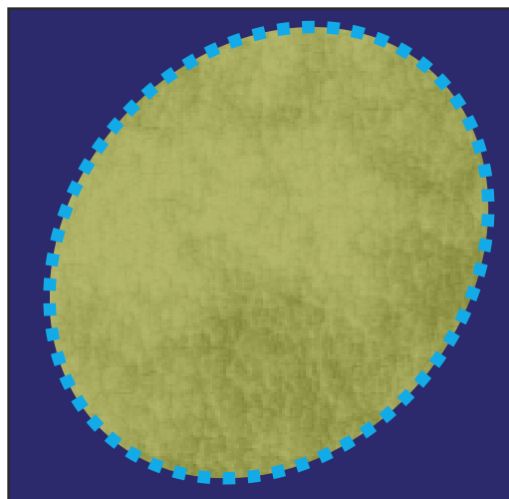


Рисунок 1.3 — Эскиз смоделированной частицы с рисунка 1.2(g), которая аппроксимируется вытянутым эллипсоидом с координатами $a = 0.191$ и $\sigma = \sigma_0 = 0.5$ (синяя точечная линия).

Проватасом [55] (см. также рисунок 1.2). Здесь σ – это эллипсоидальная координата, отвечающая за рост поверхности частицы.

Что касается факторов, влияющих на форму кристаллов, то одним из основных условий роста анизотропных (в том числе и игольчатых) частиц является, к примеру, высокая степень пересыщения. Она стимулирует удлинённый рост вдоль одной из кристаллографических осей, где энергия поверхностного натяжения ниже, что позволяет кристаллу расти в более вытянутой форме [78]. В системах с охлаждением, где температура резко падает, также может наблюдаться ускоренный рост игольчатых кристаллов [81; 83]. В таких условиях градиент температуры создает благоприятные условия для направленного роста вдоль одной оси [79].

Если говорить о том, почему сплюснутые и вытянутые кристаллы растут быстрее сферических, то существует несколько причин. Одной из них является поверхностное натяжение, которое к тому же определяет равновесную форму кристалла [80]. Ландау в своей работе подчеркивал, что поверхностная энергия гораздо меньше, чем объемная энергия отвердевания, поэтому в большинстве случаев первой из них можно пренебречь. Наличие поверхностной энергии приводит к тому, что для всех кристаллографических плоскостей она будет разной, соответственно те грани, у которых она наименьшая, будут расти быстрее. Вторым фактором является большая площадь поверхности вытянутых/сплюснутых кристаллов. Благодаря этому на ней может осаждаться больше атомов или молекул, что будет способствовать более быстрому росту кристалла. У сферических кристаллов, напротив, более равномерное распределение участков поверхности, что замедляет рост, так как атомы добавляются медленнее на каждый участок поверхности [81]. Не стоит также забывать про процесс диффузии. В анизотропных формах, таких как эллипсоидальная, он протекает более эффективно из-за большей площади поверхности, расположенной вдоль длинных осей частиц. В вытянутых или сплюснутых кристаллах большая площадь поверхности в определенных точках (например, на кончиках вытянутого кристалла) позволяет более эффективно осаждать материал. Это приводит к увеличению общей скорости роста по сравнению со сферическими кристаллами, которые имеют более равномерную, но меньшую площадь поверхности для диффузии [81; 82].

Все вышесказанное позволяет утверждать, что развитие теории нуклеации и роста эллипсоидальных частиц в метастабильных жидкостях имеет

важное значение для описания экспериментальных данных и развития теоретических моделей. В главах 2-4 содержится разработанная теория зарождения и роста кристаллов в форме вытянутых/сплюснутых эллипсоидов вращения, которая была сопоставлена с теорией для сферических кристаллов. В результате сравнительного анализа выявлено весомое различие в эволюции этих кристаллов и их ансамблей.

Глава 2. Нуклеация и рост эллипсоидальных кристаллов в однокомпонентных расплавах

2.1 Объемные скорости роста вытянутых/сплюснутых эллипсоидальных частиц

Сначала рассмотрим рост отдельных эллипсоидальных кристаллов в метастабильной жидкости, используя сплюснутые и вытянутые эллипсоидальные координаты. Основная цель этого подраздела - вывести объемные скорости роста частиц и показать, что кристаллы развиваются совершенно по-разному в этих системах координат в сравнении со сферическими координатами. Далее исходим из предположения, что частицы сохраняют свою эллипсоидальную форму на протяжении всего времени роста и не влияют друг на друга на начальной и промежуточной стадиях фазового превращения. При этом предполагается, что поверхность каждого кристалла изотермична, так что

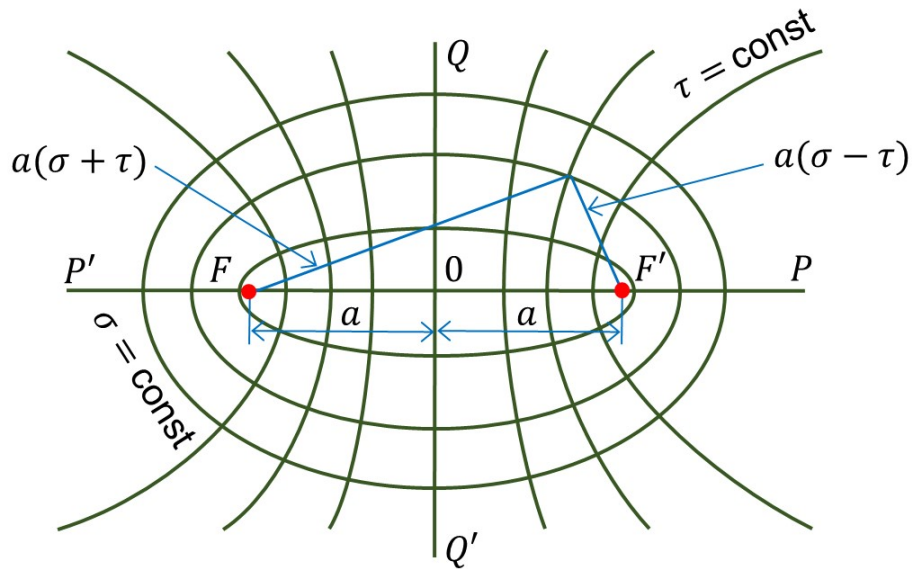


Рисунок 2.1 — Ортогональная система софокусных эллипсоидов вращения с фокусами F и F' . Эти кривые задают эллиптическую систему координат на плоскости и порождают координатные поверхности (i) сплюснутого эллипсоида вращения, если эти кривые вращаются вокруг оси $P'OP$ и (ii) вытянутого эллипсоида вращения, если эти кривые вращаются вокруг оси $Q'OQ$.

температурное поле зависит от единственной эллипсоидальной координаты σ , определяющей расстояние от поверхности эллипсоида. Для решения задачи используются специальные системы эллипсоидальных координат [89], показанные на рисунке 2.1.

Для обоих эллипсоидов координата σ фиксирована на поверхности частицы, а τ и φ изменяются в пределах интервалов, определенных ниже. Декартова система отсчета x , y и z связана с криволинейными координатами σ , τ и φ для вытянутого и сплюснутого эллипсоидов следующим образом [89]

$$\begin{aligned} & \text{вытянутые эллипсоиды:} \\ & x^2 = a^2 (\sigma^2 - 1) (1 - \tau^2) \cos^2 \varphi, \\ & y^2 = a^2 (\sigma^2 - 1) (1 - \tau^2) \sin^2 \varphi, \\ & z = a\sigma\tau, \\ & \sigma \geq 1, \quad -1 \leq \tau \leq 1, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi. \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned} & \text{сплюснутые эллипсоиды:} \\ & x^2 = a^2 (\sigma^2 + 1) (1 - \tau^2) \cos^2 \varphi, \\ & y^2 = a^2 (\sigma^2 + 1) (1 - \tau^2) \sin^2 \varphi, \\ & z = a\sigma\tau, \\ & \sigma \geq 0, \quad -1 \leq \tau \leq 1, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi. \end{aligned}$$

где a - константа, характеризующая размер (объем) растущего кристалла.

Пространственные производные в криволинейных координатах определяются с помощью констант Ламе, которые выглядят следующим образом

$$\begin{aligned} & \text{вытянутые эллипсоиды:} \\ & H_\sigma = a\sqrt{\frac{\sigma^2 - \tau^2}{\sigma^2 - 1}}, \\ & H_\tau = a\sqrt{\frac{\sigma^2 - \tau^2}{1 - \tau^2}}, \\ & H_\varphi = a\sqrt{(\sigma^2 - 1)(1 - \tau^2)}. \end{aligned} \tag{2.2}$$

$$\begin{aligned} & \text{сплюснутые эллипсоиды:} \\ & H_\sigma = a\sqrt{\frac{\sigma^2 + \tau^2}{\sigma^2 + 1}}, \\ & H_\tau = a\sqrt{\frac{\sigma^2 + \tau^2}{1 - \tau^2}}, \\ & H_\varphi = a\sqrt{(\sigma^2 + 1)(1 - \tau^2)}. \end{aligned}$$

Для определённости рассматривается простейший квазистационарный режим роста частиц, когда температурное поле вокруг кристалла зависит от одной криволинейной координаты σ , следуя теории, ранее подробно изложенной для сферических агрегатов [15; 30; 84]. Температурное поле T вокруг эллипсоидального кристалла в этом приближении подчиняется уравнению теплопроводности вида $\nabla^2 T = 0$. Поскольку $T = T(\sigma)$, перепишем это уравнение в криволинейных координатах (2.1), используя константы Ламе (2.2) следующим образом

вытянутые эллипсоиды:

$$\frac{d}{d\sigma} \left((\sigma^2 - 1) \frac{dT}{d\sigma} \right) = 0. \quad (2.3)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\frac{d}{d\sigma} \left((\sigma^2 + 1) \frac{dT}{d\sigma} \right) = 0.$$

Поскольку температура внутри твердого эллипсоидального кристалла считается постоянной, приходим к следующему условию теплового баланса на поверхности частицы $\sigma = \sigma_0$ [85], т.е.

$$\dot{\sigma} = -\varepsilon_1 \frac{\partial T}{\partial \sigma} = \frac{\beta_*}{a} (T_* - T), \quad \sigma = \sigma_0, \quad (2.4)$$

где $\varepsilon_1 = \lambda_l / (a^2 \rho_s L)$, λ_l - коэффициент теплопроводности жидкости, ρ_s и L - плотность твердой фазы и параметр скрытой теплоты, β_* и T_* - кинетический коэффициент и температура кристаллизации.

Температурное поле в жидкости T_l вдали от растущей частицы фиксировано, т.е.

$$T \rightarrow T_l, \quad \sigma \gg 1. \quad (2.5)$$

Уравнения теплопроводности (2.3) легко интегрируются с учетом граничных условий (2.4) и (2.5). В результате аналитические решения принимают вид

вытянутые эллипсоиды:

$$T(\sigma) = T_l + B_1 \ln \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right),$$

$$\dot{\sigma}_0 = -\frac{2\varepsilon_1 B_1}{\sigma_0^2 - 1}, \quad (2.6)$$

$$B_1 = \frac{(\beta_*/a) (T_* - T_l)}{\frac{\beta_*}{a} \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} - \frac{2\varepsilon_1}{\sigma_0^2 - 1}}.$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$T(\sigma) = T_l + B_1 \left(\arctan \sigma - \frac{\pi}{2} \right),$$

$$\dot{\sigma}_0 = -\frac{\varepsilon_1 B_1}{\sigma_0^2 + 1},$$

$$B_1 = \frac{(\beta_*/a)(T_* - T_l)}{\frac{\beta_*}{a} \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right) - \frac{\varepsilon_1}{\sigma_0^2 + 1}}.$$

Чтобы найти объемы вытянутого и сплюснутого эллипсоидов, определим их полуоси \tilde{a} , \tilde{b} и \tilde{c} , которые имеют вид

вытянутые эллипсоиды:

$$\tilde{a} = \tilde{b} = a\sqrt{\sigma_0^2 - 1}, \quad \tilde{c} = a\sigma_0. \quad (2.7)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\tilde{a} = \tilde{b} = a\sqrt{\sigma_0^2 + 1}, \quad \tilde{c} = a\sigma_0.$$

Учитывая выражения (2.7), приходим к объемам v и скоростям их роста dv/dt в виде

вытянутые эллипсоиды:

$$v = \frac{4}{3}\pi a^3 (\sigma_0^2 - 1) \sigma_0,$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 (3\sigma_0^2 - 1) \dot{\sigma}_0. \quad (2.8)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$v = \frac{4}{3}\pi a^3 (\sigma_0^2 + 1) \sigma_0,$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 (3\sigma_0^2 + 1) \dot{\sigma}_0.$$

Выражения (2.8) показывают, что параметр σ_0 является функцией только от v , который определяется как действительный положительный корень кубического уравнения

вытянутые эллипсоиды:

$$\sigma_0^3 - \sigma_0 - \frac{3v}{4\pi a^3} = 0. \quad (2.9)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\sigma_0^3 + \sigma_0 - \frac{3v}{4\pi a^3} = 0.$$

Кроме того, из выражений (2.6) следует, что $\dot{\sigma}_0$ зависит от $\sigma_0(v)$ и $\Delta T = T_* - T_l$, т.е. т.е. $\dot{\sigma}_0(v, \Delta T) = \dot{\sigma}_0(\sigma_0(v), \Delta T)$.

Учитывая это, из уравнений (2.8) можно сделать вывод, что скорость роста объема dv/dt также является функцией v и ΔT

вытянутые эллипсоиды:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 [3\sigma_0^2(v) - 1] \dot{\sigma}_0(v, \Delta T). \quad (2.10)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 [3\sigma_0^2(v) + 1] \dot{\sigma}_0(v, \Delta T).$$

Если в выражениях (2.6), (2.8)-(2.9) в случае вытянутых эллипсоидальных кристаллов принять приближения $\sigma_0 - 1 \approx \sigma_0$ и $\sigma_0 + 1 \approx \sigma_0$, мы получаем следующее приближение ($\Delta T = T_* - T_l$):

$$\sigma_0 \approx \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{a}, \quad T_3 \approx -\frac{\beta_* \sigma_0^2 \Delta T}{2a\epsilon_1}, \quad \dot{\sigma}_0 = \frac{\beta_* \Delta T}{a}, \quad \frac{dv}{dt} = 4\pi \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{2/3} \beta_* \Delta T. \quad (2.11)$$

Скорость роста объема dv/dt для эллипсоидальных частиц, приведенная в выражении (2.11), совпадает со скоростью (1.8) для кинетического режима роста сферических кристаллов.

Теперь, учитывая $\sigma_0 \gg 1$, разложим логарифмическую функцию следующим образом:

$$\ln\left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1}\right) = \ln\left(1 - \frac{2}{\sigma_0 + 1}\right) \approx -\frac{2}{\sigma_0 + 1} - \frac{2}{(\sigma_0 + 1)^2}. \quad (2.12)$$

Подставив (2.12) в выражения (2.6), (2.8)-(2.9) и снова принимая $\sigma_0 - 1 \approx \sigma_0$ и $\sigma_0 + 1 \approx \sigma_0$, получаем:

$$\sigma_0 \approx \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{a}, \quad T_3 \approx -\frac{\beta_* \sigma_0^2 \Delta T q_T a}{2(1 + \beta_* \sigma_0 q_T a)}, \quad \dot{\sigma}_0 = \frac{\beta_* \Delta T}{a \left(1 + \beta_* q_T \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}\right)}, \quad (2.13)$$

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3}}.$$

Эта скорость роста совпадает с соответствующим выражением (1.7) для сферических кристаллов.

Чтобы проиллюстрировать скорости роста объема для вытянутых и сплюснутых частиц, воспользуемся следующими безразмерными величинами

$$v_d = \frac{3v}{4\pi a^3}, \quad \Delta_d = \frac{T_* - T_l}{T_l}, \quad t_d = \frac{\beta_* T_l t}{a}, \quad \alpha = \frac{\beta_*}{2a\varepsilon_1}. \quad (2.14)$$

Перепиывая выражения (2.10) в безразмерном виде, получаем

вытянутые эллипсоиды:

$$\frac{dv_d}{dt_d} = \frac{(3\sigma_0^2 - 1) \Delta_d}{1 - \alpha (\sigma_0^2 - 1) \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1}}. \quad (2.15)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\frac{dv_d}{dt_d} = \frac{(3\sigma_0^2 + 1) \Delta_d}{1 - 2\alpha (\sigma_0^2 + 1) \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right)}.$$

Заметим, что $\sigma_0(v_d)$ определяется уравнениями (2.9). На рисунке 2.2 показаны скорости роста эллипсоидальных кристаллов с вытянутой и сплюснутой симметрией в соответствии с выражениями (2.15). Физические параметры, использованные в расчетах [10]: $\lambda_l = 63 \text{ Дж м}^{-1} \text{ К}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\rho_s = 7 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, $L_V = \rho_s L = 7 \cdot 10^9 \text{ Дж м}^{-3}$, $a = 1.26 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Как легко заметить, вытянутые частицы эволюционируют быстрее, чем сплюснутые, и разница между их скоростями становится все больше по мере увеличения переохлаждения расплава. Это позволяет предположить, что ансамбли эллипсоидальных частиц с вытянутой и сплюснутой формами также будут расти с разными функциями распределения по объему и их моментами. Подробное исследование этого вопроса рассматривается в следующем подразделе. Здесь и во всей главе используются значения физических параметров, указанные выше, которые характерны по порядку величин для кристаллизации частиц в переохлажденных расплавах. При анализе конкретной системы необходимо уточнять форму кристаллов и физические параметры расплава.

2.2 Эволюция полидисперсного ансамбля эллипсоидальных частиц

Ниже будет сформулирована интегро-дифференциальная модель, описывающая эволюцию полидисперсной совокупности вытянутых/сплюснутых

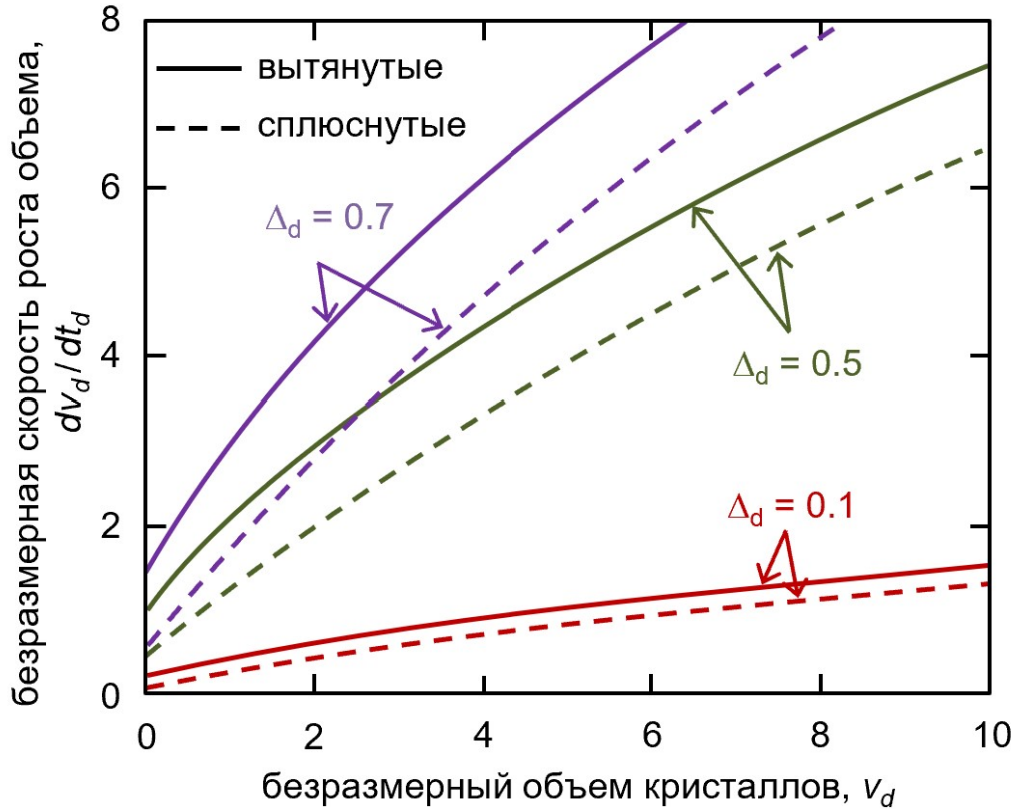


Рисунок 2.2 — Скорость роста dv_d/dt_d эллипсоидальных кристаллов как функция их текущего объема v_d при различных переохлаждениях расплава Δ_d . Вытянутые и сплюснутые частицы показаны сплошной и пунктирной кривыми, соответственно. Физические параметры, использованные в расчетах, следующие [10]: $\lambda_l = 63 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\rho_s = 7 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $L_V = \rho_s L = 7 \cdot 10^9 \text{ J m}^{-3}$, $a = 1.26 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

эллипсоидальных (сферических) частиц в переохлаждённом однокомпонентном расплаве. Предполагается, что расплав мгновенно переохлажден в начальный момент времени $t = 0$, т.е. его переохлаждение составляет ΔT_0 при $t = 0$. Заметим, что только кристаллы, объем которых превышает критическое значение v_* , способны к дальнейшей эволюции. Если зародившийся кристалл имеет объем меньше критического, то он является нежизнеспособным и плавится. Кристаллы с объемами, превышающими критический, наоборот оказываются способными к дальнейшему развитию. Кроме этого, предполагается, что жизнеспособные кристаллы расположены на больших расстояниях и не влияют друг на друга. Все кристаллы вместе (ансамбль кристаллов) выделяют скрытую теплоту фазового превращения, которая частично или полностью снимает переохлаждение жидкости $\Delta T(t) = T_* - T_l$.

Ансамбль кристаллов эволюционирует с функцией распределения частиц по объему $f(v,t)$, удовлетворяющей следующему уравнению в частных производных

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{dv}{dt} f \right) = 0, \quad v > v_*, \quad t > 0. \quad (2.16)$$

Уменьшение переохлаждения описывается уравнением теплового баланса [13]

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 - K \int_{v_*}^{\infty} v f(v,t) dv, \quad t > 0, \quad (2.17)$$

где $K = L/C_m$ (L и C_m - константа скрытой теплоты и удельная теплота).

Начальное состояние жидкости описывается следующими условиями

$$f(v,0) = 0, \quad \Delta T(0) = \Delta T_0, \quad t = 0. \quad (2.18)$$

Поток зарождающихся кристаллов, преодолевающих критический барьер нуклеации, определяется как

$$\frac{dv}{dt} f = I(\Delta T), \quad v = v_*, \quad (2.19)$$

где I означает частоту (темп) нуклеации, которая описывается, например, кинетикой нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича (ВВФЗ) или Майера [10]:

$$I(\Delta T) = \begin{cases} I_* \exp(-p\Delta T_0^2/\Delta T^2), & \text{ВВФЗ} \\ I_* (\Delta T)^p, & \text{Майер} \end{cases},$$

причем I_* и p - константы, отличающиеся в случае механизмов нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича и Майера.

Эволюция полидисперсного ансамбля кристаллов описывается модельными уравнениями, начальными и граничными условиями (2.16)-(2.19) с объемными скоростями роста (2.10) для вытянутого и сплюснутого эллипсоидов. Особо стоит подчеркнуть, что рассматриваемая модель может быть легко модифицирована для описания роста частиц в пересыщенном растворе. Основное отличие заключается в условии баланса масс (2.4), содержащем нелинейный концентрационный вклад (см. подробнее 4.1).

Удобно решать рассматриваемую задачу, используя безразмерные параметры, переменные и функции, введенные следующим образом

$$t' = \frac{t}{t_0}, v' = \frac{v}{v_0}, \Delta'(t') = \frac{\Delta T(t)}{\Delta T_0}, f'(v', t') = v_0^2 f(v, t), v_0 = \left(\frac{\beta_* \Delta T_0}{I_0} \right)^{3/4}, \quad (2.20)$$

$$I_0 = I(\Delta T_0), t_0 = (\beta_*^3 \Delta T_0^3 I_0)^{-1/4}, \frac{v_0}{t_0} = \frac{(\beta_* \Delta T_0)^{3/2}}{I_0^{1/2}}, v'_* = \frac{v_*}{v_0}, \xi = \frac{K}{\Delta T_0}.$$

Здесь Δ' и f' - безразмерные функции переохлаждения расплава и распределения частиц по объему, а v' и t' - безразмерные объем и время.

Уравнения модели (2.16)-(2.19) с учетом скорости роста объема (2.10) в безразмерной форме (выражения (2.20)), имеют вид

$$\frac{\partial f'}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial v'} \left(\frac{dv'}{dt'} f' \right) = 0, \quad v' > v'_*, \quad t' > 0, \quad (2.21)$$

$$\Delta' = 1 - \xi \int_{v'_*}^{\infty} v' f' dv', \quad t' > 0, \quad (2.22)$$

$$\frac{dv'}{dt'} = \Psi(v') \Delta', \quad (2.23)$$

вытянутые эллипсоиды:

$$\Psi(v') = \frac{q_1(3\sigma_0^2 - 1)}{1 - q_2(\sigma_0^2 - 1) \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1}}. \quad (2.24)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\Psi(v') = \frac{q_1(3\sigma_0^2 + 1)}{1 - 2q_2(\sigma_0^2 + 1) \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right)}.$$

$$q_1 = \frac{4}{3} \pi a^2 \frac{t_0}{v_0} \beta_* \Delta T_0, \quad q_2 = \frac{\beta_*}{2a\varepsilon_1},$$

$$f' = 0, \quad \Delta' = 1, \quad t' = 0, \quad (2.25)$$

$$f' = \frac{\exp [pg(\Delta')]}{\Psi(v'_*) \Delta'}, \quad v' = v'_*. \quad (2.26)$$

Здесь $\sigma_0 = \sigma_0(v')$ описывается как корень уравнения

вытянутые эллипсоиды:

$$\sigma_0^3(v') - \sigma_0(v') - bv' = 0. \quad (2.27)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\sigma_0^3(v') + \sigma_0(v') - bv' = 0.$$

и $b = 3v_0/(4\pi a^3)$, $a^3 = mv_*$, m - постоянная.

Отметим, что выражение (2.26) зависит от закона зарождения частиц. А именно, $g(\Delta')$ определяется для кинетики Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича и кинетики Майера следующим образом [86]

$$\text{ВВФЗ : } g(\Delta') = 1 - \Delta'^{-2}; \quad \text{Майер : } g(\Delta') = \ln \Delta'. \quad (2.28)$$

В предельном случае сферических частиц $\sigma_0 \gg 1$, вышеупомянутые формулы приводят к выражениям

$$\sigma_0(v') = (bv')^{1/3}, \quad \Psi(v') = Gv'^{2/3}, \quad G = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (2.29)$$

Ниже сравним рост эллипсоидальных и сферических агрегатов с помощью формул (2.29).

Уравнение (2.21) с условиями (2.25) и (2.26) определяет функцию распределения кристаллов по объемам в виде

$$f'(v', t') = \frac{\exp [pg(\Delta'(x - y))]}{\Delta'(x - y)\Psi(v')} \text{Heav}(x(t') - y(v')), \quad (2.30)$$

$$x(t') = \int_0^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1, \quad y(v') = \int_{v'_*}^{v'} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)}, \quad (2.31)$$

где x и y - модифицированные безразмерные время и объем, а $\text{Heav}(\cdot)$ - функция Хевисайда.

Теперь переохладение расплава представляется (2.22) с помощью новой переменной интегрирования \mathbf{v} , которая вводится как $x(\mathbf{v}) = x(t') - y(v')$. Принимая во внимание $dv'/\Psi(v') = -\Delta' d\mathbf{v}$, можно найти

$$\Delta'(t') = 1 - \xi \int_0^{t'} v'(t', \mathbf{v}) \exp [pg(\Delta'(\mathbf{v}))] d\mathbf{v}, \quad t' > 0, \quad (2.32)$$

где $v'(t', \nu)$ определяется с помощью выражения (2.23). Причем $v' = v'_*$ при $\nu = t'$ и $v' = v'_m$ при $\nu = 0$ (v'_m - наибольший объем кристаллов, зародившихся при $t' = 0$). Заметим, что из формул (2.23) и (2.31) следует, что

$$\int_{v'_*}^{v'(t', \nu)} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)} = \int_{\nu}^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1 = x(t') - x(\nu). \quad (2.33)$$

Переохлаждение расплава Δ' определяется интегральным уравнением (2.32). Для оценки интеграла в правой части (2.32) применим метод седловой точки [87; 88].

Важно, что $dg/d\nu$ отрицательно для обеих кинетик нуклеации из (2.28). Это связано с тем, что Δ' является убывающей функцией времени и $dg/d\nu = 2\Delta'^{-3}d\Delta'/d\nu$ (Вебер-Вольмер-Френкель-Зельдович) и $dg/d\nu = \Delta'^{-1}d\Delta'/d\nu$ (Майер). Это, в свою очередь, означает, что $g(\nu)$ максимальна, когда $\nu = 0$. Учитывая, что $d\Delta'/d\nu \neq 0$ при $\nu = 0$, получаем для $p \gg 1$ [87; 88]

$$\begin{aligned} \Delta'(\omega) &= 1 - \frac{\xi}{p} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k(\omega) p^{-k}, \quad \omega = v'(t', 0), \\ \alpha_k(\omega) &= \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \Gamma(k+1) \left(h(\nu) \frac{d}{d\nu} \right)^k (v'(t', \nu) h(\nu))_{\nu=0}, \\ h(\nu) &= \frac{1}{dg/d\nu}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

где $\omega = v'_m = v'(t', 0)$ характеризует наибольший объем частиц, а $\Gamma(\cdot)$ - гамма-функция. Кроме того, ν -производные от $v'(t', \nu)$ при $\nu = 0$ зависят от ω . Более того, ω описывается уравнением

$$\int_{v'_*}^{\omega} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)} = x(t') = \int_0^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1. \quad (2.35)$$

Модифицированное время t' является функцией ω в соответствии с уравнением (2.23), что приводит к

$$t'(\omega) = \int_0^{\omega} \frac{d\omega_1}{\Psi(\omega_1) \Delta'(\omega_1)}. \quad (2.36)$$

Особо отметим, что формулы (2.30), (2.34)-(2.36) представляют собой полное параметрическое решение интегро-дифференциальной задачи (2.16)-(2.19).

Важным моментом является то, что в вычислениях всегда используются i -е приближения Δ' и t' , следующие из (2.34) и (2.36) в виде

$$\begin{aligned}\Delta'(\varpi) &= \Delta'_i(\varpi) = 1 - \frac{\xi}{p} \sum_{k=0}^i \alpha_k(\varpi) p^{-k}, \\ t'(\varpi) &= t'_i(\varpi) = \int_0^{\varpi} \frac{d\varpi_1}{\Psi(\varpi_1) \Delta'_i(\varpi_1)}.\end{aligned}\tag{2.37}$$

Четыре главных коэффициента α_k аналитического решения (2.34) читаются как

$$\begin{aligned}\alpha_0(\varpi) &= -\frac{\varpi}{g'(0)}, \\ \alpha_1(\varpi) &= \frac{\Gamma(2)}{g'(0)} \left[\frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial v'}{\partial \nu} \right)_{\nu=0} - \frac{\varpi g''(0)}{g'^2(0)} \right], \\ \alpha_2(\varpi) &= -\frac{\Gamma(3)}{2g'^2(0)} \cdot \\ &\left\{ \frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial \nu^2} \right)_{\nu=0} - 2 \frac{g''(0)}{g'^2(0)} \left(\frac{\partial v'}{\partial \nu} \right)_{\nu=0} + \varpi \left[\frac{2g''^2(0)}{g'^3(0)} - \frac{g'''(0)}{g'^2(0)} \right] \right\}, \\ \alpha_3(\varpi) &= \frac{\Gamma(4)}{6g'^3(0)} \left\{ \frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial^3 v'}{\partial \nu^3} \right)_{\nu=0} - 3 \frac{g''(0)}{g'^2(0)} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial \nu^2} \right)_{\nu=0} \right. \\ &\quad \left. + 3 \left[\frac{2g''^2(0)}{g'^3(0)} - \frac{g'''(0)}{g'^2(0)} \right] \left(\frac{\partial v'}{\partial \nu} \right)_{\nu=0} + \right. \\ &\quad \left. \varpi \left[\frac{6g''(0)g'''(0)}{g'^3(0)} - \frac{6g''^3(0)}{g'^4(0)} - \frac{g^{(4)}(0)}{g'^2(0)} \right] \right\}.\end{aligned}\tag{2.38}$$

Заметим, что производные функции $g(\Delta'(\nu))$ могут быть получены из формул (2.28) и имеют вид

$$\begin{aligned}
g'(0) &= \varkappa_1 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0}, \\
g''(0) &= -\varkappa_2 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0}^2 + \varkappa_1 \left(\frac{d^2\Delta'}{d\nu^2} \right)_{\nu=0}, \\
g'''(0) &= 2\varkappa_1\varkappa_2 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0}^3 - 3\varkappa_2 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0} \left(\frac{d^2\Delta'}{d\nu^2} \right)_{\nu=0} \\
&\quad + \varkappa_1 \left(\frac{d^3\Delta'}{d\nu^3} \right)_{\nu=0}, \\
g^{(4)}(0) &= -\varkappa_3 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0}^4 + 12\varkappa_1\varkappa_2 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0}^2 \left(\frac{d^2\Delta'}{d\nu^2} \right)_{\nu=0} \\
&\quad - 3\varkappa_2 \left(\frac{d^2\Delta'}{d\nu^2} \right)_{\nu=0}^2 - 4\varkappa_2 \left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0} \left(\frac{d^3\Delta'}{d\nu^3} \right)_{\nu=0} + \varkappa_1 \left(\frac{d^4\Delta'}{d\nu^4} \right)_{\nu=0}, \tag{2.39}
\end{aligned}$$

$$\varkappa_1 = \begin{cases} 2, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases}, \quad \varkappa_2 = \begin{cases} 6, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases}, \quad \varkappa_3 = \begin{cases} 120, & \text{ВВФЗ} \\ 6, & \text{Майер} \end{cases}.$$

Подчеркнем, что производные функции $\Delta'(\nu)$ по ν в точке $\nu = 0$, определяющей формулы (2.39), можно вычислить, дифференцируя интеграл (2.32). Они задаются ($v'(t', t') = v'_*$)

$$\left(\frac{d\Delta'}{d\nu} \right)_{\nu=0} = -\xi v'_*,$$

$$\left(\frac{d^2\Delta'}{d\nu^2} \right)_{\nu=0} = \xi^2 v_*'^2 p \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} - \xi \Psi(v'_*),$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d^3\Delta'}{d\nu^3} \right)_{\nu=0} &= 2\xi^2 v_*' \Psi(v'_*) - \xi \Psi(v'_*) \Psi'(v'_*) - 2\xi^3 v_*'^3 p^2 \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1}^2 \\
&\quad - \xi^3 v_*'^3 p \left(\frac{d^2g}{d\Delta'^2} \right)_{\Delta'=1} + 2\xi^2 v_*' p \Psi(v'_*) \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{d^4 \Delta'}{d\nu^4} \right)_{\nu=0} = \xi^4 v_*'^4 p \left(\frac{d^3 g}{d\Delta'^3} \right)_{\Delta'=1} + 6\xi^4 v_*'^4 p^3 \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1}^3 \\
& + 7\xi^4 v_*'^4 p^2 \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} \left(\frac{d^2 g}{d\Delta'^2} \right)_{\Delta'=1} - 7\xi^3 v_*'^2 p^2 \Psi(v_*') \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1}^2 \\
& - 4\xi^3 v_*'^2 p \Psi(v_*') \left(\frac{d^2 g}{d\Delta'^2} \right)_{\Delta'=1} - 8\xi^3 v_*'^2 p \Psi(v_*') \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} \\
& + 2\xi^2 v_*' p \Psi(v_*') \Psi'(v_*') \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} + 3\xi^2 \Psi^2(v_*') + \xi^2 p \Psi^2(v_*') \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} \\
& + 5\xi^2 v_*' \Psi(v_*') \Psi'(v_*') - \xi \Psi^2(v_*') \Psi''(v_*') - \xi \Psi(v_*') \Psi'^2(v_*').
\end{aligned}$$

Заметим, что производные функции $g(\Delta')$ по Δ' при $\Delta' = 1$ описываются формулами (2.28) и читаются как

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} &= \begin{cases} 2, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases}, \quad \left(\frac{d^2 g}{d\Delta'^2} \right)_{\Delta'=1} = \begin{cases} -6, & \text{ВВФЗ} \\ -1, & \text{Майер} \end{cases}, \\
\left(\frac{d^3 g}{d\Delta'^3} \right)_{\Delta'=1} &= \begin{cases} 24, & \text{ВВФЗ} \\ 2, & \text{Майер} \end{cases}.
\end{aligned}$$

Кроме того, производные функции $v'(t', \nu)$ по ν при $\nu = 0$, описывающие формулы (2.38), имеют вид

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial v'}{\partial \nu} \right)_{\nu=0} &= -\Psi(\omega), \\
\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial \nu^2} \right)_{\nu=0} &= \Psi(\omega) (\xi v_*' + \Psi'(\omega)), \\
\left(\frac{\partial^3 v'}{\partial \nu^3} \right)_{\nu=0} &= \Psi(\omega). \\
\left[\xi \Psi(v_*') - \xi^2 v_*'^2 p \left(\frac{dg}{d\Delta'} \right)_{\Delta'=1} - 3\xi v_*' \Psi'(\omega) - \Psi(\omega) \Psi''(\omega) - \Psi'^2(\omega) \right].
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Важным моментом является то, что главный член $\Delta'_0(\omega)$ одинаков для эллипсоидов и сфер. Остальные члены определяются формулами (2.38)-(2.40).

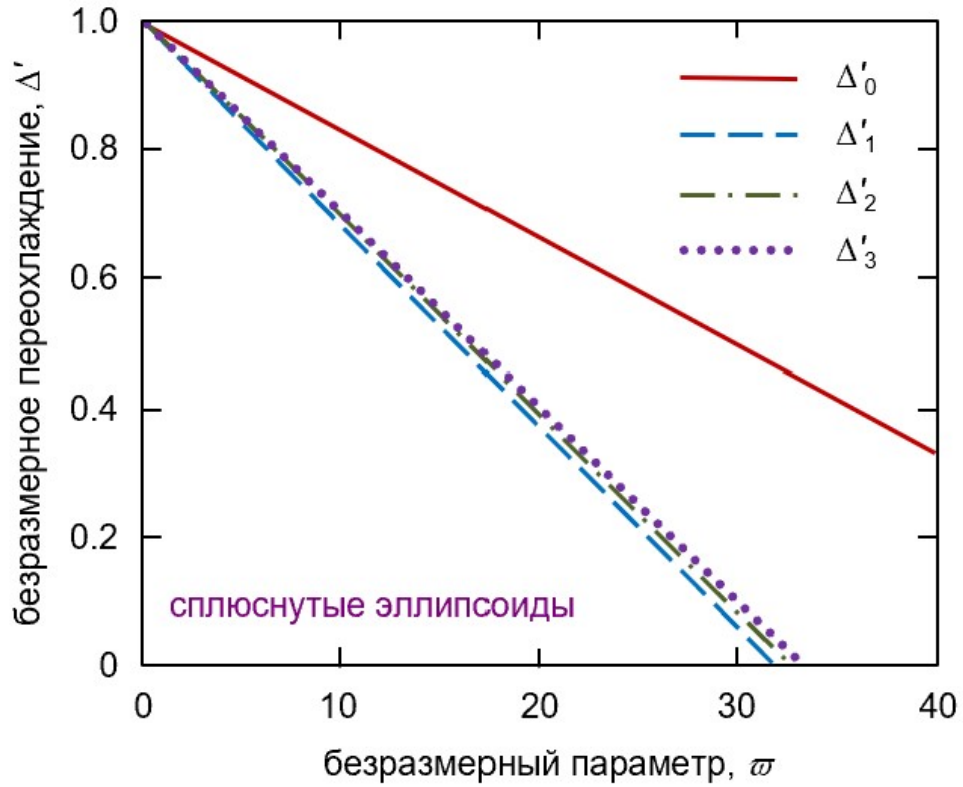
Запишем явную форму для первых четырех членов (2.37) в виде

$$\begin{aligned}\Delta'_0(\omega) &= 1 - \frac{\omega}{\varkappa_1 v'_* p}, \\ \Delta'_1(\omega) &= \Delta'_0(\omega) - \frac{\xi \alpha_1(\omega)}{p^2}, \\ \Delta'_2(\omega) &= \Delta'_1(\omega) - \frac{\xi \alpha_2(\omega)}{p^3}, \\ \Delta'_3(\omega) &= \Delta'_2(\omega) - \frac{\xi \alpha_3(\omega)}{p^4}.\end{aligned}\tag{2.41}$$

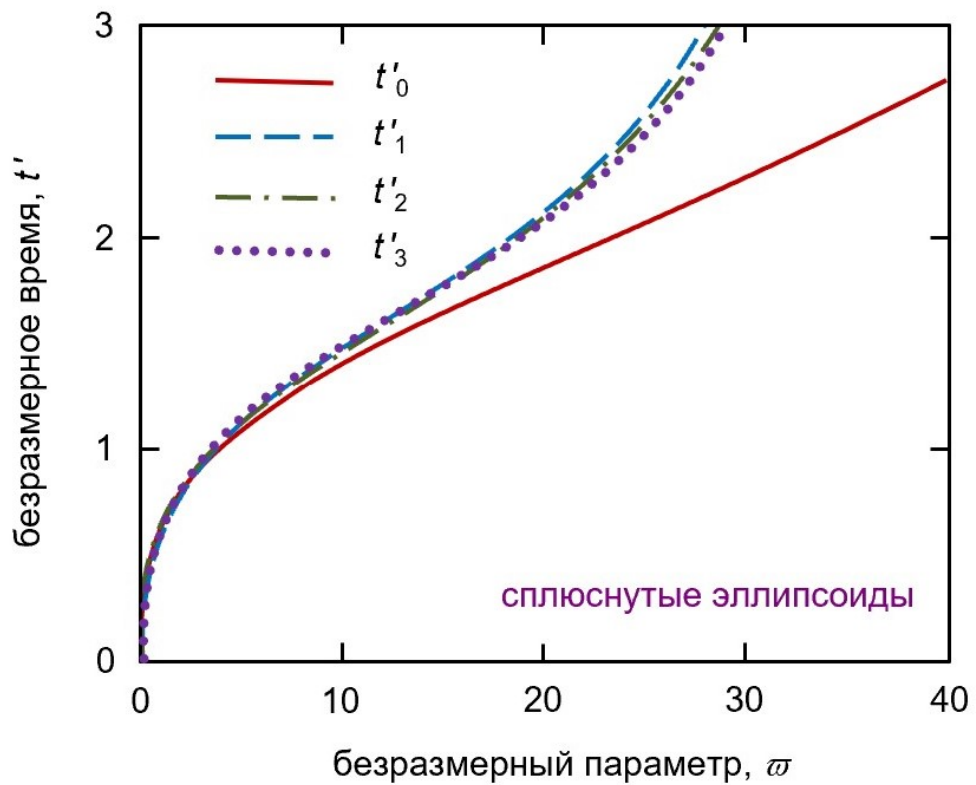
Обратим внимание, что полученные решения сходятся быстрее с увеличением p .

Безразмерное переохлаждение расплава Δ'_i и время t'_i в соответствии с аналитическими решениями (2.37) для сплюснутых эллипсоидов показаны на рис. 2.3. Физические параметры, использованные в расчетах, такие же, что и в первой части главы. Для удобства продублируем их еще раз: $\lambda_l = 63 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\rho_s = 7 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, $L_V = \rho_s L = 7 \cdot 10^9 \text{ J м}^{-3}$, $a = 1.26 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $\Delta T_0 = 400 \text{ К}$, $I_0 = 10^{13} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $p = 15$, $v'_* = 10^{-27} \text{ м}^3$, $L = 10^6 \text{ Дж кг}^{-1}$, $C_m = 840 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $m = 2$. Здесь продемонстрированы четыре приближения ($i = 0, 1, 2, 3$), которые быстро сходятся. А именно, основные вклады Δ'_0 и t'_0 отражают лишь качественное поведение параметрических решений (2.37). Следующие вклады Δ'_1 и t'_1 существенно отличаются от основных, так что последующие члены Δ'_2 и t'_2 , а также Δ'_3 и t'_3 практически совпадают с ними и дают лишь небольшие поправки к аналитическому решению. В целом, переохлаждение расплава Δ' уменьшается, а время t' увеличивается с ростом переменной решения ω , играющей роль модифицированного времени в соответствии с выражением (2.36). Отметим, что такое же поведение $\Delta' = \Delta'_i(\omega)$ и $t' = t'_i(\omega)$ характерно для сферических и вытянутых эллипсоидальных кристаллов (рис. 2.4 и 2.5).

Исключая параметрические зависимости из формул (2.34) и (2.36) от переменной решения ω , выразим переохлаждение расплава Δ' и функцию распределения кристаллов по объемам f' в зависимости от действительного безразмерного времени t' . Эти функции показаны на рис. 2.6. А именно, на рис. 2.6а показано, что переохлаждение Δ' уменьшается со временем t' , поскольку

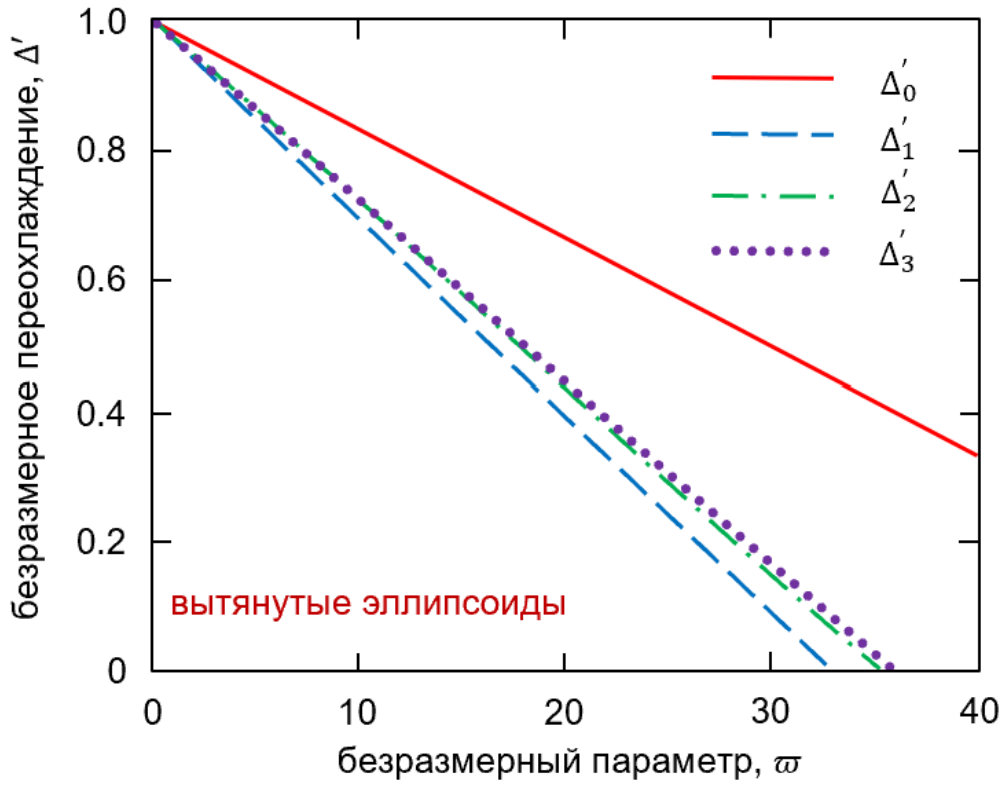


(a)

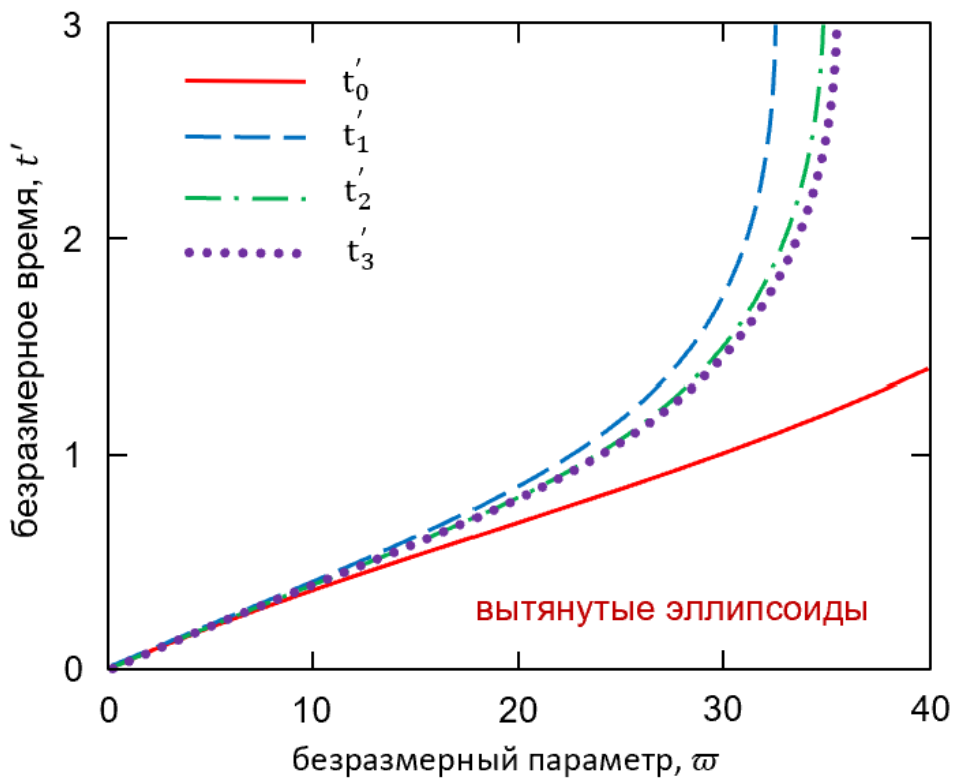


(b)

Рисунок 2.3 — Переохлаждение расплава $\Delta' = \Delta'_i$ (a) и безразмерное время $t' = t'_i$ (b) в зависимости от переменной решения ω , ($i = 0,1,2,3$), характеризующей наибольший объем частицы. Расчеты приведены в соответствии с выражениями (2.37) для механизма нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича. Параметры системы совпадают с рисунком 2.2 $\Delta T_0 = 400$ К, $I_0 = 10^{13}$ м⁻³ с⁻¹, $p = 15$, $v'_* = 10^{-27}$ м³, $L = 10^6$ Дж кг⁻¹, $C_m = 840$ Дж кг⁻¹ К⁻¹, $m = 2$.

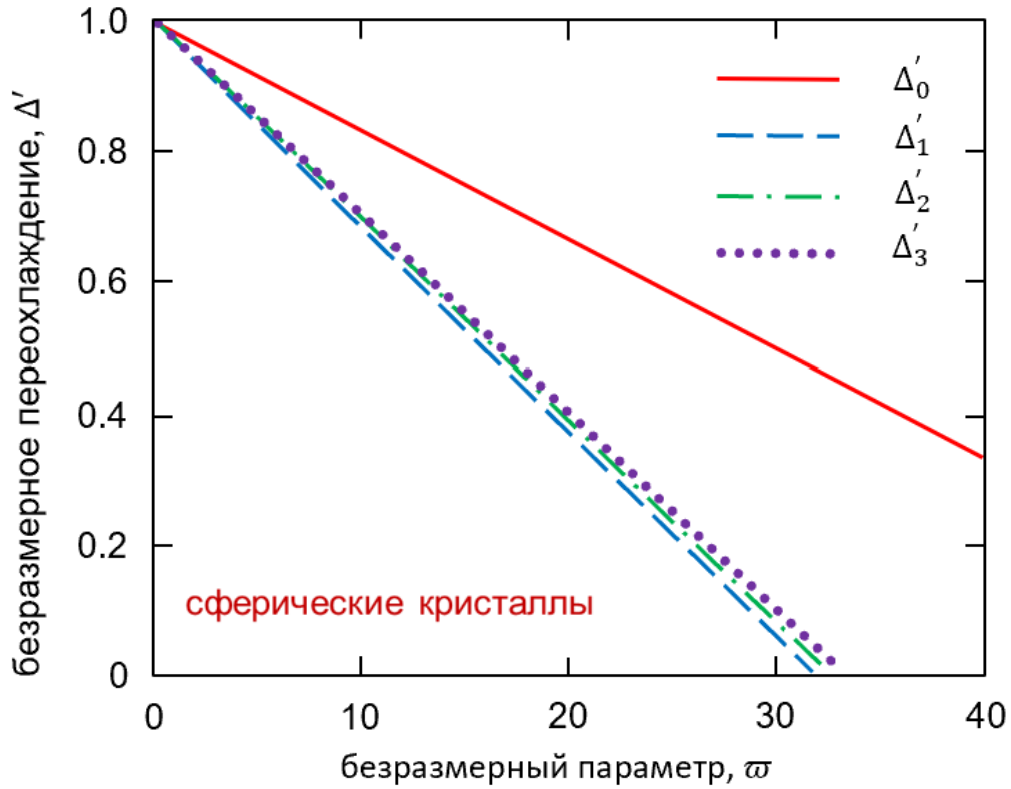


(a)

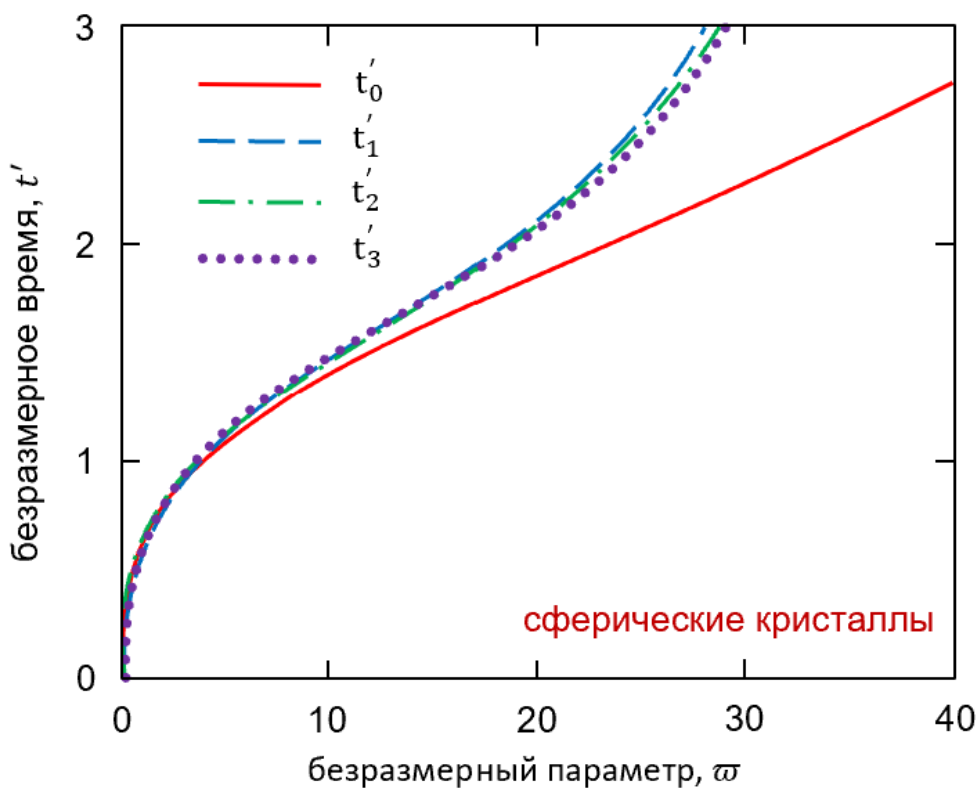


(b)

Рисунок 2.4 — Переохлаждение расплава $\Delta' = \Delta'_i$ (a) и безразмерное время $t' = t'_i$ (b) в зависимости от переменной решения ω , ($i = 0, 1, 2, 3$). Расчеты приведены в соответствии с выражениями (2.37) для механизма нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича. Параметры системы аналогичны 2.3.

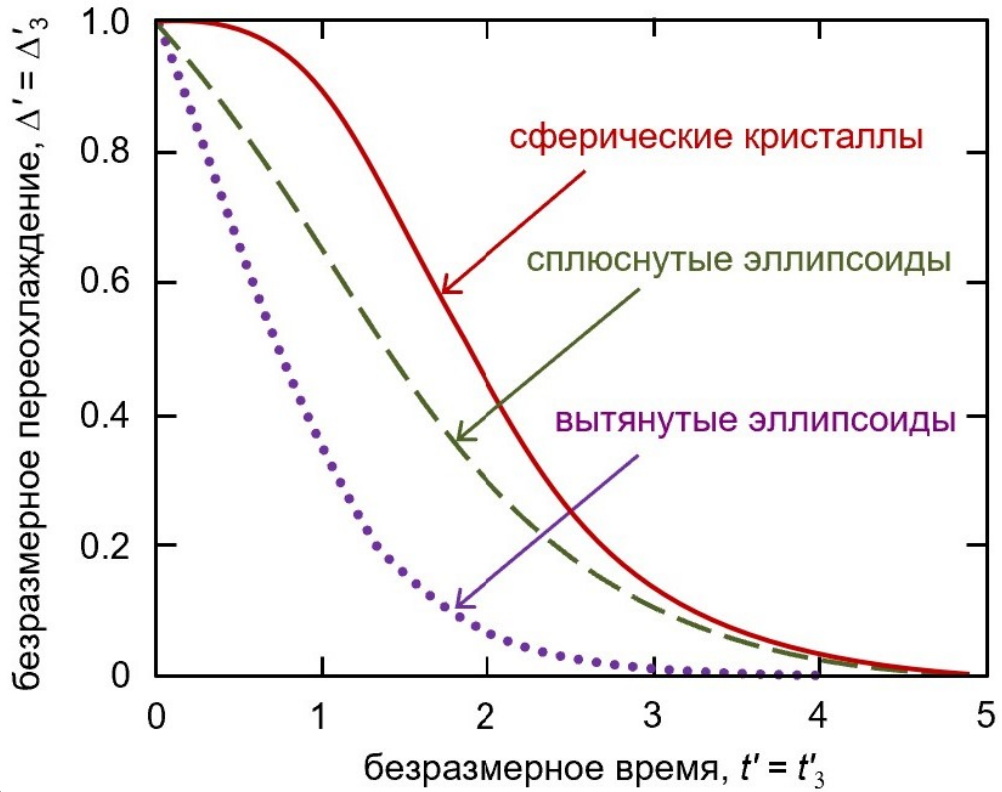


(a)

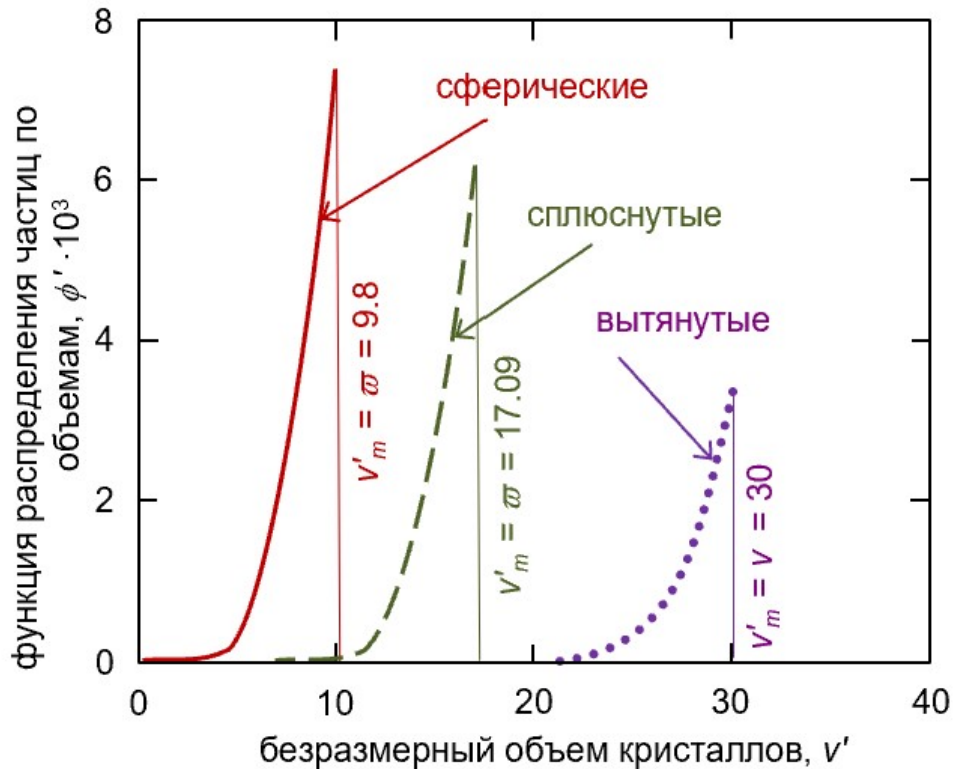


(b)

Рисунок 2.5 — Переохлаждение расплава $\Delta' = \Delta'_i$ (a) время $t' = t'_i$ (b) в случае сферических кристаллов в зависимости от переменной решения ω , ($i = 0,1,2,3$) в соответствии с выражениями (2.37) для механизма нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича. Параметры системы аналогичны 2.3.



(a)



(b)

Рисунок 2.6 — (a) Переохлаждение расплава Δ' в зависимости от безразмерного времени t' . (b) Функция распределения f' по объёмам частиц v' в фиксированный момент времени $t' = 1,445$. Этому моменту времени соответствуют различные значения переменной решения $\omega = 9,8$ для сферических частиц, 17,09 для сплюснутых и 30 для вытянутых.

растущие кристаллы выделяют скрытую теплоту кристаллизации. При этом уменьшение переохлаждения происходит быстрее для вытянутых частиц, чем для сплюснутых. Это связано с тем, что скорость объемного роста вытянутых эллипсоидов больше скорости роста сплюснутых эллипсоидов (рис. 2.2). На этом рисунке также продемонстрирована динамику снятия переохлаждения для сферических кристаллов, которая является самой медленной. Важным моментом является то, что эволюция ансамбля эллипсоидальных частиц приводит к более быстрому снятию переохлаждения, а более вытянутая форма частиц является усиливающим фактором. Такое поведение отражается и на распределении по объемам кристаллов, показанном на рис. 2.6b. Функция распределения увеличивается вплоть до максимального объема кристаллов v'_m и смещается вправо при рассмотрении более вытянутых частиц. Действительно, поскольку вытянутые кристаллы растут быстрее, их функция распределения еще больше смещается в сторону больших объемов.

2.3 Основные результаты главы

В главе представлена разработанная теория роста ансамбля сплюснутых и вытянутых эллипсоидальных кристаллов в переохлажденном однокомпонентном расплаве. Была рассмотрена эволюция отдельных вытянутых и сплюснутых эллипсоидов. Для этого использовались специальные криволинейные системы координат, после чего были выведены объемные скорости роста эллипсоидальных кристаллов. Анализируя эти скорости, можно прийти к выводу, что вытянутые частицы эволюционируют быстрее, чем сплюснутые. Такое поведение отдельных кристаллов наследуется при рассмотрении эволюции их ансамблей. Далее была сформулирована и аналитически решена интегро-дифференциальная модель, описывающая рост ансамбля частиц в метастабильной жидкости с учетом вытянутой и сплюснутой форм кристаллов. Модель состоит из кинетического уравнения и уравнения теплового баланса для функции распределения частиц по объему и переохлаждения расплава. Эта модель, дополненная соответствующими начальными и граничными условиями, была решена с помощью метода седловой точки. В результате было построено полное

аналитическое решение в параметрической форме, где роль параметра (переменной решения) играет максимальный объем кристаллов в данный момент времени. При анализе полученного решения, видно, что основные вклады переохлаждения расплава и времени демонстрируют лишь качественную динамику. Однако рассматриваемое асимптотическое решение сходится очень быстро, так что достаточно учесть только первые три поправки к основному решению. Рассматривая эти три поправки, можно отметить, что первая из них существенно отличается от основного вклада, тогда как вторая и третья поправки демонстрируют, что решение стабилизируется в окрестности второй поправки (третья поправка почти совпадает со второй, а значит, мы можем ограничиться учетом поправок вплоть до второй). Исходя из этого, получаем динамику снятия переохлаждения и распределение кристаллов по объемам для вытянутых, сплюснутых и сферических частиц. Как и следовало ожидать из анализа рис. 2.6, более вытянутые быстрорастущие эллипсоидальные кристаллы описываются функцией распределения, наиболее сильно сдвинутой в сторону больших объемов частиц. Такие частицы выделяют большее количество скрытой теплоты кристаллизации и быстрее компенсируют переохлаждение расплава.

Глава 3. Нуклеация и рост эллипсоидальных кристаллов в бинарных расплавах

3.1 Постановка задачи

В данной главе рассмотрим рост полидисперсного ансамбля эллипсоидальных частиц в переохлажденном бинарном расплаве. Пусть величина его начального переохлаждения равна $\Delta T_0 = T_* - T_0 - mC_0$, где T_0 и C_0 - начальные значения температуры и концентрации примеси в бинарном расплаве, T_* - температура кристаллизации чистой системы, а m - наклон ликвидуса, определяемый по фазовой диаграмме. Будем также считать, что жидкий расплав мгновенно переохладился и в начальный момент времени в нем отсутствуют кристаллы. Начальное переохлаждение расплава создает условия для зарождения и эволюции кристаллов. Стоит отметить, что процесс роста кристаллов приводит к выделению скрытой теплоты фазового превращения, что частично снижает начальное переохлаждение бинарной системы. Поскольку кристаллы появляются в переохлажденной жидкости в разные моменты времени и растут, функция распределения частиц по объемам $f(v, t)$ описывается кинетическим уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{dv}{dt} f \right) = 0, \quad v > v_*, \quad t > 0, \quad (3.1)$$

где v и t означают переменные объема частицы и времени, а v_* - критический объем кристаллита, необходимый для его образования и последующего роста. Для простоты будем пренебрегать возможными флуктуациями скорости роста кристаллов, приводящими к кинетическому уравнению второго порядка [2; 86].

Уравнения теплового и массового баланса, определяющие изменения температуры (T_l) и концентрации примеси (C_l) в переохлажденном бинарном расплаве, можно записать в виде

$$\frac{dT_l}{dt} = K \int_{v_*}^{\infty} \frac{dv}{dt} f(v, t) dv, \quad t > 0; \quad K = \frac{L_V}{\rho_m C_m}, \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_l}{dt} = C_l(1 - k_0) \int_{v_*}^{\infty} \frac{dv}{dt} f(v, t) dv, \quad t > 0, \quad (3.3)$$

где L_V - скрытая теплота фазового превращения, ρ_m и C_m - плотность и удельная теплота бинарной смеси, а k_0 - коэффициент сегрегации.

Кроме этого, общее переохлаждение ΔT бинарного расплава уменьшается со временем в соответствии со следующим уравнением

$$\Delta T = T_* - mC_l - T_l, \quad t > 0. \quad (3.4)$$

Уравнения модели (3.1)-(3.4) требуют начальных и граничных условий вида

$$f = 0, \quad \Delta T(0) = \Delta T_0, \quad T_l(0) = T_0, \quad C_l(0) = C_0, \quad t = 0, \quad (3.5)$$

$$\frac{dv}{dt} f = I(\Delta T, C_l), \quad v = v_*. \quad (3.6)$$

Последнее условие определяет поток зарождающихся частиц, преодолевших энергетический барьер фазового превращения. Этот поток описывается частотой нуклеации I , зависящей от полного переохлаждения ΔT бинарного расплава и концентрации примеси C_l . Частоты нуклеации, соответствующие кинетике нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича (ВВФЗ) и Майера имеют вид [13; 14; 91]

$$I(\Delta T) = \begin{cases} I_* \exp \left[-p(1 - mC_l/T_*) \frac{\Delta T_0^2}{\Delta T^2} \right], & \text{ВВФЗ} \\ I_* (\Delta T)^p, & \text{Майер} \end{cases}, \quad (3.7)$$

где p и I_* являются постоянными параметрами кинетик нуклеации.

Важным моментом является то, что вышеупомянутая модель зависит от скорости роста dv/dt отдельных кристаллов. Скорость роста dv/dt для эллипсоидальных частиц, растущих в переохлажденном бинарном расплаве с переохлаждением ΔT , имеет вид

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4\pi a^2 (3\sigma_0^2 - 1) \beta_* \Delta T}{3 \left[1 - \frac{\beta_* (\sigma_0^2 - 1)}{2a\varepsilon_1} \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right]}, \quad (3.8)$$

где β_* - кинетический коэффициент, $\varepsilon_1 = \lambda_l/(a^2 L_V)$, λ_l - коэффициент теплопроводности жидкости, параметр a характеризует размер частицы в соответствии с координатами вытянутого эллипсоида вращения [89], а $\sigma_0 = \sigma_0(v)$ определяется из кубического уравнения [92]: $\sigma_0^3 - \sigma_0 = 3v/(4\pi a^3)$. Вывод формулы скорости роста одного эллипсоидального кристалла dv/dt произведен аналогично нахождению данного параметра для однокомпонентного переохлажденного расплава 2.1. Для бинарного случая дополнительно необходимо было использовать уравнение диффузии и учитывать концентрационное поле вокруг растущей частицы. Стоит отметить, что каждое постоянное значение параметра $\sigma_0 > 1$ определяет изотермическую поверхность эллипсоидальной частицы, эволюционирующей в координатах вытянутого эллипсоида вращения (см. подробнее [92]).

Модель (3.1)-(3.8) является замкнутой и может быть решена аналитически на основе ранее разработанной теории для сферических кристаллов в бинарном расплаве [91] и эллипсоидных кристаллов в однокомпонентном расплаве [85].

3.2 Эволюция полидисперсного ансамбля частиц в форме вытянутых эллипсоидов вращения

Для удобства решения модели (3.1)-(3.8) воспользуемся безразмерными переменными (2.20) и введем несколько дополнительных

$$[T_{dl}] = \frac{T_l}{\Delta T_0}, C_{dl} = \frac{C_l}{C_0}, T_{d0} = \frac{T_0}{\Delta T_0}, T_{dp} = \frac{T_*}{\Delta T_0}, \kappa = \frac{mC_0}{T_*}. \quad (3.9)$$

Подставляя (3.9) в (3.1)-(3.8), перепишем уравнения, необходимые для решения поставленной задачи в безразмерном виде

$$\frac{\partial f'}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial v'} \left(\frac{dv'}{dt'} f' \right) = 0, v' > v'_*, t' > 0, \quad (3.10)$$

$$\frac{dT_{dl}}{dt'} = \xi \int_{v'_*}^{\infty} \frac{dv'}{dt'} f'(v', t') dv', t' > 0, \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_{dl}}{dt'} = C_{dl} (1 - k_0) \int_{v'_*}^{\infty} \frac{dv'}{dt'} f'(v', t') dv', t' > 0, \quad (3.12)$$

$$\Delta' = T_{dp} - \frac{mC_0}{\Delta T_0} C_{dl} - T_{dl}, t' > 0, \quad (3.13)$$

$$f' = 0, \Delta' = 1, T_{dl} = T_{d0}, C_{dl} = 1, t' = 0, \quad (3.14)$$

$$f' = \frac{\exp [pg(\Delta', C_{dl})]}{\Delta'(t')\Psi(v')}, v' = v'_*, \quad (3.15)$$

где

$$\frac{dv'}{dt'} = \Delta'(t')\Psi(v'), \quad (3.16)$$

$$\Psi(v') = \frac{4\pi a^2(3\sigma_0^2 - 1)\sqrt{I_0}}{3\sqrt{\beta_*\Delta T_0} \left[1 - \frac{\beta_*(\sigma_0^2 - 1)}{2a\varepsilon_1} \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right]}, \quad (3.17)$$

$$g = \begin{cases} 1 - \kappa - \frac{1 - \kappa C_{dl}}{\Delta'^2}, & \text{кинетика ВВФЗ} \\ \ln \Delta', & \text{кинетика Майера} \end{cases}. \quad (3.18)$$

Интегрируя уравнения (3.10)-(3.13), получаем

$$f'(v', t') = \frac{\exp [pg(\Delta'(\zeta), C_{dl}(\zeta))]}{\Delta'(\zeta)\Psi(v')} \text{Heav}(x(t') - y(v')), \quad (3.19)$$

$$T_{dl}(t') = T_{d0} + \xi A(t'), C_{dl}(t') = \exp [(1 - k_0)A(t')], \quad (3.20)$$

$$\Delta'(t') = T_{dp} - T_{d0} - \xi A(t') - \frac{mC_0}{\Delta T_0} \exp [(1 - k_0)A(t')], \quad (3.21)$$

$$\int_{v'_*}^{\infty} v' f'(v', t') dv', x(t') = \int_0^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1, y(v') = \int_{v'_*}^{v'} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)}, \quad (3.22)$$

где $\text{Heav}(\cdot)$ обозначает функцию Хевисайда.

Переохлаждение расплава Δ' определяется интегральным уравнением, которое может быть решено с помощью метода седловой точки для интеграла типа Лапласа [87; 88]. Для применения этого метода изменим переменную интегрирования следующим образом $dv'/\Psi(v') = -\Delta' d\mathbf{v}$, где \mathbf{v} - новая переменная, определяемая уравнением $x(\mathbf{v}) = x(t') - y(v')$. Также стоит отметить, что пределы интегрирования должны быть изменены следующим образом: $v' = v'_*$ и

$v' = v'_m$ заменить на $\mathbf{v} = t'$ и $\mathbf{v} = 0$, соответственно (здесь v'_m обозначает максимальный объем эллипсоидальных кристаллов, зародившихся в начальный момент времени). Принимая это во внимание, получаем из (3.22)

$$\Delta' = \int_0^{t'} v'(t', \mathbf{v}) \exp [pg (\Delta'(\mathbf{v}), C_{al}(\mathbf{v}))] d\mathbf{v}, \quad (3.23)$$

$$x(t') - x(\mathbf{v}) = \int_{\mathbf{v}}^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1 = \int_{v'_*}^{v'(t', \mathbf{v})} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)}. \quad (3.24)$$

Предполагается, что рост кристаллов происходит в достаточно разбавленном бинарном расплаве, чтобы $dg/d\mathbf{v} < 0$ для любой кинетики зарождения. Поведение этой функции во времени определяется в основном снятием переохлаждения в метастабильном расплаве ($d\Delta'/d\mathbf{v} < 0$), а рост концентрации растворённого вещества, происходящий за счет вытеснения примеси, в разбавленной жидкости происходит медленно. Это говорит о том, что максимум функции $g(\mathbf{v})$ достигается на левом конце отрезка ее определения (при $\mathbf{v} = 0$). Далее, учитывая, что $d\Delta'/d\mathbf{v} \neq 0$ при $\mathbf{v} = 0$, получаем из (3.23) [87; 88]

$$\Delta'(\omega) = \frac{1}{p} \sum_{j=0}^{\infty} a_j(\omega) p^{-j}, \quad \omega = v'_m = v'(t', 0), \quad (3.25)$$

$$\alpha_j(\omega) = \frac{(-1)^{j+1}}{j!} \Gamma(j+1) \left(h(\mathbf{v}) \frac{d}{d\mathbf{v}} \right)^j (v'(t', \mathbf{v}) h(\mathbf{v}))_{\mathbf{v}=0}, \quad h(\mathbf{v}) = \frac{1}{g'(\mathbf{v})}. \quad (3.26)$$

Здесь Γ обозначает гамма-функцию, а решение выписано через новую переменную ω , показывающую максимальный объем эллипсоидальных частиц. Важным моментом является то, что $\partial v'/\partial \mathbf{v}$ при $\mathbf{v} = 0$ должно быть найдено с помощью выражений (3.23) и (3.24). Максимальный объем частиц удовлетворяет уравнению

$$x(t') = \int_0^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1 = \int_{v'_*}^{\omega} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)}. \quad (3.27)$$

Это уравнение приводит к следующей зависимости между реальным временем t' и зависящим от времени параметром ω

$$t' = \int_0^{\omega} \frac{d\omega_1}{\Psi(\omega_1) \Delta'(\omega_1)}. \quad (3.28)$$

Учитывая это, из выражений (3.20), (3.21) и (3.25) видно, что $T_{dl} = T_{dl}(\varpi)$, $C_{dl} = C_{dl}(\varpi)$ и $\Delta' = \Delta'(\varpi)$, то есть решение выписывается в параметрической форме в терминах ϖ . Другими словами, ϖ играет роль переменной решения, характеризующей максимальный объем кристалла.

Для анализа этого решения нужны соответствующие i -ые приближения

$$\begin{aligned} T_{dli}(\varpi) &= T_{d0} + \xi A_i(\varpi), \\ C_{dli}(\varpi) &= \exp[(1 - k_0)A_i(\varpi)], \\ \Delta'_i(\varpi) &= T_{dp} - T_{d0} - \xi A_i(\varpi) - \frac{mC_0}{\Delta T_0} \exp[(1 - k_0)A_i(\varpi)], \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$A_i(\varpi) = \frac{1}{p} \sum_{j=0}^i \alpha_j(\varpi) p^{-j}, \quad (3.30)$$

$$t'_i(\varpi) = \int_0^{\varpi} \frac{d\omega_1}{\Psi(\omega_1)\Delta'_i(\omega_1)}.$$

Таким образом, выражения (3.29) представляют собой полное аналитическое решение рассматриваемой модели. Конкретный вид коэффициентов $\alpha_i(\varpi)$ выписан ниже:

$$\alpha_0(\varpi) = -\frac{\varpi}{g'(0)},$$

$$\alpha_1(\varpi) = \frac{\Gamma(2)}{g'(0)} \left[\frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial v'}{\partial v} \right)_{v=0} - \frac{\varpi g''(0)}{g'^2(0)} \right], \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2(\varpi) &= -\frac{\Gamma(3)}{2g'^2(0)} \left\{ \frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial v^2} \right)_{v=0} - 2 \frac{g''(0)}{g'^2(0)} \left(\frac{\partial v'}{\partial v} \right)_{v=0} \right. \\ &\quad \left. + \varpi \left[\frac{2g''^2(0)}{g'^3(0)} - \frac{g'''(0)}{g'^2(0)} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Для простоты мы запишем здесь случай кинетики нуклеации Майера. Принимая это во внимание, мы имеем

$$g'(0) = \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0},$$

$$g''(0) = \left(\frac{d^2\Delta'}{dv^2} \right)_{v=0} - \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0}^2,$$

$$g'''(0) = 2 \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0}^3 - 3 \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0} \left(\frac{d^2\Delta'}{dv^2} \right)_{v=0} + \left(\frac{d^3\Delta'}{dv^3} \right)_{v=0},$$

$$\left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0} = -\xi v'_* - \frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0) v'_*,$$

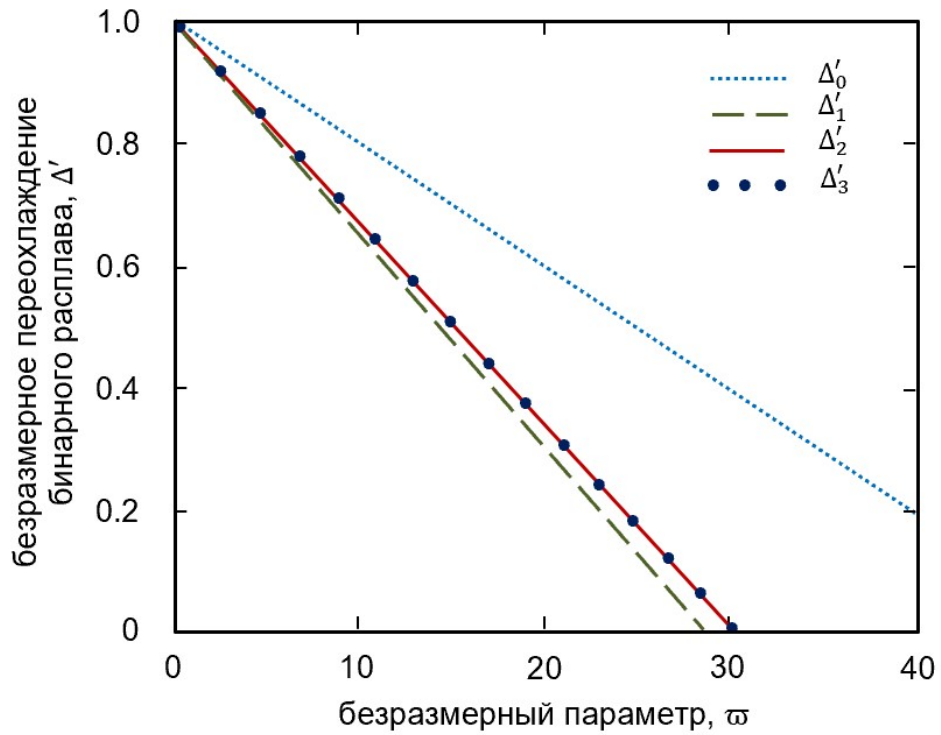
$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\Delta'}{dv^2} \right)_{v=0} &= -\frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0)^2 s_*^2 \\ &- \left(\xi + \frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0) \right) \left[\Psi(v'_*) + ps_* \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^3\Delta'}{dv^3} \right)_{v=0} &= -\Lambda \left(\xi + \frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0) \right) - \frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0)^3 s_*^3 \\ &- 3s_* \frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0)^2 \left[\Psi(v'_*) + v'_* p \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0} \right], \end{aligned}$$

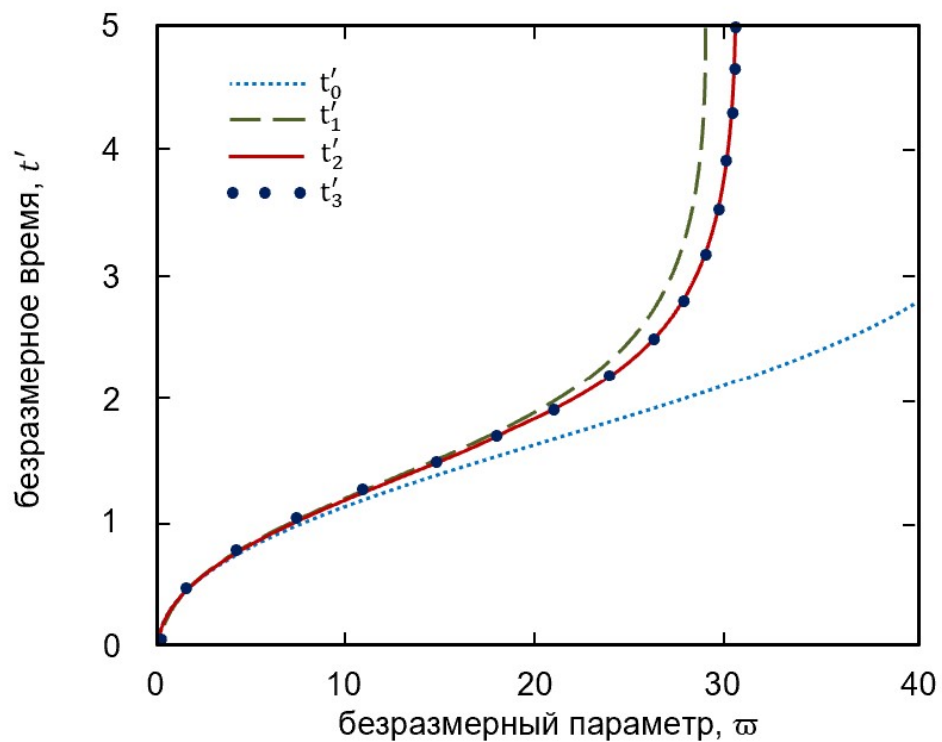
$$\begin{aligned} \Lambda &= v'_* p \left[\left(\frac{d^2\Delta'}{dv^2} \right)_{v=0} + (p - 1) \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0}^2 \right] \\ -2s_* \Psi(v'_*) \left(\xi + \frac{mC_0}{\Delta T_0} (1 - k_0) \right) &+ \Psi(v'_*) \left[\Psi'(v'_*) + p \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0} \right], \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial v} \right)_{v=0} = -\Psi(\omega),$$

$$\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial v^2} \right)_{v=0} = \Psi(\omega) \left[\Psi'(\omega) - \left(\frac{d\Delta'}{dv} \right)_{v=0} \right].$$



(a)



(b)

Рисунок 3.1 — Переохлаждение расплава Δ' (a) и время t' (b) для эллипсоидальных частиц как функции ω в соответствии с формулами (3.29) для кинетики нуклеации Майера. Параметры системы, использованные в расчетах: [90]: $T_* = 1748$ К, $T_0 = 1540$ К, $\beta_* = 10^{-4}$ м с $^{-1}$ К $^{-1}$, $I_0 = 10^{28}$ м $^{-3}$ с $^{-1}$, $p = 5$, $v'_* = 10$, $m = 8.78$ К /at%, $C_0 = 1$ at%, $\varepsilon_1 = 1.7 \cdot 10^8$, $k_0 = 0.86$, $a = 1.26 \cdot 10^{-8}$ м, $K = 272.64$ К.

На рисунке 3.1 показано безразмерное переохлаждение расплава Δ' и время t' при различных значениях параметра ω . На нем проиллюстрированы четыре вклада Δ'_i ($i = 0,1,2,3$) в соответствии с аналитическими решениями (3.29). Как легко заметить, общей тенденцией является уменьшение переохлаждения с увеличением времени t' (или с увеличением ω). При этом главный член Δ'_0 существенно отличается от других решений Δ'_1 , Δ'_2 и Δ'_3 , построенных с учетом двух, трех и четырех слагаемых в асимптотических решениях (3.29). А именно, первая поправка Δ'_1 к основному члену Δ'_0 уменьшает переохлаждение (сравните пунктирную и штриховую линии на рисунке 3.1а). Вторая поправка Δ'_2 , лежащая между Δ'_1 и Δ'_0 , увеличивает переохлаждение (решение немного сдвигается назад к Δ'_0). Наконец, третья поправка Δ'_3 не меняет переохлаждения расплава (Δ'_2 и Δ'_3 практически одинаковы). Другими словами, решение сходится, и для практических целей достаточно использовать первые две поправки к главному члену, то есть использовать Δ'_2 . Такое поведение первых четырех вкладов в асимптотическом решении (3.29) полностью согласуется с ранее разработанной теорией роста сферических частиц в чистых и бинарных расплавах [91;97] и эллипсоидальных частиц в однокомпонентном расплаве [85].

На рисунке 3.2 показана безразмерная функция распределения частиц по объемам в разные моменты времени (разные значения ω). Как легко заметить, f' увеличивается с ростом v' до максимального значения, соответствующего кристаллам с максимальным объемом v'_m (это кристаллы, родившиеся в начальный момент фазового превращения и выросшие до своего максимального объема). Более того, функция распределения уменьшается со временем и смещается в правую сторону (в сторону более крупных кристаллов). Это связано с тем, что процессы зарождения и роста кристаллов были интенсивными на начальном этапе, когда переохлаждение в расплаве было значительным. С течением времени переохлаждение уменьшается, и зарождение новых кристаллов становится менее интенсивным. В то же время ранее зародившиеся кристаллы продолжают расти и увеличиваться в объеме. Внимательный читатель может также задаться вопросом, почему для случая $\omega = 15$ линия идет не из начала координат, это объясняется тем, что изначально в задаче не ставилось условие, что функция распределения $f' = 0$ при $v' = 0$.

На рисунке 3.3 сравниваются безразмерное переохлаждение и функция распределения частиц по объемам для различных начальных концентраций. Видно, что переохлаждение быстрее компенсируется в жидкости с более

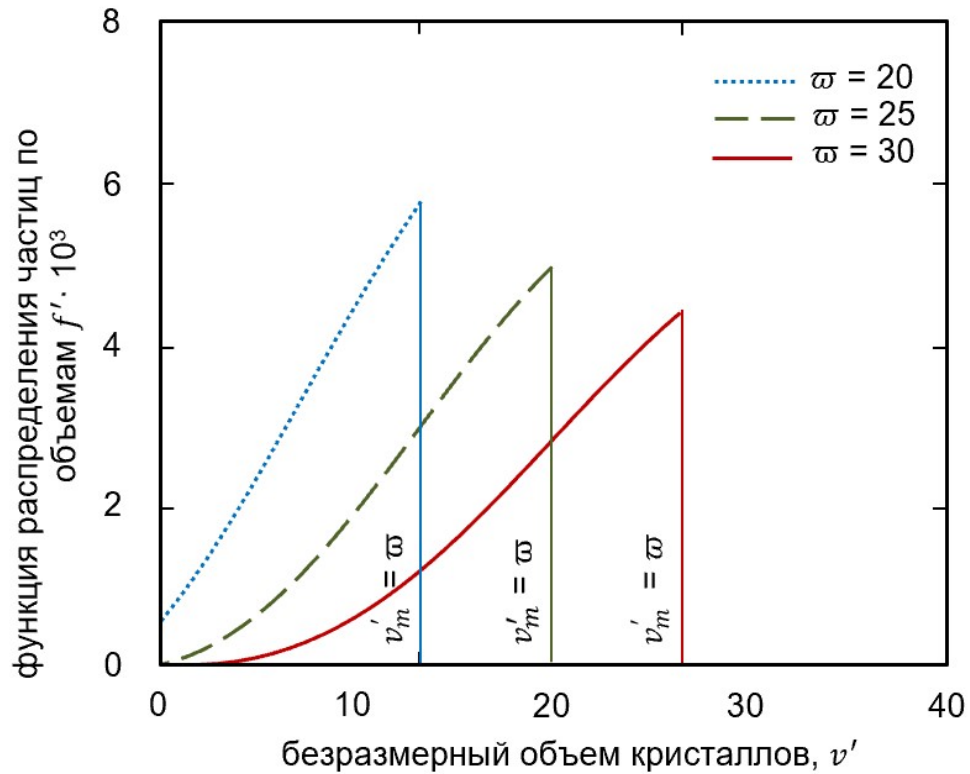
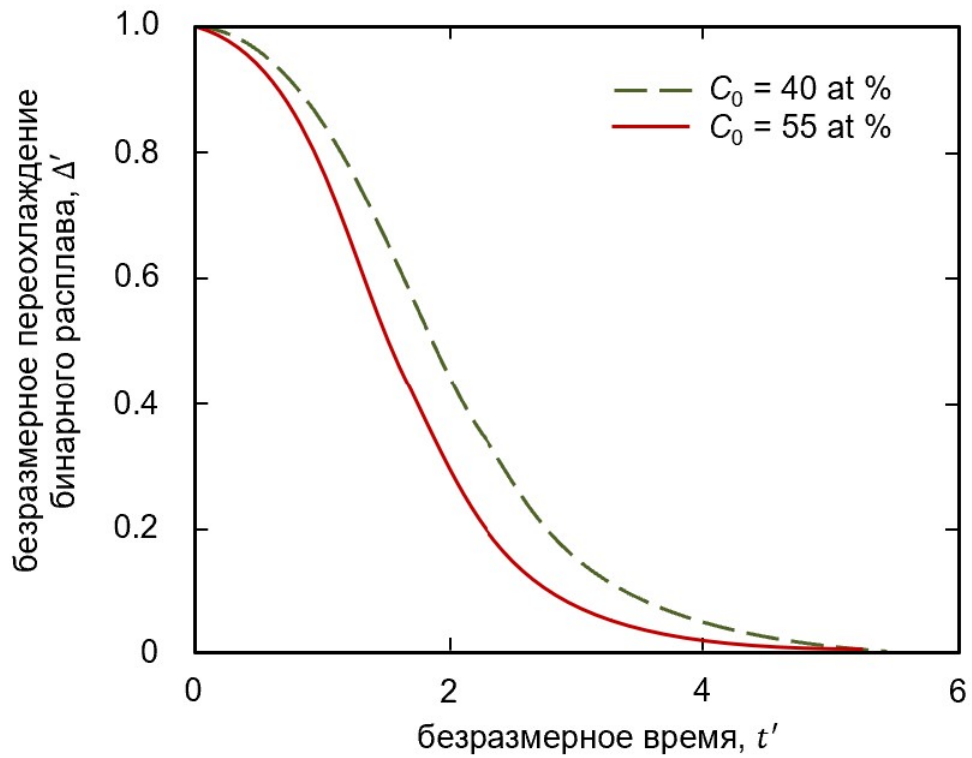
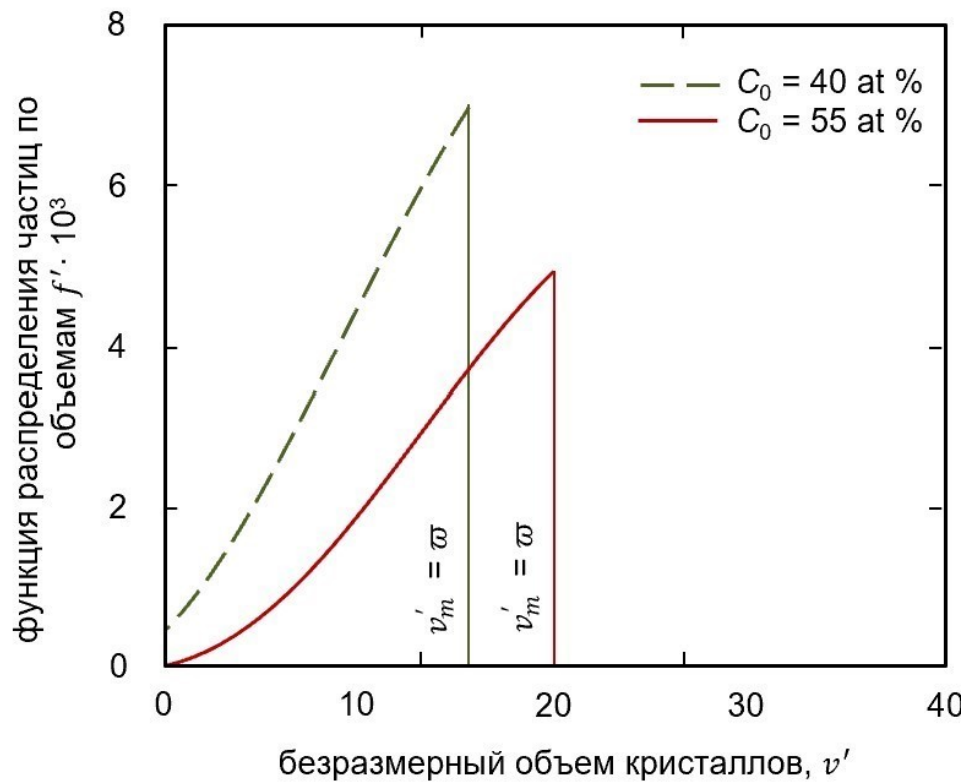


Рисунок 3.2 — Функция распределения кристаллов по объемам f' при фиксированных значениях параметра ω : 15 ($t'_3 = 1,225$), 20 ($t'_3 = 1,515$) и 25 ($t'_3 = 1,922$).

высокой начальной концентрацией примеси при одинаковых начальных температурах T_0 (панель а). При этом функция распределения f' уменьшается по мере увеличения концентрации C_0 растворённого вещества (рисунок б). Это связано с тем, что начальное переохлаждение ΔT в бинарной системе становится меньше с ростом ее концентрации C_0 . В итоге мы пришли к выводу, что увеличение концентрации бинарного расплава приводит к снижению переохлаждения, смещению распределения частиц по объемам и более раннему началу финальной стадии объемной кристаллизации, которая происходит при низком переохлаждении (в этом случае процессы коагуляции частиц и оствальдова созревания [3; 84; 94–96] происходят раньше).



(a)



(b)

Рисунок 3.3 — Переохлаждение расплава Δ' (a) и функция распределения f' (b) для эллипсоидальных частиц при различных концентрациях C_0 растворённого вещества. Функция распределения на рисунке b показана при $t' = t'_3 = 1.515$.

3.3 Основные результаты главы

В данной главе продемонстрирована модель зарождения и эволюции ансамблей полидисперсных эллипсоидных частиц в переохлажденном бинарном расплаве. Теория развивается для процесса фазового перехода на его промежуточной стадии, когда переохлаждение расплава изменяется от начального значения до некоторого малого. В общем случае модель перестает работать при некотором достаточно низком переохлаждении, когда частиц в системе становится много и они начинают взаимодействовать друг с другом через процессы коагуляции и оствальдова созревания. Рассматриваемая теория обобщает предыдущие исследования, посвященные росту сферических частиц в одно- и двухкомпонентных метастабильных жидкостях [91; 97] и эволюции эллипсоидальных частиц в чистой переохлажденной жидкости описанную в 2.

Было построено полное аналитическое решение нелинейной модели зарождения и роста эллипсоидальных частиц с использованием метода седловой точки для вычисления интеграла типа Лапласа. В результате определены температура и концентрация примеси в бинарной жидкости, ее переохлаждение, а также функция распределения кристаллов по объемам. Расчеты показали, что решение быстро сходится в случае теплофизических параметров, характерных для расплавленных металлов (достаточно учесть первые три члена решения). Переохлаждение бинарного расплава снимается выделением скрытой теплоты кристаллизации, а функция распределения кристаллов по объемам увеличивается до максимального размера кристалла. Со временем эта функция уменьшается и смещается в сторону более крупных кристаллов. Такая динамика объясняется частичным переохлаждением, замедлением зарождения кристаллов и укрупнением частиц, уже присутствующих в расплаве. При этом, увеличение концентрации бинарного расплава приводит к снижению переохлаждения и смещению функции распределения частиц по объемам в сторону больших значений объема в один и тот же момент времени.

Глава 4. Нуклеация и рост эллипсоидальных кристаллов в пересыщенных растворах

4.1 Объемные скорости роста вытянутых/сплюснутых эллипсоидальных частиц

Рассмотрим эволюцию эллипсоидальных частиц в пересыщенном растворе с текущей концентрацией C , используя вышеупомянутые координаты вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения 2.1. Пересыщение раствора $\Delta C = C_l - C_p$ представляет собой движущую силу (здесь C_l и C_p - концентрация растворённого вещества вдали от частицы и концентрация насыщения). Концентрационное поле C вокруг эллипсоидального кристалла в квазистационарном режиме роста подчиняется уравнению диффузии $\nabla^2 C = 0$. Как и прежде, мы полагаем, что $C = C(\sigma)$ и переписываем это уравнение в криволинейных координатах (2.1), используя константы Ламе (2.2). В результате получаем

$$\begin{array}{ll} \text{вытянутые эллипсоиды:} & \text{сплюснутые эллипсоиды:} \\ \frac{d}{d\sigma} \left((\sigma^2 - 1) \frac{dC}{d\sigma} \right) = 0 & \frac{d}{d\sigma} \left((\sigma^2 + 1) \frac{dC}{d\sigma} \right) = 0. \end{array} \quad (4.1)$$

Условие баланса массы на поверхности частицы $\sigma = \sigma_0$ имеет вид:

$$\dot{\sigma} = -\frac{D}{\chi a^2 C} \frac{\partial C}{\partial \sigma} = \frac{\beta_*}{a} (C - C_p), \quad \sigma = \sigma_0, \quad (4.2)$$

где D - коэффициент диффузии примеси, а χ - коэффициент распределения концентрации растворённого вещества на границе раздела фаз $\sigma = \sigma_0$.

Концентрация растворённого вещества в жидкости C_l вдали от растущей частицы фиксирована, т.е.

$$C \rightarrow C_l, \quad \sigma \gg 1. \quad (4.3)$$

Интегрируя уравнения диффузии (4.1) с учетом граничных условий (4.2) и (4.3), имеем

вытянутые эллипсоиды:

$$C(\sigma) = C_l + B_2 \ln \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right),$$

$$\dot{\sigma}_0 = \frac{\beta_*}{a} \left[\Delta C + B_2 \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) \right] \ln^2 \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) B_2^2 + b_p B_2 + C_l \Delta C = 0,$$

$$b_p = (C_l + \Delta C) \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) + \frac{2D}{a\beta_*\chi(\sigma_0^2 - 1)}. \quad (4.4)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$C(\sigma) = C_l + B_2 \left(\arctan \sigma - \frac{\pi}{2} \right),$$

$$\dot{\sigma}_0 = \frac{\beta_*}{a} \left[\Delta C + B_2 \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right) \right] \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right)^2 B_2^2 + b_o B_2 + C_l \Delta C = 0,$$

$$b_o = (C_l + \Delta C) \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right) + \frac{D}{a\beta_*\chi(\sigma_0^2 + 1)}.$$

Здесь третья строка в каждом случае представляет собой квадратное уравнение для определения B_2 .

Важно отметить, что $\dot{\sigma}_0 = \dot{\sigma}_0(\sigma_0(v), \Delta C)$. При этом параметр σ_0 как функция объема частицы v задается формулами (2.9), а объемы вытянутых и сплюснутых эллипсоидов, эволюционирующих в пересыщенном растворе, определяются выражениями (2.10), где ΔT следует заменить на ΔC .

Аналогично случаю с переохлажденным расплавом, объем кристалла v и скорость его роста dv/dt имеют вид (2.8) и (2.10), соответственно. Только в данном случае $\dot{\sigma}_0$ зависит от изменения перенасыщения ΔC , а не от переохлаждения ΔT .

вытянутые эллипсоиды:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 [3\sigma_0^2(v) - 1] \dot{\sigma}_0(\sigma_0(v), \Delta C). \quad (4.5)$$

сплюснутые эллипсоиды:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 [3\sigma_0^2(v) + 1] \dot{\sigma}_0(\sigma_0(v), \Delta C).$$

Теперь рассмотрим сильное неравенство $\sigma_0 \gg 1$ и оценим $\ln[(\sigma_0 - 1)/(\sigma_0 + 1)] \approx 0$. В этом случае из (4.4) и (4.5) для вытянутых эллипсоидов вращения следует, что

$$\sigma_0 \approx \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{a}, \quad B_2 \approx -\frac{C_l \Delta C}{b_p}, \quad b_p \approx \frac{2D}{a\beta_* \chi \sigma_0^2}, \quad \dot{\sigma}_0 = \frac{\beta_* \Delta C}{a}, \quad (4.6)$$

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{2/3} \beta_* \Delta C.$$

Асимптотический закон роста (4.6) совпадает с формулой (1.14) для кинетического режима роста сферических кристаллов.

Продемонстрируем нелинейную зависимость (4.5) для скорости роста объема в зависимости от текущего объема v и пересыщения ΔC . В случае вытянутых эллипсоидов, используются следующие безразмерные переменные

$$v_d = \frac{3v}{4\pi a^3}, \quad Cd = \frac{\Delta C}{\Delta C_0}, \quad t_d = \frac{\beta_* \Delta C_0 t}{a}, \quad (4.7)$$

где $\Delta C_0 = C_0 - C_p$, а C_0 - начальное значение концентрации примеси C_l .

Комбинируя (4.5) и (4.7), получаем

$$\frac{dv_d}{dt_d}(w, v_1,) = (3\sigma_0^2 - 1) \left[w + \frac{C_3}{\Delta C_0} \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) \right], \quad (4.8)$$

где $\sigma_0(v_d)$ задается кубическими уравнениями, следующим из (2.9).

Особо отметим также, что

$$\frac{C_3}{\Delta C_0} = \frac{-b_0/\Delta C_0 \pm \sqrt{D_1/\Delta C_0^2}}{2 \ln^2 \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right)},$$

$$\frac{b_0}{\Delta C_0} = \left(2w + \frac{C_p}{\Delta C_0} \right) \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) + \frac{1}{\beta_{**}(\sigma_0^2 - 1)},$$

$$\frac{D_1}{\Delta C_0^2} = \left(\frac{b_0}{\Delta C_0} \right)^2 - 4 \ln^2 \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) w,$$

$$\beta_{**} = \frac{a\beta_*(1 - k_0)\Delta C_0}{2D}.$$

Как легко видеть из рисунка 4.1, безразмерная скорость роста объема dv_d/dt_d вытянутой эллипсоидальной частицы увеличивается с увеличением текущего объема v_d и пересыщения жидкости C_d . Отметим, что такое поведение скорости роста частиц в пересыщенном растворе аналогично объемной кристаллизации в переохлажденном расплаве.

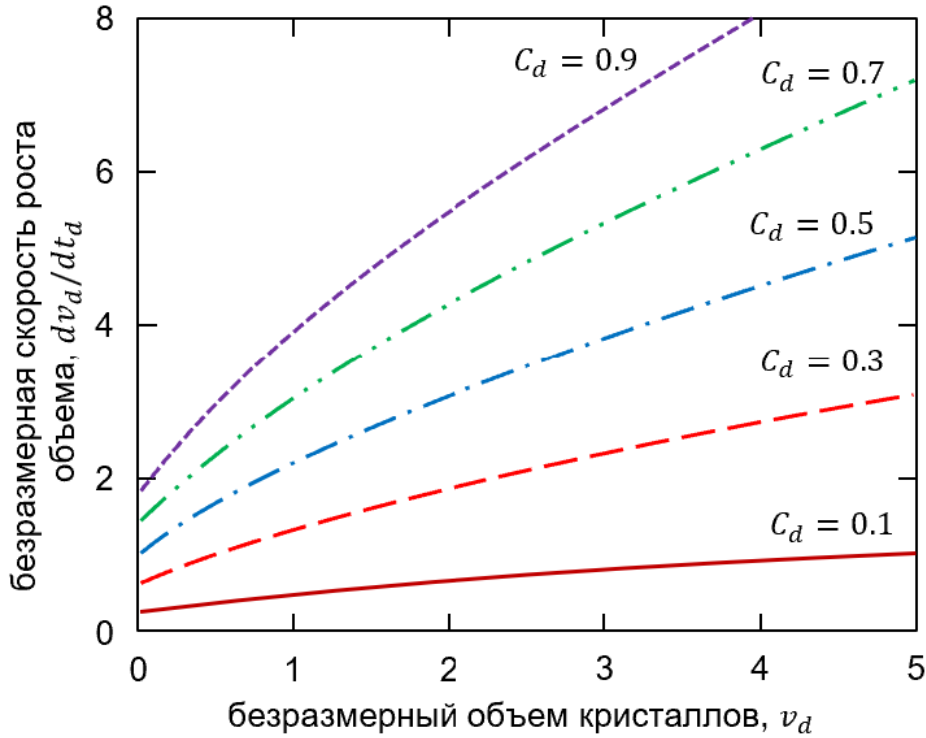


Рисунок 4.1 — Безразмерная скорость dv_d/dt_d как функция объема кристалла v_d при фиксированных значениях безразмерного пересыщения C_d . Параметры системы оцениваются следующим образом [15; 30] $C_p/\Delta C_0 = 2$, $\beta_{**} = 0.01$.

4.2 Эволюция полидисперсного ансамбля вытянутых эллипсоидальных частиц

В этом разделе рассмотрим нелинейную динамику роста полидисперсного ансамбля кристаллов в пересыщенном растворе, пренебрегая флуктуациями скоростей их роста, т.е. пренебрегая диффузионным членом в кинетическом уравнении для случая вытянутых эллипсоидальных частиц. Решение для сплюснутых частиц строится аналогично. Будем рассматривать начальное пересыщенное состояние жидкости, определяемое пересыщением ΔC_0 в момент времени $t = 0$. Также предположим, что к дальнейшей эволюции способны только те зародившиеся частицы, объемы которых превышает фиксированное критическое значение v_* . Другими словами это означает, что если в метастабильном растворе появляется частица с объемом меньше критического, то такая частица растворяется. Если же объем частицы превышает критический (или равен критическому), то такая частица растёт. Таким образом, пересыщенный раствор оказывается заполненным частицами разного объема в разные моменты процесса кристаллизации. Кроме того, мы предполагаем, что плотность таких полидисперсных кристаллов в метастабильном растворе мала и любым взаимодействием между частицами можно пренебречь. Отметим, что по мере роста частицы поглощают примесь, растворенную в жидкости, тем самым понижая ее пересыщение (степень метастабильности) $\Delta C = C_l - C_p$.

Всё решение строится аналогично случаю переохлажденного расплава 2.2. Функция распределения частиц по объемам $f(v,t)$ в пересыщенной жидкости удовлетворяет кинетическому уравнению типа Фоккера-Планка, которое в отсутствие флуктуаций частиц, их отвода из раствора и притока дополнительной массы имеет вид (2.16).

При этом переходное поведение пересыщения ΔC удовлетворяет закону баланса массы, который записывается в виде [98; 99]

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 - K \int_{v_*}^{\infty} V f(v,t) dV, \quad t > 0, \quad (4.9)$$

где $K = C_p$ обозначает концентрацию примеси при насыщении.

Управляющие интегро-дифференциальные уравнения (2.16) и (4.9) должны быть дополнены следующими начальными и граничными условиями

$$f(v,0) = 0, \quad \Delta C(0) = \Delta C_0, \quad t = 0, \quad (4.10)$$

$$\frac{dv}{dt} f = I(\Delta C), \quad v = v_*, \quad (4.11)$$

где $I = I(\Delta C)$ обозначает частоту или темп нуклеации. Рассматривая две часто встречающиеся кинетики нуклеации (кинетику Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича или ВВФЗ и кинетику Майера), получаем [10; 99–101]

$$I(\Delta C) = \begin{cases} I_* \exp[-p \ln^{-2}(C_l/C_p)], & \text{ВВФЗ} \\ I_* (\Delta C)^p, & \text{Майер} \end{cases},$$

где I_* и p предполагаются постоянными. Важно отметить, что условие (4.11) определяет поток кристаллов, преодолевающих энергетический барьер зарождения.

Таким образом, исследуемая модель зарождения и роста эллипсоидальных (а также сферических) частиц в пересыщенном растворе состоит из замкнутой системы уравнений, начальных и граничных условий (2.16), (4.9)-(4.11). Отметим, что скорость роста кристаллов dv/dt , которая является функцией v и ΔC , описывается формулой (4.5).

Данная модель соответствует случаю фазового превращения в переохлажденных однокомпонентных расплавах (2.16)-(2.19) [10; 99–101]. Различие между этими моделями заключается в различной форме условий баланса массы и тепла на границах фазовых переходов эволюционирующих частиц [10; 33; 86; 102–104].

Решение задачи удобно находить в безразмерном виде, используя большую часть формул из (2.20), изменив часть из них и дополнив некоторыми новыми значениями

$$w(t') = \frac{\Delta C(t)}{\Delta C_0}, \quad v_0 = \left(\frac{\beta_* \Delta C_0}{I_0} \right)^{3/4}, \quad I_0 = I(\Delta C_0), \quad t_0 = (\beta_*^3 \Delta C_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad (4.12)$$

$$\frac{v_0}{t_0} = \frac{(\beta_* \Delta C_0)^{3/2}}{I_0^{1/2}}, \quad v'_* = \frac{v_*}{v_0}, \quad \xi = \frac{K}{\Delta C_0}.$$

Здесь t' и v' - безразмерные переменные времени и объема, w - безразмерное пересыщение, а f' - безразмерная функция распределения частиц по объемам.

Интегро-дифференциальная модель (4.5), (2.16), (4.9)-(4.11) может быть записана с помощью выражений (4.12) как (2.21)-(2.23), (2.25)-(2.26). В случае пересыщенных растворов безразмерное переохлаждение Δ' заменится на w . Также изменится значение скорости роста $\Psi(v')$ из (2.24). Также значение $\Psi(v')$ будет другим в случае сплюснутых эллипсоидов вращения, таким образом

$$w = 1 - \xi \int_{v'_*}^{\infty} v' f' dv', \quad t' > 0, \quad (4.13)$$

$$\frac{dv'}{dt'} = \Psi(v')w, \quad (4.14)$$

вытянутые эллипсоиды:

$$\Psi(v') = \frac{4\pi a^2}{3v_0^{2/3}} (3\sigma_0^2 - 1) \left[1 - \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) \beta_{**}(\sigma_0^2 - 1) \right]. \quad (4.15)$$

$$f' = 0, \quad w = 1, \quad t' = 0, \quad (4.16)$$

$$f' = \frac{\exp [pg(w)]}{\Psi(v'_*)w}, \quad v' = v'_*. \quad (4.17)$$

Важно отметить, что при вычислении скорости объёмного роста (4.14) использовались следующие приближения

$$\left(\frac{b_0}{\Delta C_0} \right)^2 \gg 4 \ln^2 \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) w, \quad \frac{1}{\beta_{**}(\sigma_0^2 - 1)} \gg \left(2w + \frac{C_p}{\Delta C_0} \right) \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right).$$

Эти приближения следуют из оценок характерных параметров для кристаллов белка и инсулина [15; 30] и вычислений, показанных на рисунке 4.1.

Также заметим, что $\sigma_0 = \sigma_0(v')$, входящая в формулы (4.14), определяется как (2.27).

Важно подчеркнуть, что функция $g(w)$, входящая в (4.17), зависит от скорости зарождения частиц. Обращая внимание на вышеприведенные выражения для $I(\Delta C)$, имеем [10; 86; 99]

$$g(w) = \ln^{-2} \left(1 + \frac{1}{w_p} \right) - \ln^{-2} \left(1 + \frac{w}{w_p} \right), \quad (\text{ВВФЗ}); \quad (4.18)$$

$$g(w) = \ln w \quad (\text{Майер}),$$

где $w_p = C_p/\Delta C_0$.

Формулы (2.21), (4.13)-(4.18), аналогично случаю из 2.2, также характеризуют рост полидисперсного ансамбля сферических частиц при больших значениях σ_0 . Действительно, обращая внимание на этот сценарий кристаллизации, получаем ($\sigma_0 \gg 1$)

$$\sigma_0(v') = (bv')^{1/3}, \quad \Psi(v') = Gv'^{2/3}, \quad G = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (4.19)$$

Отметим, что следующая теория, разработанная для эллипсоидальных частиц, может быть сравнена со случаем сферических частиц на основе формулы (2.29).

С учетом выражений (4.16) и (4.17) выводим решение уравнения Фоккера-Планка (2.21) в виде

$$f'(v', t') = \frac{\exp [pg(w(x-y))]}{w(x-y)\Psi(v')} \text{Heav}(x(t') - y(v')), \quad (4.20)$$

где

$$x(t') = \int_0^{t'} w(t'_1) dt'_1, \quad y(v') = \int_{v'_*}^{v'} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)}. \quad (4.21)$$

Здесь x и y - модифицированные переменные времени и объема, а $\text{Heav}(\cdot)$ - функция Хевисайда.

Теперь переформулируем условие баланса массы (4.13) с помощью подстановки $x(\mathbf{v}) = x(t') - y(v')$ [10; 88]. Принимая во внимание $dv'/\Psi(v') = -w d\mathbf{v}$, получаем

$$w(t') = 1 - \xi \int_0^{t'} v'(t', \mathbf{v}) \exp [pg(w(\mathbf{v}))] d\mathbf{v}, \quad t' > 0, \quad (4.22)$$

где $v'(t', \mathbf{v})$ описывается выражением (4.14). Кроме этого, подчеркнем, что $v' = v'_*$, если $\mathbf{v} = t'$, и $v' = v'_m$, если $\mathbf{v} = 0$ (v'_m представляет собой максимальный объем эллипсоидальных кристаллов, зародившихся в начальный момент).

Комбинируя формулы (4.14) и (4.21), получаем

$$\int_{v'_*}^{v'(\tau, \mathbf{v})} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)} = \int_{\mathbf{v}}^{t'} w(t'_1) dt'_1 = x(t') - x(\mathbf{v}). \quad (4.23)$$

Отметим, что правая часть уравнения (4.22) зависит от w . Это означает, что баланс массы (4.22) является интегральным уравнением для определения

пересыщения раствора w . Воспользуемся ниже техникой седловой точки [87; 88] для нахождения асимптотического решения этого уравнения в виде ряда.

Для этого заметим, что $dg/d\nu < 0$ для обеих рассматриваемых кинетик нуклеации (см. формулы (4.18)). Действительно, w уменьшается с увеличением времени и $dg/d\nu = 2w_p^{-1} \ln^{-3}(1 + w/w_p)dw/d\nu$ (ВВФЗ) и $dg/d\nu = w^{-1}dw/d\nu$ (Майер). Учитывая это, приходим к выводу, что $g(\nu)$ достигает максимума при $\nu = 0$.

Отмечая теперь, что $dw/d\nu$ при $\nu = 0$ ненулевое, и рассматривая случай больших чисел Гиббса $p \gg 1$, получаем [87; 88]

$$w(\omega) = 1 - \frac{\xi}{p} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k(\omega) p^{-k}, \quad \omega = v'(t', 0),$$

$$\alpha_k(\omega) = \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \Gamma(k+1) \left(h(\nu) \frac{d}{d\nu} \right)^k (v'(\tau, \nu) h(\nu))_{\nu=0}, \quad (4.24)$$

$$h(\nu) = \frac{1}{g'(\nu)},$$

где $\omega = v'_m = v'(\tau, 0)$ определяет максимальный объем частиц, $\Gamma(\cdot)$ - гамма-функция. Также отметим, что ν -производные функции $v'(t', \nu)$ при $\nu = 0$ являются определенными функциями ω . Кроме того, имеем интегральное уравнение для ω

$$\int_{v'_*}^{\omega} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)} = x(t') = \int_0^{t'} w(t'_1) dt'_1. \quad (4.25)$$

Модифицированная временная переменная t' может быть выражена и через ω . С учетом (4.14) и (4.23) можно получить

$$t'(\omega) = \int_0^{\omega} \frac{d\omega_1}{\Psi(\omega_1)w(\omega_1)}. \quad (4.26)$$

Важно подчеркнуть, что аналитические решения (4.20), (4.24)-(4.26) построены в параметрической форме (с параметром ω). С практической точки

зрения, чтобы проиллюстрировать найденное решение, нужно ввести i -ю аппроксимацию решения следующим образом

$$w(\varpi) = w_i(\varpi) = 1 - \frac{\xi}{p} \sum_{k=0}^i \alpha_k(\varpi) p^{-k},$$

$$t'(\varpi) = t'_i(\varpi) = \int_0^{\varpi} \frac{d\omega_1}{\Psi(\varpi_1) w_i(\varpi_1)}.$$
(4.27)

Заметим, что если $i = 0$, то мы имеем основные вклады w_0 и t'_0 в бесконечный ряд (4.27), если $i = 1$, то к основному решению добавляются первые поправки, и так далее. Полученное решение сходится, если добавление очередного вклада не меняет решение при его отсутствии.

Выражения (4.24) приводят нас к следующим коэффициентам α_k для явного определения первых четырех вкладов в асимптотическое решение:

$$\alpha_0(\varpi) = -\frac{\varpi}{g'(0)},$$

$$\alpha_1(\varpi) = \frac{\Gamma(2)}{g'(0)} \left[\frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial v'}{\partial \mathbf{v}} \right)_{\mathbf{v}=0} - \frac{\varpi g''(0)}{g'^2(0)} \right],$$

$$\alpha_2(\varpi) = -\frac{\Gamma(3)}{2g'^2(0)} \left\{ \frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial \mathbf{v}^2} \right)_{\mathbf{v}=0} - 2 \frac{g''(0)}{g'^2(0)} \left(\frac{\partial v'}{\partial \mathbf{v}} \right)_{\mathbf{v}=0} + \varpi \left[\frac{2g''^2(0)}{g'^3(0)} - \frac{g'''(0)}{g'^2(0)} \right] \right\},$$
(4.28)

$$\alpha_3(\varpi) = \frac{\Gamma(4)}{6g'^3(0)} \left\{ \frac{1}{g'(0)} \left(\frac{\partial^3 v'}{\partial \mathbf{v}^3} \right)_{\mathbf{v}=0} - 3 \frac{g''(0)}{g'^2(0)} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial \mathbf{v}^2} \right)_{\mathbf{v}=0} + 3 \left[\frac{2g''^2(0)}{g'^3(0)} - \frac{g'''(0)}{g'^2(0)} \right] \left(\frac{\partial v'}{\partial \mathbf{v}} \right)_{\mathbf{v}=0} + \varpi \left[\frac{6g''(0)g'''(0)}{g'^3(0)} - \frac{6g''^3(0)}{g'^4(0)} - \frac{g^{(4)}(0)}{g'^2(0)} \right] \right\}.$$

Производные при $\mathbf{v} = 0$, входящие в (4.28), могут быть найдены из формул (4.18) для кинетики ВВФЗ и кинетики Майера как

$$g'(0) = \kappa_1 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0},$$

$$g''(0) = -\kappa_2 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0}^2 + \kappa_1 \left(\frac{d^2w}{d\nu^2} \right)_{\nu=0},$$

$$g'''(0) = \kappa_3 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0}^3 - 3\kappa_2 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0} \left(\frac{d^2w}{d\nu^2} \right)_{\nu=0} + \kappa_1 \left(\frac{d^3w}{d\nu^3} \right)_{\nu=0},$$

$$g^{(4)}(0) = -6\kappa_4 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0}^4 + 6\kappa_3 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0}^2 \left(\frac{d^2w}{d\nu^2} \right)_{\nu=0} - 3\kappa_2 \left(\frac{d^2w}{d\nu^2} \right)_{\nu=0}^2 - 4\kappa_2 \left(\frac{dw}{d\nu} \right)_{\nu=0} \left(\frac{d^3w}{d\nu^3} \right)_{\nu=0} + \kappa_1 \left(\frac{d^4w}{d\nu^4} \right)_{\nu=0},$$

$$\kappa_1 = \begin{cases} \frac{2 \ln^{-3} \zeta}{1 + w_p}, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases},$$

$$\kappa_2 = \begin{cases} \frac{6 \ln^{-4} \zeta + 2 \ln^{-3} \zeta}{(1 + w_p)^2}, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases}, \quad (4.29)$$

$$\kappa_3 = \begin{cases} \frac{24 \ln^{-5} \zeta + 18 \ln^{-4} \zeta + 4 \ln^{-3} \zeta}{(1 + w_p)^3}, & \text{ВВФЗ} \\ 2, & \text{Майер} \end{cases},$$

$$\kappa_4 = \begin{cases} \frac{20 \ln^{-6} \zeta + 24 \ln^{-5} \zeta + 11 \ln^{-4} \zeta + 2 \ln^{-3} \zeta}{(1 + w_p)^4}, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases},$$

где $\zeta = 1 + w_p^{-1}$. Здесь производные $w(\nu)$ при $\nu = 0$ можно найти из интегрального уравнения (4.22). Учитывая, что $v'(t', t') = v'_*$, получаем

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dw}{d\nu}\right)_{\nu=0} &= -\xi v'_*, \\
\left(\frac{d^2w}{d\nu^2}\right)_{\nu=0} &= \xi^2 v_*'^2 p \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} - \xi \Psi(v'_*), \\
\left(\frac{d^3w}{d\nu^3}\right)_{\nu=0} &= 2\xi^2 v_*' \Psi(v'_*) - \xi \Psi(v'_*) \Psi'(v'_*) \\
&- 2\xi^3 v_*'^3 p^2 \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1}^2 - \xi^3 v_*'^3 p \left(\frac{d^2g}{dw^2}\right)_{w=1} + 2\xi^2 v_*' p \Psi(v'_*) \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1}, \\
\left(\frac{d^4w}{d\nu^4}\right)_{\nu=0} &= \xi^4 v_*'^4 p \left(\frac{d^3g}{dw^3}\right)_{w=1} + 6\xi^4 v_*'^4 p^3 \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1}^3 \\
&+ 7\xi^4 v_*'^4 p^2 \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} \left(\frac{d^2g}{dw^2}\right)_{w=1} - 7\xi^3 v_*'^2 p^2 \Psi(v'_*) \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1}^2 \\
&- 4\xi^3 v_*'^2 p \Psi(v'_*) \left(\frac{d^2g}{dw^2}\right)_{w=1} - 8\xi^3 v_*'^2 p \Psi(v'_*) \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} \\
&+ 2\xi^2 v_*' p \Psi(v'_*) \Psi'(v'_*) \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} + 3\xi^2 \Psi^2(v'_*) + \xi^2 p \Psi^2(v'_*) \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} \\
&+ 5\xi^2 v_*' \Psi(v'_*) \Psi'(v'_*) - \xi \Psi^2(v'_*) \Psi''(v'_*) - \xi \Psi(v'_*) \Psi'^2(v'_*).
\end{aligned}$$

Здесь производные $g(w)$ при $w = 1$ могут быть вычислены из формул (4.18) как

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} &= \begin{cases} 2w_p^{-1} \ln^{-3} \zeta, & \text{ВВФЗ} \\ 1, & \text{Майер} \end{cases}, \quad \left(\frac{d^2g}{dw^2}\right)_{w=1} = \begin{cases} -6w_p^{-2} \ln^{-4} \zeta, & \text{ВВФЗ} \\ -1, & \text{Майер} \end{cases}, \\
\left(\frac{d^3g}{dw^3}\right)_{w=1} &= \begin{cases} 24w_p^{-3} \ln^{-5} \zeta, & \text{ВВФЗ} \\ 2, & \text{Майер} \end{cases}.
\end{aligned}$$

Также заметим, что производные $v'(t', \nu)$ при $\nu = 0$ в формулах (4.28) определяются в виде

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial v}\right)_{v=0} = -\Psi(\omega),$$

$$\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial v^2}\right)_{v=0} = \Psi(\omega) (\xi v'_* + \Psi'(\omega)), \quad (4.30)$$

$$\left(\frac{\partial^3 v'}{\partial v^3}\right)_{v=0} = \Psi(\omega).$$

$$\left[\xi \Psi(v'_*) - \xi^2 v'^*_2 p \left(\frac{dg}{dw}\right)_{w=1} - 3\xi v'_* \Psi'(\omega) - \Psi(\omega) \Psi''(\omega) - \Psi'^2(\omega) \right].$$

Теперь найдены все коэффициенты, входящие в безразмерное пересыщение (4.27). Важным моментом является то, что фундаментальное решение $w_0(\omega)$ одинаково для сферических и эллипсоидных частиц. Остальные слагаемые находятся по формулам (4.28)-(4.30). Запишем четыре основных слагаемых в (4.27) в виде

$$w_0(\omega) = 1 - \frac{\omega}{\kappa_1 v'_* p},$$

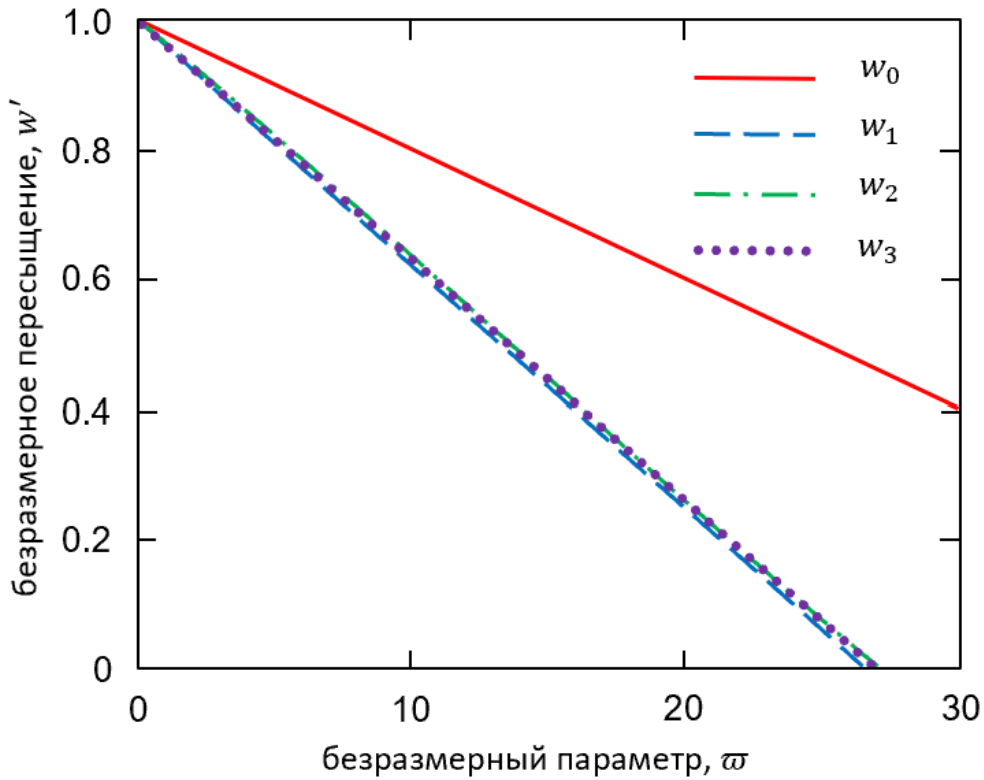
$$w_1(\omega) = w_0(\omega) - \frac{\xi \alpha_1(\omega)}{p^2}, \quad (4.31)$$

$$w_2(\omega) = w_1(\omega) - \frac{\xi \alpha_2(\omega)}{p^3},$$

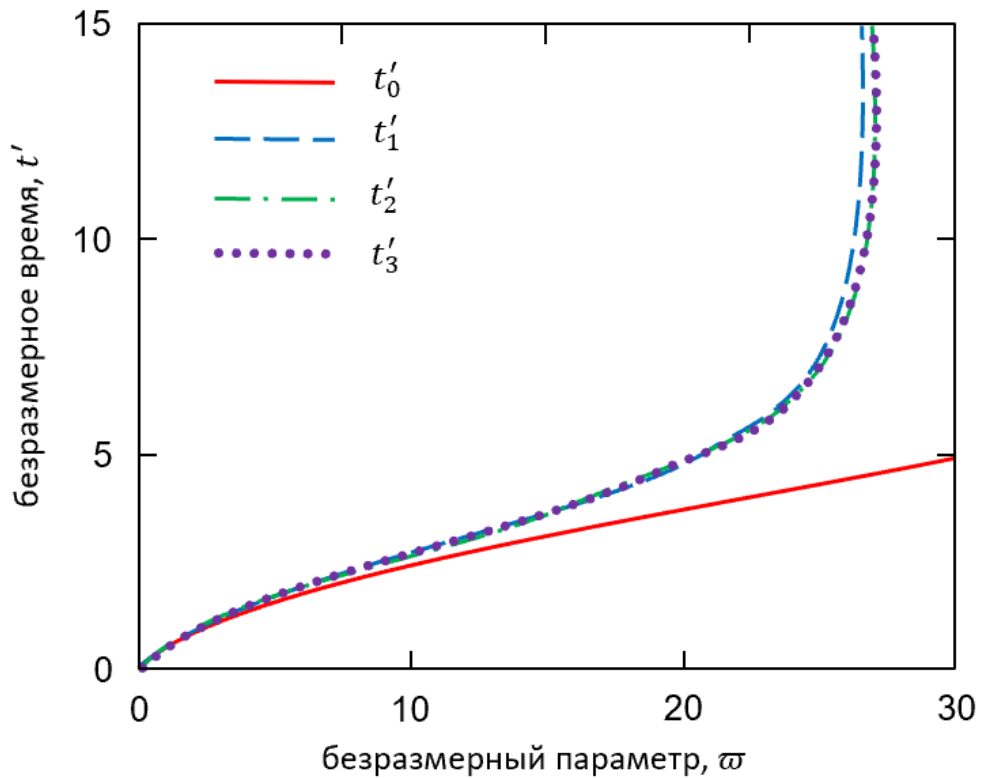
$$w_3(\omega) = w_2(\omega) - \frac{\xi \alpha_3(\omega)}{p^4}.$$

Особо подчеркнем, что построенные решения справедливы для больших значений безразмерного числа Гиббса p . Поэтому сходимость асимптотического решения (4.31) увеличивается с ростом p .

На рисунке 4.2 показаны четыре вклада в безразмерное пересыщение согласно выражениям (4.31) и соответствующие временные вклады в параметрической форме. Как легко заметить, основные вклады w_0 и t'_0 существенно отличаются от других вкладов w_i и t'_i ($i = 1, 2, 3$). Иными словами, учет только основных вкладов даст лишь качественное решение, далекое от реальности.

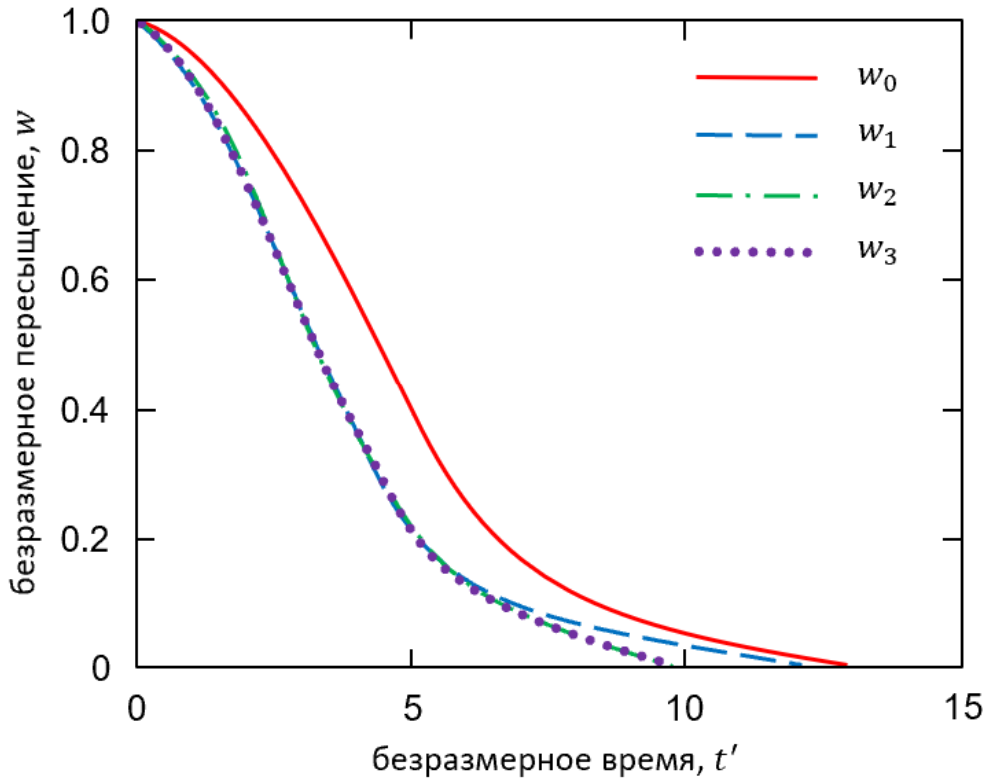


(a)

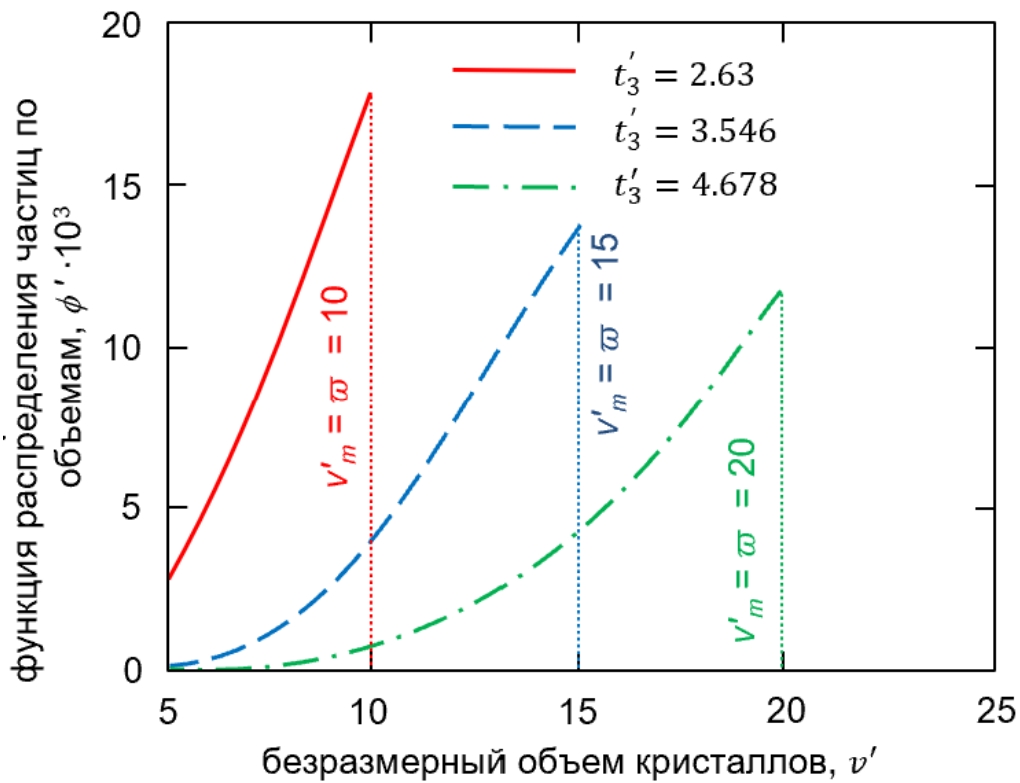


(b)

Рисунок 4.2 — Безразмерное пересыщение w (a) и время кристаллизации t' (b) как функции безразмерного параметра ω для эллипсоидальных кристаллов в случае кинетики Майера. Параметры системы оцениваются следующим образом $p = 10$, $v'_* = 5$, $m = 10^{-2}$, $\xi = 2$, и $\beta_* = 0.01$.



(a)



(b)

Рисунок 4.3 — Динамика снятия пересыщения (а) и функция распределения частиц по объемам (б) для эллипсоидальных кристаллов вытянутой формы в случае кинетики Майера. Параметры системы те же, что и на рисунке 4.2.

Действительно, учет следующих трех вкладов в аналитическое решение показывает его асимптотическую сходимость, так как четвертое приближение (w_3 и t'_3) практически совпадает с третьим (w_2 и t'_2).

Исключив параметр $\omega = v'(t', 0)$, который равен максимальному размеру кристаллов v'_m , можно получить пересыщение раствора как функцию времени кристаллизации, показанную на рисунке 4.3а. Здесь также видно, что решение сходится асимптотически, и четвертая поправка дает приближение, которое может быть использовано для практических расчетов кинетики снятия пересыщения. Функция распределения кристаллов по объемам, рассчитанная с помощью выражения (4.20), показана на рисунке 4.3б. Эта функция ограничена максимальным размером v'_m кристаллов, выросших в пересыщенном растворе к определенному моменту времени (вертикальные пунктирные линии на рисунке 4.3б). Функция распределения кристаллов по объемам смещается вправо с течением времени по мере роста кристаллов. Ее максимум уменьшается, так как число крупных частиц в метастабильной системе меньше числа мелких частиц.

На рисунках 4.4 и 4.5 рассматриваемая теория сравнивается с экспериментальными данными по кристаллизации белков в случае кинетики нуклеации Майера. Как легко заметить, реальная форма кристаллов лизоцима и канавалина существенно отличается от сферической (панели а на рисунках 4.4 и 4.5). Поэтому естественно описывать такие вытянутые кристаллы как эллипсоиды. На панелях б для обоих белков показано, что пересыщение раствора w уменьшается со временем до малых (почти нулевых) значений.

В экспериментах [52] по росту частиц гематита в растворе наблюдались округлые эллипсоидальные частицы, чей масштаб ширины $\ell_w = 2a\sqrt{\sigma_0^2 + 1}$ превышает их масштаб длины $\ell_l = 2a\sigma_0$. Рисунок 4.6 показывает, что настоящая теория находится в согласии с экспериментальными данными [52].

Важным обстоятельством здесь является тот факт, что использовать модель промежуточной стадии фазового превращения вплоть до нулевых значений пересыщения некорректно. Это связано с тем, что при малых пересыщениях, когда в жидкости уже имеется достаточное количество кристаллов, они начинают взаимодействовать друг с другом через процессы остwaldова созревания, коагуляции и фрагментации [2; 3; 84; 94; 95; 108–110].

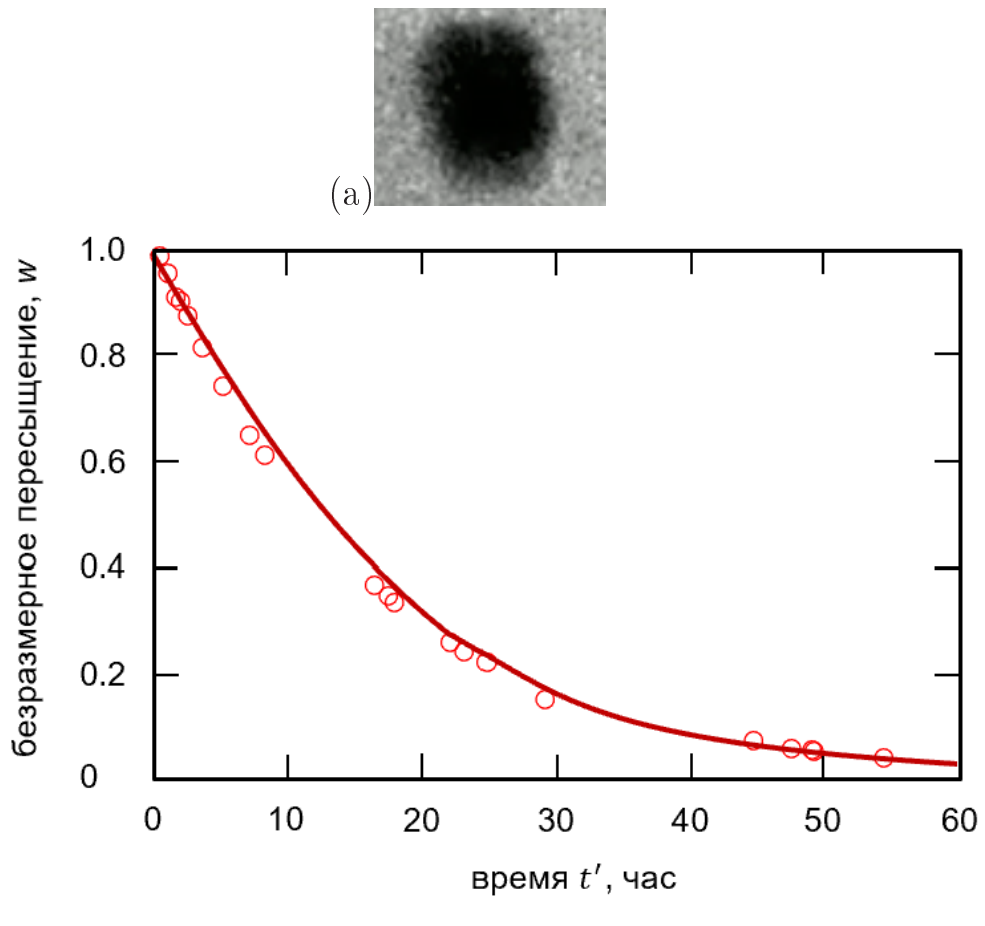
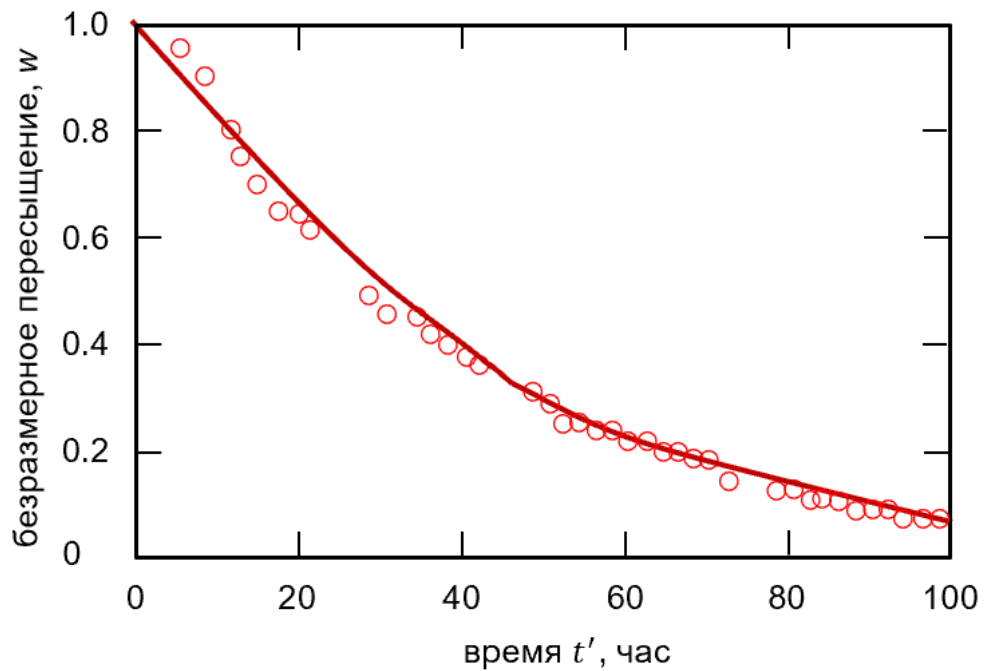


Рисунок 4.4 — Кристалл лизоцима⁵⁰ (а). Динамика снятия пересыщения при кристаллизации лизоцима в соответствии с теорией (сплошная кривая) и экспериментом [105] (открытые кружки) (b). Параметры системы оценены следующим образом $p = 10$, $v'_* = 0.1$, $m = 10^{-4}$, $\xi = 2$, $\beta_* = 0.01$, и $t_0 = 0.16$.

4.3 Основные результаты главы

В данной главе получено полное аналитическое решение интегро-дифференциальной модели, описывающей рост вытянутых эллипсоидных кристаллов в пересыщенном растворе, найдена скорость роста объёма таких частиц. Далее, с использованием этой формулы, сформулирована интегро-дифференциальная модель эволюции ансамбля эллипсоидальных кристаллов, которая включает в себя кинетическое и балансовое уравнения для функции распределения кристаллов по объёмам и пересыщения раствора. Эти два уравнения являются сцепленными и зависят от скорости роста объёма эллипсоидальных частиц. Для замыкания этой системы уравнений сформулированы граничные и начальные



(b)

Рисунок 4.5 — Кристалл канавалина [106] (а). Динамика снятия пересыщения при кристаллизации канавалина в соответствии с теорией (сплошная кривая) и экспериментом [107] (открытые кружки) (b). Параметры системы оценены следующим образом $p = 10$, $v'_* = 0.1$, $m = 10^{-4}$, $\xi = 2$, $\beta_* = 0.01$, и $t_0 = 0.385$.

условия. Найдено решение кинетического уравнения для функции распределения кристаллов по объёмам частиц в зависимости от пересыщения жидкости и временного сдвига, характеризующего времена появления кристаллов. Подстановка функции распределения в балансовое уравнение позволило свести задачу к одному интегральному уравнению, которое решено с помощью метода седловой точки для оценки интеграла типа Лапласа. В результате, получено полное аналитическое решение задачи в параметрическом виде, где максимальный объём кристаллов является параметром решения. На основе полученного решения были проведены расчёты, которые показали, что первые четыре члена асимптотического ряда дают сходящееся решение. Разработанная теория сопоставлена с экспериментальными данными по росту кристаллов белка. Показано, что развитая в главе теория описывает динамику снятия пересыщения и средние размеры эллипсоидальных кристаллов.

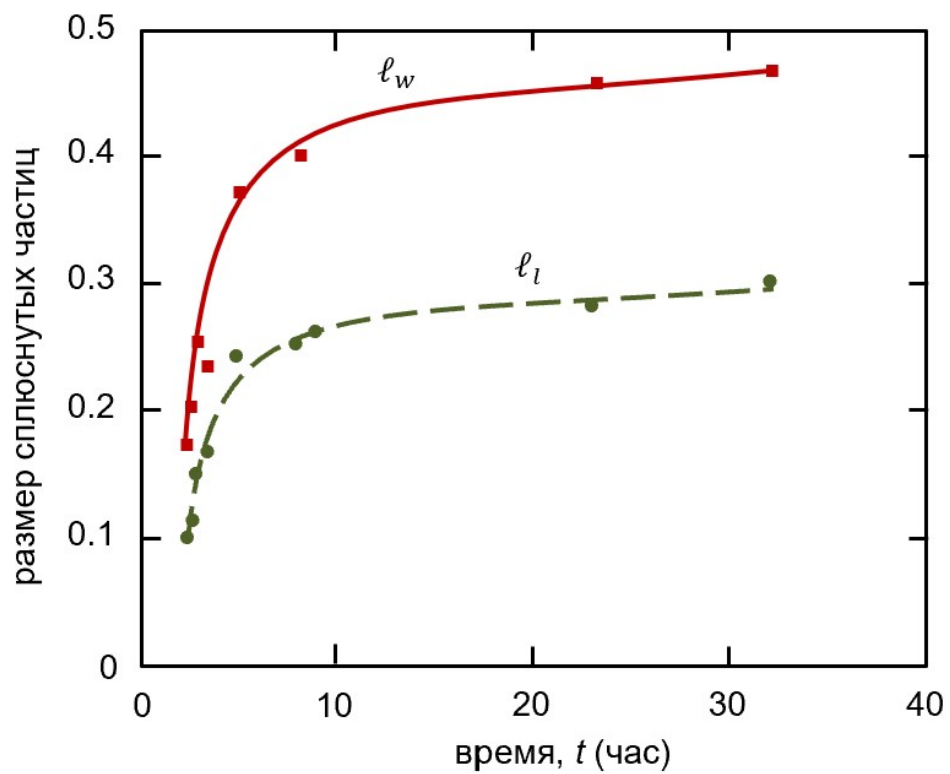


Рисунок 4.6 — Длина l_i и ширина l_w продолговатых эллипсоидальных частиц гематита в соответствии с приведенными аналитическими решениями (линии) и экспериментальными данными (символы) [52], $a = 0.5 \mu\text{m}$.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Развита математическая модель эволюции полидисперсного ансамбля эллипсоидальных кристаллов на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации в метастабильных жидкостях (пересыщенных растворах и переохлажденных расплавах). Нелинейные интегродифференциальные модели сформулированы с учетом несферической формы растущих зародышей в системах координат вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения.
2. Найдены скорости роста объемов эллипсоидальных кристаллов в переохлажденном однокомпонентном расплаве, переохлажденном бинарном расплаве и пересыщенном растворе. Эти скорости использованы в моделях эволюции полидисперсного ансамбля эллипсоидальных кристаллов, состоящих из кинетического уравнения для функции распределения кристаллов по объемам, уравнений баланса тепла/массы для переохлаждения/пересыщения жидкости, граничных и начальных условий.
3. Найдены аналитические решения сформулированных моделей эволюции ансамбля кристаллов в переохлажденной/пересыщенной жидкости с помощью применения метода седловой точки для вычисления интеграла лапласовского типа. Решения построены с помощью введения безразмерных переменных и функций в параметрическом виде, где в роли параметра выступает максимальный объем $\omega = v'_m = v'(t', 0)$ кристаллов в жидкости в определенный момент времени. Полные аналитические решения состоят из функции распределения частиц по объемам, переохлаждения/пересыщения жидкости, времени кристаллизации в зависимости от указанного параметра.
4. Показано, что для расчета достаточно использовать основное (фундаментальное) приближение, полученное с помощью метода седловой точки и первые три поправки к нему вследствие хорошей сходимости асимптотических рядов.
5. Развита теория для случая пересыщенных растворов была сопоставлена с экспериментальными данными по кинетике снятия пересыщения

для кристаллизации лизоцима и канавалина. Теоретические данные показали хорошее соответствие с экспериментами.

Перспективы дальнейшего развития темы исследования. Поскольку тема математического моделирования роста эллипсоидальных кристаллов изучена слабо, то остается большой простор для выбора дальнейших действий, касаемых направлений исследований и развития настоящей теории. Разработанные модели могут быть обобщены для разработки более общей теории, построенной на основе обобщенных эллипсоидальных координат, так как в процессе своего роста частицы могут менять параметры эллиптичности (эксцентриситет, полуоси). Такая задача является довольно сложной, поэтому для начала необходимо было описать более простую теорию для вытянутых и сплюснутых координат эллипсоида вращения. На первом этапе необходимо будет найти объемную скорость роста одиночного кристаллита в обобщенных эллипсоидальных координатах, а на втором - сформулировать и решить интегро-дифференциальную систему кинетического и балансового уравнений для ансамбля эллипсоидальных частиц. Еще один вариант разработки данной тематики - это расширение развитой теории с учетом флуктуаций в скоростях роста кристаллов, приводящих к кинетическому уравнению второго порядка. Для этого необходимо переписать кинетическое уравнение для функции распределения частиц по объемам с использованием коэффициента диффузии в пространстве объемов кристаллов, а также модифицировать граничное условие для потока жизнеспособных кристаллов, преодолевающих критический барьер нуклеации. Третьим вариантом развития теории является применение функции распределения кристаллов по объемам (найденной на больших временах на промежуточной стадии) в качестве начального условия на заключительной стадии фазового превращения. Это нужно для моделирования заключительной стадии объемной кристаллизации, когда частицы начинают взаимодействовать друг с другом и происходят процессы оствальдова созревания, коагуляции и фрагментации кристаллов. Как итог будут сформулированы математические модели и их аналитические решения не только для начальной и промежуточной стадий фазового перехода, но и для заключительной. Развитые модели и методы их решения могут быть применены для формулировки и решения более сложной модели о совместном протекании объемного и направленного фазового превращения, когда объемная кристаллизация происходит в подвижной переохлажденной/пересыщенной двухфазной области. Такая теория, описывающая

движение фронтов рекалесценции при затвердевании расплавленных капель, может быть построена по аналогии с соответствующей теорией для сферических кристаллов, растущих в неравновесной жидкости, и теорией направленного затвердевания с квазиравновесной двухфазной областью.

Список основных условных обозначений

- a - константа, характеризующая размер (объем) растущего кристалла
 C - текущая концентрация примеси
 C_0 - начальная концентрация примеси
 C_l - концентрация примеси
 C_p - концентрация примеси при насыщении
 C_m - удельная теплоемкость расплава
 D - коэффициент диффузии примеси
 k_0 - коэффициент распределения примеси
 L_V - скрытая теплота фазового перехода
 χ - коэффициент распределения концентрации растворителя на границе раздела кристаллов
 m - наклон линии ликвидус
 R - скорость движения границы раздела фаз
 R_e - радиус эквивалентной сферы
 r - радиальная координата
 s - переменная Лапласа-Карсона
 T - температура переохлажденного расплава
 T_l - температура жидкости вдали от кристалла
 T_p - температура фазового перехода чистой системы
 T_0 - начальная температура в расплаве
 t - время кристаллизации
 t' - безразмерное время
 v - объем кристалла
 v_* - критический объем зарождающегося кристалла
 α - коэффициент температуропроводности
 β_* - кинетический коэффициент
 ΔT - переохлаждение расплава
 ΔC - пересыщение системы
 Δ' - безразмерное переохлаждение
 $H_\sigma, H_\tau, H_\varphi$ - коэффициенты Ламе
 ρ_s - плотность твердой фазы
 ρ_m - плотность расплава

- ρ – безразмерная радиальная координата для сферических частиц
- ρ_0 – радиус кристалла
- σ – эллипсоидальная координата, отвечающая за рост поверхности частицы
- τ – эллипсоидальная координата
- φ – эллипсоидальная координата
- x – модифицированное безразмерное время
- y – модифицированный безразмерный объем
- z – декартова координата
- λ_l – коэффициент теплопроводности
- f - функция распределения частиц по объемам
- f' – безразмерная функция распределения частиц по объемам
- I – частота нуклеации
- I_* – константа нуклеации
- p – константа нуклеации
- v' – безразмерный объем кристаллов
- v_*' – безразмерный критический объем кристаллов
- v_m' – наибольший безразмерный объем кристаллов, зародившихся в начальный момент времени
- Ψ - безразмерная скорость роста объема кристалла

Список литературы

1. *Mullin J. W.* Crystallization. – London : Butterworths, 1972.
2. *Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P.* Physical kinetics. – Oxford, UK: Pergamon, 1981.
3. *Slezov V. V.* Kinetics of first order phase transitions. - USA: John Wiley and Sons, 2009.
4. *Dubrovskii V. G.* Nucleation theory and growth of nanostructures. – Berlin : Springer, 2014. – P. 1-73.
5. *Kelton K., Greer A. L.* Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology. – Amsterdam : Elsevier, 2010.
6. *Volmer M., Weber A.* Keimbildung in übersättigten Gebilden // Zeitschrift für Physikalische Chemie. –1926. –V. 119. – P. 277-301
7. *Bekker R., Doring W.* Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // Annalen der Physik. –1935. – V. 416. – №. 8. –P. 719-752
8. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости, – Москва-Ленинград: АН СССР, 1959.
9. *Zeldovich Y.* On the theory of formation of a new phase. Cavitation. // Sov Phys JETP. – 1942. –V. 12, – P. 525–538.
10. *Alexandrov D. V., Malygin A. P.* Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2013. – V. 46. – №. 45. – P. 455101.
11. *Shneidman V.* Transient nucleation with a monotonically changing barrier // Physical Review E. – 2010. – V. 82. – P. 031602.
12. *Farjoun Y., Neu J.* Exhaustion of nucleation in a closed system // Physical Review E. – 2008. – V. 78. – P. 051402

13. *Buyevich Y. A., Mansurov V. V.* Kinetics of the intermediate stage of phase transition in batch crystallization //Journal of crystal growth. – 1990. – V. 104. – №. 4. – P. 861-867.
14. . *Barlow D. A., Baird J. K., Su C. H.* Theory of the von Weimarn rules governing the average size of crystals precipitated from a supersaturated solution //Journal of crystal growth. – 2004. – V. 264. – №. 1-3. – P. 417-423.
15. *Barlow D. A.* Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to protein crystallization //Journal of crystal growth. – 2009. – V. 311. – №. 8. – P. 2480-2483.
16. *Hanhoun M. et al.* Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach //Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 215. – P. 903-912.
17. *Lifshitz I. M., Slyozov V. V.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions //Journal of physics and chemistry of solids. – 1961. – V. 19. – №. 1-2. – P. 35-50.
18. *Madras G., McCoy B.* Transition from nucleation and growth to Ostwald ripening // Chemical Engineering Science. – 2002. – V. 57. – P. 3809.
19. *Strickland-Constable R.* Kinetics and mechanisms of crystallization. – London:Academic Press, 1968.
20. *Bennema P.* Theory and experiment for crystal growth from solution: implications for industrial crystallization //Industrial crystallization. – 1976. – P. 91-112.
21. *Любов Б.Я.* Теория кристаллизации в больших объемах. – Москва:Наука, 1975.
22. *Kirkaldy J., Young D.* Diffusion in condensed state. – London: Institute of Metals, 1987.
23. *Buyevich Yu., Natalukha I.* Unsteady processes of combined polymerization and crystallization in continuous apparatuses // Chemical Engineering Science. – 1994. – V. 49. –P. 3241–3247.

24. *Mansurov V.* The nonlinear dynamics of solidification of a binary melt with a nonequilibrium mushy region // *Mathematical and Computer Modelling.* – 1990. –V. 14. –P. 819–821.
25. *Alexandrov D., Galenko P., Herlach D.* Selection criterion for the growing dendritic tip in a non-isothermal binary system under forced convective flow // *Journal of Crystal Growth.* –2010. –V. 312. –P. 2122
26. *Vekilov P., Alexander J.* Dynamics of Layer Growth in Protein Crystallization // *Chemical Reviews.* – 2000. –V.100. –P. 2061-2090.
27. *Hamza M., Berge B., Mikosch W., Rühl E.* Homogeneous nucleation of supersaturated KCl-solutions from single levitated microdroplets // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2004. – V.6. –P. 3484-3489.
28. *Barlow D., LaVoie-Ingram E., Bayat J.* Population-balance study of protein crystal growth from solution using a hyperbolic rate law // *Journal of Crystal Growth.* – 2022. – V. 578. – P. 126417.
29. *Reinartz M., Kolbe M., Herlach D., Rettenmayr M., Toropova L., Alexandrov D., Galenko P.* Study on Anomalous Rapid Solidification of Al-35 at %Ni in Microgravity // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.* –2022. –V. 74. –P. 2420-2427.
30. *Barlow D. A.* Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to insulin crystallization // *Journal of Crystal Growth.* – 2017. – V. 470. – P. 8-14.
31. *Zumstein R. C., Rousseau R. W.* Growth rate dispersion by initial growth rate distributions and growth rate fluctuations // *AIChE journal.* – 1987. – V. 33. – №. 1. – P. 121-129.
32. *Randolph A. D., Larson M. A.* Population Balances: Theory of Particulate Processes. – 1988.
33. *Alexandrov D. V.* Nucleation and evolution of spherical crystals with allowance for their unsteady-state growth rates // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical.* – 2018. – V. 51. – №. 7. – P. 075102.

34. *Alyab'eva A. V., Buyevich Y. A., Mansurov V. V.* Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation // Journal de Physique II. – 1994. – V. 4. – №. 6. – P. 951-957.
35. *Martin S, Kauffman P.* The evolution of under-ice melt ponds, or double diffusion at the freezing point // Journal of Fluid Mechanics. – 1974. –V. 64. –P. 507–528
36. *Ovsienko D., Alifintsev G., Maslov V.* Kinetics and shape of crystal growth from the melt for substances with low L/kT values // Journal of Crystal Growth. – 1974. – V. 26. – P. 233-238.
37. *Nestler B., Danilov D., Galenko P.* Crystal growth of pure substances: Phase-field simulations in comparison with analytical and experimental results // Journal of Computational Physics. – 2005/ – V. 207. – P. 221-239.
38. *Trudu F., Donadio D., Parrinello M.* Freezing of a Lennard-Jones Fluid: From Nucleation to Spinodal Regime // Physical Review Letters. –2006. –V. 97. –P. 105701.
39. *Cabral A., Fokin V., Zanutto E., Chinaglia C.* Nanocrystallization of fresnoite glass. I. Nucleation and growth kinetics // Journal of Non-Crystalline Solids. –2003. – V. 330. –P. 174-186.
40. *Cabral A., Fokin V., Zanutto E.* Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics // Journal of Non-Crystalline Solids. –2004. – V. 343. –P. 85-90.
41. *Chen M., Yan J., Wang Z.* Effect of initial morphology on particle growth in an undercooled melt // Journal of Crystal Growth. –2023. –V. 620. –P. 127347.
42. *Huang H., Liu H., Wang L. , Yan K., Li Y., Jiang J., Ma A. , Xue F. , Bai J.* Revealing the effect of minor Ca and Sr additions on microstructure evolution and mechanical properties of Zn-0.6 Mg alloy during multi-pass equal channel angular pressing // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 844. –P. 155923.
43. *Huang S., Glicksman M.* Overview 12: Fundamentals of dendritic solidification—II development of sidebranch structure // Acta Metall. –1981/ –V. 29. –P. 717-734.

44. *Gasser U., Weeks E., Schofield A., Pusey P., Weitz D.* Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization // *Science*. –2001. –V. 292. – P. 258-262.
45. *Prieler R., Hubert J., Li D., Verleye B., Haberkern R., Emmerich H.* An anisotropic phase-field crystal model for heterogeneous nucleation of ellipsoidal colloids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –2009. – V. 21. – P. 464110.
46. *De Yoreo J., Vekilov P.* Principles of Crystal Nucleation and Growth // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2003. –V. 54. –P. 57-93.
47. *Mann S.* Biom mineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry. – New York: Oxford University Press, 2001.
48. *Taratuta V., Holschbach A., Thurston G., Blankschtein D., Benedek G.* Liquid-liquid phase separation of aqueous lysozyme solutions: effects of pH and salt identity // *The Journal of Physical Chemistry*. –1990. –V. 94. –P. 2140-2144.
49. *Thieme K., Avramov I., Rüssel C.* The mechanism of deceleration of nucleation and crystal growth by the small addition of transition metals to lithium disilicate glasses // *Scientific Reports*. –2016. –V. 6. –P. 25451.
50. *Kertis F., Khurshid S., Okman O., Kysar J., Govada L., Chayen N., Erlebacher J.* Heterogeneous nucleation of protein crystals using nanoporous gold nucleants // *Journal of Materials Chemistry*. –2012. –V. 22. –P. 21928-21934.
51. *Gunton J., Shiryayev A., Pagan D.* Protein Condensation: Kinetic Pathways to Crystallization and Disease. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
52. *Ocaña M., Morales M., Serna C.* The Growth Mechanism of $\alpha - Fe_2O_3$ Ellipsoidal Particles in Solution // *Journal of Colloid and Interface Science*. –1995. –V. 171. –P. 85-91.
53. *Sugimoto T., Muramatsu A.* Formation Mechanism of Monodispersed $\alpha - Fe_2O_3$ Particles in Dilute $FeCl_3$ Solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. –1996. –V. 184. –P. 626-638.
54. *Gránásy L., Tóth G., Warren J., Podmaniczky F., Tegze G., Rátkai L., Pusztai T.* Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids – A review // *Progress in Materials Science*. –2019. –V. 106. –P. 100569.

55. *Smith N., Provatas N.* Generalization of the binary structural phase field crystal model // *Physical Review Materials*. –2017. –V. 1. –P. 053407.
56. *Li Z., Zhu Y., Lu Z., Sun Z.* General patchy ellipsoidal particle model for the aggregation behaviors of shape- and/or surface-anisotropic building blocks // *Soft Matter*. –2018. –V. 14. –P. 7625-7633.
57. *Shepilov M., Baik D.* Computer simulation of crystallization kinetics for the model with simultaneous nucleation of randomly-oriented ellipsoidal crystals // *Journal of Non-Crystalline Solids*. –1994. –V. 171. –P. 141-156.
58. *Nikishina M., Alexandrov D.* The growth of ellipsoidal crystals in supercooled and supersaturated liquids // *The European Physical Journal Special Topics*. –2023. –V. 232. – P. 1189-1198.
59. *Alexandrova I., Ivanov A., Malygin A., Alexandrov D., Nikishina M.* Growth of spherical and ellipsoidal crystals in a metastable liquid // *The European Physical Journal Special Topics*. –2022. – V. 231. – P. 1089-1100.
60. *Vivarès D. , Kaler E., Lenhoff A.* Quantitative imaging by confocal scanning fluorescence microscopy of protein crystallization via liquid-liquid phase separation // *Acta crystallographica D*. –2005. – V. 61. – P. 819-825.
61. *Alexandrov D. V., Zubarev A.Y.* Heterogeneous materials: Metastable and non-ergodic internal structures(Review) // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180353.
62. *Kurz W., Fisher D.J., Trivedi R.* Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: dendrites and cells from 1700 to 2000(Review) // *International Materials Reviews*. – 2019. – V. 64. – №. 6. – P. 311-354.
63. *Karthika S., Radhakrishnan T.K., Kalaichelvi P.* A review of classical and nonclassical nucleation theories // *Crystal Growth & Design*. –2014. – V. 16. –P. 6663–6681. *Cryst. Growth Des.* 16 (2014), 6663.
64. *Protsenko K.R. , Baidakov V.G.* Classical nucleation theory and molecular dynamics simulation: Cavitation // *Physics of Fluids*. –2023. – V. 35. –P. 014111.

65. *Alexandrov D. V., Toropova L.V.* The role of incoming flow on crystallization of undercooled liquids with a two-phase layer // *Scientific Reports*. –2022. – V. 12. –P 17857.
66. *Alexandrov D. V.* Nucleation and crystal growth kinetics during solidification: The role of crystallite withdrawal rate and external heat and mass sources // *Chemical Engineering Science*. – 2014. –V. 117. –P. 156-160. D.V. Alexandrov, *Chem. Eng. Sci.* 117 (2014) 156.
67. *Alexandrov D. V., Alexandrova I. V.* On the theory of the unsteady-state growth of spherical crystals in metastable liquids // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180353. *Phil. Trans. R. Soc. A* 377 (2019) 20180209.
68. *Avdonin N.A.* *Mathematical Description of Crystallization Processes*. Latvia: Zinatne Publishing House, 1980.
69. *Makoveeva E.V., Alexandrov D. V., Ivanov A.A., Alexandrova I. V.* Desupersaturation dynamics in solutions with applications to bovine and porcine insulin crystallization // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* . –2023. –V. 56. –P. 455702.
70. *Thieme K., Rüssel C.* Nucleation and growth kinetics and phase analysis in zirconia-containing lithium disilicate glass // *Journal of Materials Science*. –2015. –V. 50. –P. 1488-1499.
71. *Иванцов Г.И.* О росте сферического и иглообразного кристаллов бинарного сплава // *Доклады Академии наук СССР*. – 1952. – Т. 83. –№ 4. – С. 574-576.
72. *Иванцов Г.И.* Температурное поле вокруг шарообразного цилиндрического и иглообразного кристалла, растущего в переохлажденном расплаве // *Доклады Академии наук СССР*. – 1947. — Т. LVIII, — № 4. — С. 567—569.
73. *Demange G., Zapolsky H., Patte R., Brunel M.* Growth kinetics and morphology of snowflakes in supersaturated atmosphere using a three-dimensional phase-field model // *Physical Review E*. – 2017. – V. 96. – P. 022803.
74. *Demange G., Zapolsky H., Patte R., Brunel M.* A phase field model for snow crystal growth in three dimensions // *npj Computational Materials*. – 2017. – V. 3. – №. 15.

75. *Teraoka Y., Saito A., Okawa S.* Ice crystal growth in supercooled solution Formation de cristaux de glace dans une solution surrefroidie //International Journal of Refrigeration. – 2002. – V. 25. – №. 2. – P. 218-225.
76. *Yoshizaki I., Ishikawa T., Adachi S., Yokoyama E. and Furukawa Y.* Precise Measurements of Dendrite Growth of Ice Crystals in Microgravity //Microgravity Science and Technology. – 2012. – V. 24. – P. 245–253.
77. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Selected mode of dendritic growth with n-fold symmetry in the presence of a forced flow //Europhysics Letters. – 2017. – V. 119. – P. 16001.
78. *Rosbottom I, Roberts K.* Crystal Growth and Morphology of Molecular Crystals // Engineering Crystallography: From Molecule to Crystal to Functional Form. – 2017. – P. 109-131.
79. *Langer J. S.* Existence of needle crystals in local models of solidification //Physical Review A. – 1986. – V. 33. – P. 435-441.
80. *Ландау Л. Д.* О равновесной форме кристаллов // Собрание трудов. – 1969. – Т. 2. – P. 119–125.
81. *Aysal N. et al* Crystallization Kinetics: Relationship between Crystal Morphology and the Cooling Rate—Applications for Different Geological Materials //Crystals. – 2023. – V. 13(7). – P. 1130.
82. *Shokeen N., Mukhopadhyay A.* Rotational and translational diffusion of colloidal ellipsoids in bulk and at surfaces // Colloid and Polymer Science. – 2021. – V. 299. – P. 1595–1603.
83. *Lofgren G.* Physics of Magmatic Processes. – New Jersey: Princeton University Press, 1980.
84. *Alexandrov D. V., Alexandrova I. V.* From nucleation and coarsening to coalescence in metastable liquids //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2020. – V. 378. – №. 2171. – P. 20190247.
85. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Nucleation and growth dynamics of ellipsoidal crystals in metastable liquids //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200306.

86. *Alexandrova I. V., Alexandrov D. V.* Dynamics of particulate assemblages in metastable liquids: a test of theory with nucleation and growth kinetics //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2020. – V. 378. – №. 2171. – P. 20190245.
87. *Федорюк М. В.* Метод перевала. – Москва: Наука, 1977.
88. *Alexandrov D. V.* Nonlinear dynamics of polydisperse assemblages of particles evolving in metastable media //The European Physical Journal Special Topics. – 2020. – V. 229. – №. 2. – P. 383-404.
89. *Korn G., Korn T.* Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
90. *Galenko P.K., Reuther K., Kazak O.V., Alexandrov D.V., Rettenmayr M.* Effect of convective transport on dendritic crystal growth from pure and alloy melts //Applied Physics Letters. – 2017. – V. 111. – P. 031602.
91. *Alexandrov D. V.* Nucleation and crystal growth in binary systems //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2014. – V. 47. – №. 12. – P. 125102.
92. *Nikishina M., Alexandrov D.* Mathematical modeling of the growth of ellipsoidal crystals in metastable melts and solutions // Mathematical Methods in the Applied Sciences. –2021. – V. 44. –P. 12252–12259.
93. *Makoveeva E. V., Alexandrov D. V.* An analytical solution to the nonlinear evolutionary equations for nucleation and growth of particles //Philosophical Magazine Letters. – 2018. – V. 98. – №. 5. – P. 199-208.
94. *Alyabéva A., Buyevich Yu., Mansurov V.* Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation // Journal of Physics II France. –1994. – V. 4. –P. 951–957.
95. *Alexandrov D. V.* Kinetics of particle coarsening with allowance for Ostwald ripening and coagulation //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – V. 28. – №. 3. – P. 035102.
96. *Alexandrova I. V., Alexandrov D. V., Makoveeva E. V.* Ostwald ripening in the presence of simultaneous occurrence of various mass transfer mechanisms:

- an extension of the Lifshitz–Slyozov theory // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200308.
97. *Makoveeva E. V., Alexandrov D. V.* An analytical solution to the nonlinear evolutionary equations for nucleation and growth of particles // *Philosophical Magazine Letters*. – 2018. – V. 98. – P.199–208.
98. *Nikishina M., Alexandrov D.* The rate of volume change of elliptical particle in a metastable liquid // *AIP Conference Proceedings*. –2020. –V. 2216. – P. 030005.
99. *Alexandrov D. V.* On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // *Physics Letters A*. – 2014. – V. 378. – №. 21. – P. 1501-1504.
100. *Buyevich Yu. A., Alexandrov D. V., Mansurov V. V.* *Macrokinetics of Crystallization*. – New York : Begell House, 2001.
101. *Alexandrov D. V., Nizovtseva I. G.* Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2014. – T. 470. – №. 2162. – C. 20130647.
102. *Alexandrov D. V., Alexandrova I. V.* On the theory of the unsteady-state growth of spherical crystals in metastable liquids // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180209.
103. *Alexandrov D.V., Alexandrova I.V., Ivanov A.A., Malygin A.P., Starodumov I.O., Toropova L.V.* On the theory of the nonstationary spherical crystal growth in supercooled melts and supersaturated solutions // *Russian Metallurgy (Metally)*. –2019. –V. 2019. –P. 787–794.
104. *Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V.* On the theory of nucleation and nonstationary evolution of a polydisperse ensemble of crystals // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. –2019. –V. 128. – P. 46–53.
105. *Kim Y.W., Barlow D.A., Caraballo K.G., Baird J.K.* Kinetics of supersaturation decay in the crystallization of lysozyme // *Molecular Physics*. –2003. – V. 101. – P. 2677–2686.

106. *Nakamura S., Suzuno R.* Crystallization of concanavalins A and B and canavalin from Japanese jack beans // Archives of Biochemistry and Biophysics. –1965. – V. 111. – P. 499–505.
107. *Caraballo K.G., Baird J.K., Ng J.D.* Comparison of the crystallization kinetics of canavalin and lysozyme //Crystal Growth & Design. –2006. –V. 6. – P. 874–880.
108. *Alexandrov D. V.* On the theory of Ostwald ripening in the presence of different mass transfer mechanisms //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2016. – V. 91. – P. 48-54.
109. *Alexandrov D. V.* Relaxation dynamics of the phase transformation process at its ripening stage //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2015. – V. 48. – №. 24. – P. 245101.
110. *Alexandrov D. V., Ivanov A. A., Alexandrova I. V.* The influence of Brownian coagulation on the particle-size distribution function in supercooled melts and supersaturated solutions //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2018. – V. 52. – №. 1. – P. 015101.

Приложение А

Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2021662439

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021662439

FindDistribution

Правообладатель: **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (RU)**

Авторы: **Александров Дмитрий Валерьевич (RU), Никишина Маргарита Александровна (RU)**

Заявка № **2021661069**Дата поступления **15 июля 2021 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **28 июля 2021 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Приложение Б

Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2023688885

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023688885

EllipsoidalParticleGrowthRate

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (RU)*

Авторы: *Никишина Маргарита Александровна (RU), Александров Дмитрий Валерьевич (RU)*



Заявка № 2023686802

Дата поступления 07 декабря 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 25 декабря 2023 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe2853164ba196f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.08.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

Приложение В

Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2022617722

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022617722

CrystallizationEllipsoidalParticles

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (RU)*

Авторы: *Никишина Маргарита Александровна (RU), Александров Дмитрий Валерьевич (RU)*



Заявка № 2022616752

Дата поступления 19 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 25 апреля 2022 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b080077e14e40f0a94e0bd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

Приложение Г

Свидетельство о регистрации программы ЭВМ №2023661839

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023661839

BinaryMeltsCrystallization

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (RU)*

Авторы: *Никишина Маргарита Александровна (RU), Александров Дмитрий Валерьевич (RU)*



Заявка № 2023660464

Дата поступления 24 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 июня 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 429b6a0fe2853164ba196f83b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.06.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

Приложение Д**Публикации автора по теме диссертации**

1. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* The rate of volume change of elliptical particle in a metastable liquid // AIP Conference Proceedings. –2020. – V. 2216. – P. 030005.
2. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Kinetics of the intermediate stage of phase transition with elliptical crystals // The European Physical Journal Special Topics. –2020. – V. 229. – P. 2937–2949.
3. *Nikishina M. A.* Kinetics of desupercooling (desupersaturation) in liquids with allowance of the growth of elliptical crystals // AIP Conference Proceedings. –2020. – V. 2313. – P. 030024.
4. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Mathematical modeling of the growth of ellipsoidal crystals in metastable melts and solutions // Mathematical Methods in the Applied Sciences. – 2021. –V. 44. –P. 12252-12259.
5. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Mathematical modeling of the growth of an ellipsoidal particle in a supersaturated solution // AIP Conference Proceedings. –2021. – V. 2371. – P. 040006.
6. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Nucleation and growth dynamics of ellipsoidal crystals in metastable liquids //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200306.
7. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* A complete analytical solution to the integro-differential model describing the nucleation and evolution of ellipsoidal particles // Mathematical Methods in the Applied Sciences. – 2022. –V. 45. –P. 8032-8044.
8. *Alexandrova I., Ivanov A., Malygin A., Alexandrov D., Nikishina M.* Growth of spherical and ellipsoidal crystals in a metastable liquid // The European Physical Journal Special Topics. –2022. – V. 231. – P. 1089-1100.
9. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Evolution of polydisperse ensemble of ellipsoidal crystals in supersaturated solution in comparison with spherical crystals // AIP Conference Proceedings. –2022. – V. 2466. – P. 030036.

10. *Nikishina M. A., Alexandrov D. V.* Nucleation and growth of ellipsoidal crystals in a supercooled binary melt // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. –2022. –V. 55. –P. 255701

11. *Nikishina M., Alexandrov D.* The growth of ellipsoidal crystals in supercooled and supersaturated liquids // *The European Physical Journal Special Topics*. –2023. –V. 232. – P. 1189-1198.

12. *Nikishina M. A., Makoveeva E. V., Alexandrova I. V., Malygin A. P., Alexandrov D. V.* Towards nucleation and evolution of ellipsoidal particles in metastable liquids // *AIP Conference Proceedings*. –2023. – V. 2803. – P. 040010.

13. *Alexandrov D. V., Nikishina M. A., Makoveeva E. V., Alexandrova I. V., Toropova L. V.* The evolution of a polydisperse ensemble of ellipsoidal particles in the form of prolate and oblate ellipsoids of revolution // *Results in Physics*. – 2024. –V. 58. –P. 107494.